

in der That, wenn eine Ursache zu Veränderungen innerhalb der Moleküle, die sich in einem Gebiete so kräftig zeigt, nicht auch in anderen von Bedeutung wäre. Vielmehr dürfte es wahrscheinlich sein, dass sie in mehreren Fällen eine nicht unbeträchtliche, bisher aber übersehene Rolle spielt<sup>1)</sup>.

**62. Oskar Widman: Ueber Orthoderivate der Cumenylacrylsäure und daraus erhaltene Chinolinderivate.**

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Augustheft dieser Berichte für 1884 (XVII, 2015) theilten Einhorn und Hess unter Anderem einige Beobachtungen über die Darstellung und Nitrirung der Cumenylacrylsäure mit. Ich hatte schon damals diese Säure zum Geegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht und gab in einer vorläufigen Mittheilung (XVII, 2282) die Schmelzpunkte der von mir schon dargestellten Verbindungen an. Jetzt endlich bin ich im Stande, über diese Untersuchung ausführlicher zu berichten.

Darstellung der Cumenylacrylsäure,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ .

Betreffs der Darstellung und Eigenschaften dieser Säure kann ich die Angaben der Herren Einhorn und Hess völlig bestätigen und auf ihre Mittheilung hinweisen. Ich bemerke nur, dass ich gewöhnlich 1 Theil wasserfreies Natriumacetat und  $1\frac{1}{2}$  Theile Essigsäureanhydrid auf jedes Theil Cuminol angewandt, nur aber 8 — 12 Stunden lang

<sup>1)</sup> Zur Bestätigung davon kann ich nicht unterlassen, hier an eine Beobachtung zu erinnern, welche ich schon im Jahre 1877 gemacht und 5 Jahre später bei genauerer Prüfung bestätigt gefunden habe (diese Berichte XV, 2160), nämlich dass  $\alpha$ -Dichlornaphtalin beim Einwirken von freiem Chlor in  $\beta$ -Dichlornaphtalintetrachlorid,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$ , umgewandelt wird. Der Umstand, dass Chloratome zu dem einen Benzolkern des Naphtalinmoleküls addirt werden, bewirkt somit eine Umlagerung der substituierenden Chloratome in dem anderen, ohne dass diese letzteren oder sogar der ganze andere Benzolkern übrigens in irgend einer Weise an der Reaction Theil nimmt. Dieser Vorgang ist mit grösster Wahrscheinlichkeit auf dieselbe Ursache, welche den oben besprochenen Umlagerungen der Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen zu Grunde liegt, zurückzuführen.

erhitzt und dabei ein wenig bessere Ausbeute erhalten habe, als wenn ich das von den genannten Chemikern angegebene Verfahren befolgte. Zur Reinigung der rohen Säure habe ich sie aus Benzol umkrystallisirt, welches sich als Lösungsmittel zweckmässiger als Alkohol bewährt hat. Die Säure löst sich in warmem Benzol sehr leicht, ist aber in kaltem schwerlöslicher als in kaltem Alkohol. Sie krystallisirt aus Benzol in langen, prismatischen Krystallen mit schief abgeschnittenen Enden.

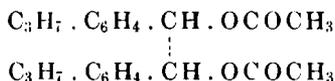
Bei der Darstellung der Cumenylacrylsäure bleibt stets ein Oel übrig, das sich nicht in der Kalilauge löst. Es riecht nach Cuminal und besteht auch zum Theil daraus. Bleibt es indessen stehen, so scheidet sich allmählich darin eine beträchtliche Menge Krystalle ab, so dass die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Werden die Krystalle durch Absaugen auf dem Saugfilter und starkes Auspressen von dem Oele grösstentheils befreit, so können sie nachher aus Alkohol umkrystallisirt und dadurch leicht rein erhalten werden.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen, durchsichtigen, langen, spröden Prismen, die einmal im Rohr geschmolzen und dann wieder erstarrt bei  $145-146^{\circ}$  constant schmelzen. Der Körper ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich. In Wasser und Kalilauge löst er sich nicht.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_{24}H_{30}O_4$ .

	Gefunden	Berechnet
$C_{24}$	74.86	75.39 pCt.
$H_{30}$	7.91	7.86 „
$O_4$	—	16.75 „
		100.00 pCt.

Sowohl die Zusammensetzung als die Eigenschaften des Körpers deuten darauf hin, dass hier ein Diacetylhydrocuminoïn:



vorliegt. A. Raab<sup>1)</sup> erhielt nämlich durch Erhitzen des Hydrocuminoïns mit Chloracetyl eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, die aus Alkohol in kleinen, bei  $143-144^{\circ}C.$  schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Um die Identität sicher festzustellen, wurde der Körper kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht und dann die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Schon bei der ersten Krystallisation schied sich der gebildete Körper in kleinen, weissen, bei  $135^{\circ}C.$

<sup>1)</sup> Diese Berichte X. 54.

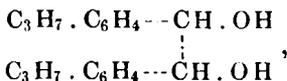
schmelzenden Nadeln ab, die bei Umkrystallisation constanten Schmelzpunkt zeigten. Der Körper war in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nicht löslich. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C <sub>20</sub>	80.01	80.54 pCt.
H <sub>26</sub>	8.90	8.72 »
O <sub>2</sub>	—	10.74 »
		100.00 pCt.

Die Verbindung ist offenbar nach der Gleichung:

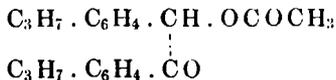


entstanden. Durch Abspalten von zwei Acetylgruppen hat sich ein Hydrocuminol,

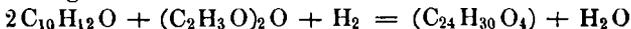


gebildet. Die Eigenschaften stimmen auch mit denjenigen des nach anderen Methoden dargestellten Hydrocuminols völlig überein. Diese Verbindung wurde nämlich früher von Claus<sup>1)</sup> durch Behandeln von Cuminol mit Natriumamalgam, von Raab<sup>2)</sup> durch Behandeln von Cuminol mit Zink und alkoholischer Salzsäure und von Böslers<sup>3)</sup> durch Reduction des Cuminols mit Natriumamalgam erhalten.

Die Bildung von Diacetylhydrocuminol beim Erhitzen des Cuminols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ist sehr auffallend. Da, wie Böslers (l. c.) und ich<sup>4)</sup> gezeigt haben, sich das Cuminol beim Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung zu Cuminol leicht condensirt, würde es freilich nicht befremden, wenn es sich zeigte, dass auch z. B. das Natriumacetat ein ähnliches Vermögen besäße, das Cuminol zu Cuminol zu condensiren. In solchem Falle sollte sich indessen das von mir dargestellte, bei 75° C. schmelzende Acetocuminol:



nicht aber ein Derivat von Hydrocuminol gebildet haben. Wie aus der Gleichung:



erhellt, muss in der That ausser dem Condensationsvorgange ein Reductionsprocess eingetreten sein. Was hier reducirend eingewirkt hat, ist schwer zu entscheiden. Möglicherweise könnte es das Cuminol sein,

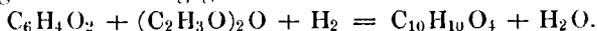
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 92.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 54.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 324.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 609.

es ist dies aber nicht wahrscheinlich, weil ein Vorhandensein von Cuminsäure in dem Reactionsproducte sich nie hat bemerken lassen. Die Reaction steht übrigens nicht ganz allein. Sie erinnert vielmehr an die von Sarauw<sup>1)</sup> aufgefundene Bildungsweise für Diacetylhydrochinon. Diese Verbindung wird nämlich beim Kochen von einem Theile Chinon mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder sogar beim Erhitzen des Chinons mit blossem Essigsäureanhydrid auf 260° C. nach folgender Gleichung gebildet:



Cumenylacrylsäuredibromid,  
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdots \text{CHBr} \cdot \text{COOH}.$

Aus der Cumenylacrylsäure durch Einwirkung von Bromdämpfen bereitet stellt das Bromid eine bei 190° C. schmelzende Substanz dar, die selbst in kochendem Benzol schwer löslich ist und sich daraus in kleinen, weissen Ballen abscheidet.

	Gefunden	Berechnet
C <sub>12</sub>	41.13	41.14 pCt.
H <sub>14</sub>	4.43	4.00 >
Br <sub>2</sub>	45.89	45.72 >
O <sub>2</sub>	—	9.14 >
		100.00 pCt.

Nitrirung der Cumenylacrylsäure.

Wenn man die ganz reine Cumenylacrylsäure in rauchende Salpetersäure einträgt, werden nicht weniger als 3 verschiedene Nitrokörper gebildet: Paranitrozimmtsäure, Orthonitrocumenylacrylsäure (Orthonitroparaisopropylzimmtsäure) und eine Säure, welche ich in meiner oben citirten, vorläufigen Mittheilung als Cumenylnitroacrylsäure bezeichnet habe, die aber, wie ich in einer folgenden Mittheilung darthun will, in der That eine Orthonitroparapropylzimmtsäure ist.

Was nun das Nitrirungsverfahren betrifft, so glaubte ich zuerst gefunden zu haben, dass die Paranitrozimmtsäure sich in geringerer Menge bildet, je schwächere und weniger rothe Salpetersäure man anwendet. Von der Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht wird die Cumenylacrylsäure nicht nitriert, von solcher von 1.45 ebenfalls nicht oder sehr langsam. Ich nitrierte mit der zehnfachen Menge abgerauchter Säure von 1.48 specifischem Gewicht bei einer 10° C. nicht überschreitenden Temperatur. Nachdem ich die Mittheilung von Einhorn und Hess gelesen, habe ich eine grössere Menge Cumenylacrylsäure nach ihrer Vorschrift, d. h. mit dem 20fachen Gewichte rauchender Salpetersäure

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 128.

(1.53 spec. Gewicht) nitriert und dabei gefunden, dass der Unterschied in der Ausbeute an Orthosäuren zwar nicht beträchtlich ist, dass aber dieses Verfahren bequemer ist und ein Product giebt, aus welchem man leichter und sicherer die normale Orthonitropropylzimmtsäure rein bekommt.

Zum Trennen der in dem Gemenge vorhandenen, verschiedenen Säuren eignet sich als Lösungsmittel Benzol besser als der von Einhorn und Hess angewandte Alkohol. Auch beim Sieden ist die Paranitrozimmtsäure in Benzol fast ganz unlöslich. Kocht man deshalb damit das gut getrocknete Nitrierungsproduct wiederholt aus und filtrirt die Lösung noch warm von dem Ungelösten ab, so kann die Parasäure auf diese Weise ganz entfernt werden. Beim Erkalten der ziemlich concentrirten Benzollösung krystallisirt die Hauptmenge der Orthonitrocumenylacrylsäure aus und lässt sich leicht durch Umkrystallisation reinigen. In den Mutterlaugen befindet sich die dritte Säure. In der Regel habe ich 12 — 15 pCt. vom Gewicht der angewandten Cumenylacrylsäure an Paranitrozimmtsäure und etwa 3 pCt. an Orthonitropropylzimmtsäure erhalten.

#### Paranitrozimmtsäure.

Als Beweise für die Identität der fraglichen Säure mit der aus Zimmtsäure dargestellten Paranitrosäure will ich ausser den von Einhorn und Hess gegebenen nur meine Analysen der Säure selbst und die daraus dargestellten Aethyl- und Methyläther anführen. Meine mit der aus Aceton umkrystallisirten Substanz angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen:

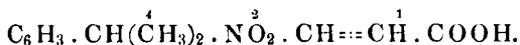
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C <sub>9</sub>	55.47	56.41	—	55.96 pCt.
H <sub>7</sub>	3.98	—	—	3.63 >
N	—	—	7.42	7.25 >
O <sub>4</sub>	—	—	—	33.16 >
				100.00 pCt.

Der Aethyläther schmolz bei 137 — 138° und zeigte auch im Uebrigen alle Eigenschaften, welche von Beilstein und Kuhlberg und Tiemann und Oppermann für Paranitrozimmtsäureäthyläther angegeben sind.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C <sub>11</sub>	59.21	—	59.73 pCt.
H <sub>11</sub>	5.09	—	4.98 >
N	—	6.73	6.33 >
O <sub>4</sub>	—	—	28.96 >
			100.00 pCt.

Der Methyläther zeigte auch den von E. Kopp angegebenen Schmelzpunkt von 161°.

## Orthonitrocumenylacrylsäure,



Was die Eigenschaften dieser Säure anlangt, so kann ich die Angaben von Einhorn und Hess völlig bestätigen und weise deshalb auf ihre Mittheilung hin:

	Gefunden	Berechnet
C	61.15	61.28 pCt.
H	5.85	5.53 »
N	6.11	5.96 »

Das Dibromid,  $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}\overset{3}{\text{O}}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ , krystall-

sirt aus Benzol in farblosen, ausgezeichnet ausgebildeten, rhomboidalen Tafeln, welche, wenn die Krystalle grösser werden, in mit den Kanten parallel gestreifte, monoklinische Pyramiden übergehen. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei  $171^0$  und ist in siedendem Benzol sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	36.62	36.46 pCt.
H	3.64	3.29 »
N	40.32	40.51 »

Das Bromid löst sich leicht in sehr verdünnter Natronlauge. Wird eine solche Lösung mit starker Natronlauge in ziemlich grossem Ueberschuss versetzt, so krystallisirt plötzlich das Natriumsalz als ein dicker Brei von weissen, schimmernden, kleinen Nadeln aus. In verdünnterer Lösung scheidet sich das Salz nach einigen Stunden in breiten, platten Prismen aus.

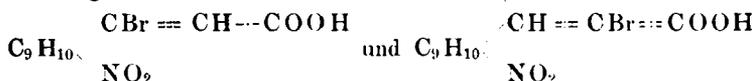
Versuche Orthonitrocumenylpropionsäure darzustellen. Baeyer<sup>1)</sup> hat die Orthonitrophenylpropionsäure auf die Weise hergestellt, dass Nitrozimmtsäuredibromid in einem kaustischen Alkali gelöst und die Lösung stehen gelassen oder gelinde erwärmt wurde, bis sie sich gelb gefärbt hatte, worauf die Propionsäure beim Zusatze von Salzsäure in fast farblosen, bei  $15.6^0$  C. schmelzenden Krystallen ausfiel. Zur Darstellung der entsprechenden Cumenylverbindung habe ich die Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge 24 Stunden stehen lassen, nach deren Verlauf sie sich gelb gefärbt hatte. Beim Zusatze von Salzsäure fiel ein fast farbloses Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdampfen des Aethers schied sich das Oel wieder aus. Es wurde im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann analysirt. In feste Form

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2258.

kann das Oel nur mit grösster Schwierigkeit gebracht werden. Nach einer Woche oder mehr fing sie an zu erstarren und bildete dann eine gelbweisse, feste Masse, die unscharf bei 70—75° schmolz.

	Gefunden	Berechnet für		
		C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NBrO <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NBr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	45.35	61.80	45.86	36.46 pCt.
H	4.54	4.72	3.82	3.29 „

Diese Werthe lassen hinlänglich genau erkennen, dass nur ein Molekül Bromwasserstoff aus dem Dibromid abgespaltet worden ist, und dass sich somit Orthonitrocumenylbromacrylsäure gebildet hat. Da der Kohlenstoffgehalt so nahe mit dem berechneten übereinstimmt, können wohl nicht nennenswerthe Mengen Dibromid oder Propiolsäure darin vorhanden sein. Der dessen ungeachtet sehr unscharfe Schmelzpunkt scheint deshalb anzudeuten, dass gleichzeitig die beiden isomeren Verbindungen:



entstanden sind. So bekam auch Glaser beim Zersetzen des Zimmtsäuredibromids mit alkoholischer Kalilauge ein Gemenge von den beiden Bromzimmtsäuren.

Lässt man die alkalische Lösung des Bromids länger, selbst mehrere Monate stehen, so erhält man dasselbe Resultat: beim Ansäuern wird ein ähnliches, bromhaltiges Oel ausgeschieden. Beim Erwärmen einer frisch bereiteten alkalischen Lösung des Bromids nimmt sie binnen einiger Minuten eine gelbe Farbe an, dann wird sie aber bald von einem ausfallenden, gelblich gefärbten, aromatisch riechenden Oele getrübt und allmählich zufolge Zersetzens braun gefärbt. Die Versuche, eine Orthonitrocumenylpropiolsäure zu isoliren, sind deshalb erfolglos geblieben. In jedem Falle haben sie ergeben, dass das Orthonitrocumenylacrylsäuredibromid viel schwieriger als das entsprechende Zimmtsäurederivat zwei Moleküle Bromwasserstoff abgibt.

#### Cumindigo (Diisopropylindigo).

Diesen Farbstoff habe ich nach der bekannten Methode Baeyer's zur Darstellung des Indigos aus dem oben beschriebenen Dibromid erhalten. Da indessen reine Orthonitrocumenylpropiolsäure nicht hergestellt werden konnte, stiess auch die Cumindigosynthese auf Schwierigkeiten. In kleineren Mengen lässt sich jedoch der Farbstoff auf folgende Weise erzeugen. Das Dibromid wird in mässig verdünnter Natron- oder Kalilauge gelöst, die Lösung sehr langsam zum Kochen erwärmt und sodann höchstens eine Minute gekocht. Nun

setzt man schleunig einige Körner Trauben- oder Milchzucker hinzu und schüttelt die Flüssigkeit um. Bei gut geleiteter Operation färbt sich die Lösung gleich schön blau und trübt sich darauf durch Abscheidung von einem blauen, in reflectirtem Lichte kupferrothen Pulver. Die grösste Schwierigkeit liegt in der Wahl von dem Concentrationsgrade der Lauge. Ist zu viel oder zu wenig Alkali zugegen, so wird die Lösung beim Kochen sehr schnell von sich abscheidendem Oele getrübt und beim nachherigen Zusatze von Zucker wird kein Cuminidigo gebildet. In vielen Versuchen misslang deshalb die Reaction, besonders wenn etwas grössere Quantitäten in Arbeit genommen wurden.

Einhorn und Hess haben dieselbe Verbindung durch Condensation des Orthonitrocuminaldehyds mit Aceton und Natronlauge nach der von Baeyer und Drewsen entdeckten Methode erhalten. Nach ihrem Verfahren scheint die Ausbeute viel besser auszufallen. Die von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften des Farbstoffs stimmen ganz mit den von mir beobachteten überein.

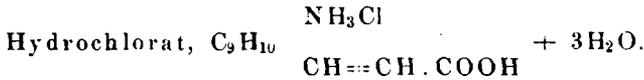
Orthoamidocumenylacrylsäure,



Ein Theil Orthonitrocumenylacrylsäure wird in verdünntem, überschüssigem Ammoniak gelöst und eine Lösung von 7.5 Theilen krystallisirten Ferrosulfats unter öfterem Umschütteln nach und nach hinzugefügt. Nachdem alles zugesetzt ist, erwärmt man im Wasserbade einige Zeit und filtrirt dann den Eisenniederschlag ab. Das Filtrat, welches schwach gelb mit einer schönen, grünblauen Fluorescenz gefärbt ist, wird mit Essigsäure angesäuert, die einen gelben, zunächst schleimigen, bald aber krystallinisch werdenden Niederschlag bewirkt. Nach dem Trocknen stellt dieser einen schönen, gelben, seidenglänzenden Körper dar. Durch Krystallisation aus Alkohol wird die Verbindung leicht ganz rein erhalten und zwar in prachtvollen, centimeterlangen, stark glänzenden, gelben, platten Prismen, die bei 165° C. unter Gasentwicklung schmelzen. Beim Aufbewahren an der Luft wird der Körper nicht verändert; überhaupt habe ich keine Neigung zum Verharzen beobachtet.

	Gefunden	Berechnet
C <sub>12</sub>	70.25	70.24 pCt.
H <sub>15</sub>	7.73	7.32 »
N	6.98	6.83 »
O <sub>2</sub>	—	15.61 »
		<hr/> 100.00 pCt.

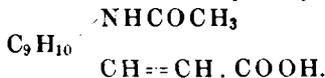
Mit starken Mineralsäuren verbindet sich der Körper zu Salzen, die jedoch nicht längeres Erhitzen in wässriger Lösung ertragen, sondern dabei in einen mit dem Carbostyryl homologen Körper — Isopropylcarbostyryl oder, wie ich ihn der Kürze wegen nenne, Cumostyryl — übergehen.



Wenn die freie, gelbglänzende Orthoamidocumenylacrylsäure mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure übergossen wird, geht die Farbe plötzlich in weiss über, ohne dass die Krystalle gelöst werden. Wird das Gemisch zum Kochen erhitzt, so geht alles in die gelbliche Lösung und beim Erkalten setzen sich zunächst lange, farblose, äusserst feine Nadeln ab, schliesslich aber erstarrt die ganze Masse zu einem rein weissen Körper. Das Salz ist sowohl in siedendem, als besonders in kaltem Wasser schwer löslich. Ausgepresst verliert es im Vacuum über Schwefelsäure eines von den drei Molekülen Wasser, welche es enthält. Schon bei 60° C. beginnt es Chlorwasserstoff zu verlieren, was sich durch Gelbfärbung erkennen lässt. Der ganze Krystallwassergehalt konnte deshalb nicht direct bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}NClO_2 + 3H_2O$
Cl	12.08	12.01 pCt.
1 Mol. $H_2O$	5.97	6.09 •

Orthoacetamidocumenylacrylsäure.

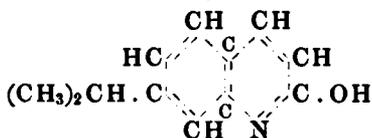


Wenn die Orthoamidocumenylacrylsäure mit ihrem halben Gewichte Essigsäureanhydrid genau verrieben wird, tritt von selbst eine Reaction unter starker Wärmeentwicklung ein und das Gemisch erstarrt zu einer gelblichen, festen Masse. Diese wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung in ausserordentlich feinen, weissen Nadeln, die sich nach und nach verfilzen, so dass die ganze Lösung schliesslich erstarrt. Der Körper schmilzt unter Gasentwicklung bei 220° C. und löst sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem aber sehr schwer.

	Gefunden	Berechnet
C	68.03	68.02 pCt.
H	7.25	6.88 •

## Cumostyryl,

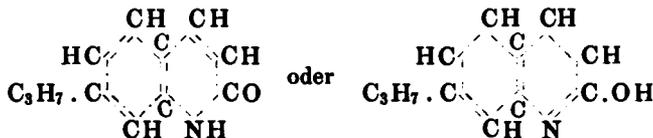


Das ausgepresste Hydrochlorat der Orthoamidocumenylacrylsäure wird in viel mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salzsäure versetztem Wasser gelöst und die Lösung während 4—5 Stunden bei schwachem Kochen gehalten. Nach und nach setzen sich schon in der Wärme weisse, glänzende, platte Nadeln oder Blätter ab, deren Menge sich beim Erkalten vergrössert. Die so erhaltene Verbindung ist schon nahezu ganz rein. Beim Krystallisiren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt um einen Grad. Die Reaction vollzieht sich ganz glatt.

Das Cumostyryl krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in feinen, langen, glänzenden Nadeln, die bei 168—169° C. schmelzen. Es ist in kochendem Alkohol sehr leicht, in kochendem Wasser schwer löslich. Selbst in kochender Salzsäure ist es unlöslich, wird aber in Alkalien bei gelinder Erwärmung aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung zieht Aether freies Cumostyryl aus, und Kohlensäure schlägt es nieder.

	Gefunden	Berechnet
C <sub>12</sub>	76.62	77.00 pCt.
H <sub>13</sub>	(7.73)	6.95 >
N	7.95	7.49 >
O	—	8.56 >
		100.00 pCt.

Was die Constitution der Verbindung anlangt, so ist es a priori nicht klar, ob hier ein Lactam oder ein Lactim der Amidocumenylacrylsäure vorliegt:

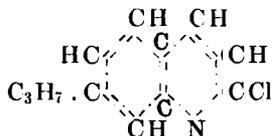


Friedländer und Weinberg <sup>1)</sup> haben indessen durch ihre Untersuchungen dargelegt, dass das mit dem Cumostyryl ganz analoge Carbostyryl ein Lactim der Orthoamidozimmtsäure, d. h. ein Oxychinolin ist, während hingegen das Hydrocarbostyryl ein Lactam der Orthoamidohydrozimmtsäure ist. Es liegt deshalb nahe anzunehmen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 321, 1421, 2103.

dass auch Cumostyryl eine Lactimbindung enthält und somit als ein Oxy cumochinolin (Isopropyloxychinolin) aufzufassen ist. Dies wird auch durch die chemischen Eigenschaften des Körpers bestätigt. Vergleicht man nämlich auf der einen Seite das chemische Verhalten des Carbostyryls (= eines Lactims) mit dem des Hydrocarbostyryls (= eines Lactams) auf der anderen, so findet man unter Anderem, dass jenes in Alkalien löslich, dieses unlöslich ist und dass jenes beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid leicht in ein Monochlorchinolin, dieses aber in ein Dichlorchinolin übergeht. Nun ist das Cumostyryl in Alkalien löslich und giebt, wie aus dem Folgenden hervorgeht, mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Monochlorcumochinolin. Diese Reactionen stimmen nur mit der Formel eines Lactims überein.

$\alpha$ -Chlorcumochinolin,



Das Cumostyryl wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid in zngeschmolzenem Rohr während 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde in Wasser eingegossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging langsam ein farbloses Oel über. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit Chlorcalcium entwässert, der Aether verdampft und das rückständige Oel im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Das Chlorcumochinolin stellt ein gelbliches, bei gewöhnlicher Temperatur schwach, beim Erhitzen mit Wasserdämpfen stark nach Rauch riechendes Oel dar, das schwerer als Wasser ist. Mit Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig. Das Oel ist in Wasser nahezu unlöslich, dagegen in Aether, Alkohol, Holzgeist, Benzol äusserst leicht löslich. Selbst in der Kältemischung erstarrt es nicht (das entsprechende Chlorchinolin schmilzt bei 37—38°). Der Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.20	17.27 pCt.

Die Verbindung ist eine schwache Base, die sich in starken Mineralsäuren löst. Aus den Lösungen wird sie durch Wasser wieder gefällt.

Chlorcumochinolinchloroplatinat,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NCl} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ .

Chlorcumochinolin wurde in Salzsäure gelöst und Platinchloridlösung nebst ein wenig rauchender Salzsäure zugefügt. Dabei entstand sofort ein klebriger Niederschlag, der sich beim Erhitzen zum Kochen löste und sich beim Erkalten der Lösung, doch jetzt als schöne, gelbe, wohl ausgebildete, monoklinische Prismen, wieder abschied. Das Salz schmilzt bei  $138^\circ\text{C}$ . Es ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.09	22.04 pCt.

Nach Friedländer und Ostermaier<sup>1)</sup> wird das  $\alpha$ -Chlorchinolin sehr leicht von alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge unter Bildung von Aethyl- oder Methylcarbostyryl angegriffen. Ein Versuch, in gleicher Weise das  $\alpha$ -Methoxycumochinolin durch kurzes Erhitzen des  $\alpha$ -Chlorcumochinolins mit methylalkoholischer Kalilauge darzustellen, ergab nur unverändertes Chlorcumochinolin. Ebenso erfolglos fiel ein anderer Versuch aus, das Methylcumostyryl nach einer anderen von Friedländer und Ostermaier<sup>2)</sup> für die Darstellung des Aethylcarbostyryls benutzten Methode zu erzeugen. Aequivalente Mengen Cumostyryl (1 g), Kaliumhydrat (0.3 g) und Jodmethyl (0.76 g) wurden in Methylalkohol gelöst und die Lösung am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Das Reactionsproduct bestand aus unverändertem Cumostyryl, einem in Salzsäure auch beim Erwärmen unlöslichen, klebrigen Oel und ein wenig in Salzsäure löslichem, gelbem Harz. Ein Methylcumostyryl konnte dagegen nicht wahrgenommen werden.

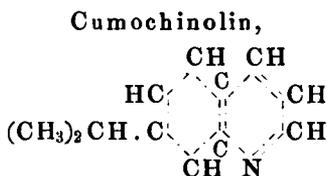
Um womöglich eine Chlorchinolinbenzcarbonsäure,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COOH}$ , zu bekommen, habe ich das Chlorcumochinolin mit einer für die Reaction:



berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt. Es zeigte sich dabei, dass das Oel sich nur mit grösster Schwierigkeit oxydiren lässt. Erst nach mehrtägigem Kochen hatte sich die Lösung entfärbt. Obwohl die Permanganatlösung nach und nach unter fleissigem Umschütteln zugesetzt wurde, ging die Oxydation jedoch gar nicht glatt vor sich: ein beträchtlicher Theil des Oels war ganz unangegriffen, indem andererseits der in die Lösung gegangene Theil einer weiteren Oxydation unterworfen worden war. Das Reactionsproduct zeigte zufolge dessen auch keine constanten Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 335.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1915.



Das Chlorcumochinolin wurde nach der von Baeyer<sup>1)</sup> zur Reduction des Dichlorchinolins gegebenen Vorschrift in Cumochinolin übergeführt. Die Chlorverbindung wurde mit dem 25fachen Gewicht Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas in der Kälte gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 220—240° C. erhitzt. Die so erhaltene braune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt, wobei ein schwarzes Oel abgeschieden wurde. Nach Uebersättigen mit Natronlauge wurde mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging ein rothes Oel über, und im Kolben blieb ein schwarzes Harz zurück. Zur Reinigung wurde das Oel mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat gekocht und noch einmal mit Dampf übergetrieben. Auch jetzt war das Oel jedoch gefärbt, wenn auch nicht so stark wie vorher. Es wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die ein Harz von einem starken, an Cymol erinnernden Geruche ungelöst liess. Die filtrirte, klare, farblose, schwach blaufluorescirende Lösung wurde dann concentrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt.

Das so erhaltene, ganz reine Cumochinolin stellt ein farbloses, stark riechendes Oel dar, welches etwas schwerer als Wasser ist. Sein Geruch erinnert an Chinolin, ist jedoch davon deutlich verschieden. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Da der Siedepunkt der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden konnte, habe ich dieses neue Chinolin durch die Schmelzpunkte folgender Verbindungen charakterisiren wollen. Die Verbindung ist eine ziemlich starke Base, die sich in sehr verdünnten Säuren äusserst leicht löst.

Das Cumochinolinhydrochlorat ist in salzsäurehaltigem Wasser äusserst leicht löslich und kann kaum zur Krystallisation gebracht werden.

Cumochinolinchloroplatinat,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wenn eine warme Lösung des Hydrochlorats in überschüssige Platinchloridlösung eingegossen wird, fällt gleich das Salz klebrig aus, wird aber bald krystallinisch. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem auch schwer löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln oder mikroskopischen, schief abgeschnittenen Prismen, die bei 219—220° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1321.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{14}NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	24.58	24.65 pCt.
H <sub>2</sub> O (bei 110°)	4.58	4.57 »

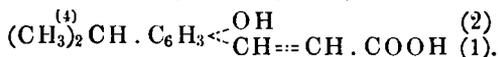
Sowohl Chinolin selbst als die meisten seiner Homologen geben ebenfalls Platinchloriddoppelsalze, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Cumochinolinpikrat. Wenn eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit einer ätherischen Lösung der freien Base gemischt wird, fällt die Verbindung als gelbe, feine Nadeln aus. Sie ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 205—206°.

Cumochinolinchromat. Wird die freie Base mit einer wässrigen Lösung von Chromsäure übergossen, so scheint bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattzufinden. Beim Erhitzen zum Kochen wird zwar alles gelöst, bei eintretender Abkühlung fällt aber ein Theil der Base als Oel wieder heraus. Bleibt dann die Lösung an der Luft stehen, so setzen sich bei freiwilligem Verdampfen tiefrothe, wohl ausgebildete, grosse, schiefwinklige Prismen ab, die bei etwa 92° schmelzen.

Das Jodmethylat des Cumochinolins scheidet sich allmählich als gelbe, feine Nadeln ab, wenn eine Lösung der freien Base in Aether mit Methyljodid versetzt und das Gemisch längere Zeit in Ruhe gelassen wird. Es schmilzt bei etwa 200°, wird jedoch schon vorher erweicht.

#### Orthooxycumenylacrylsäure,



Ein Theil reine Orthoamidocumenylacrylsäure wurde in mit einigen Tropfen Kalilauge versetztem Wasser gelöst, mit einer Lösung von einem halben Theil Kaliumnitrit gemischt und die Lösung eventuell filtrirt. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung zum Schlusse geführt worden war. Dabei schied sich bald ein krystallinischer Körper ab, der nach vollendeter Reaction abfiltrirt und durch Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Oxysäure krystallisirt dabei in farblosen, schiefen Tafeln, die bei 176° schmelzen und in Alkohol äusserst leicht löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
C <sub>12</sub>	70.02	69.90 pCt.
H <sub>14</sub>	7.08	6.80 »
O <sub>3</sub>	—	23.30 »
		100.00 pCt.