

63. Oskar Widman: Ueber die Oxydationsproducte der Orthonitrocumenylacrylsäure und daraus erhaltene Verbindungen.

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

Theils weil Orthoverbindungen der Cuminsäure früher nicht studirt worden sind, theils zum Vergleich mit den im nächsten Aufsätze zu besprechenden Verbindungen habe ich die Untersuchung unternommen, über welche ich im Folgenden Bericht erstatten möchte.

Orthonitrocuminsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOH}$.

Orthonitrocumenylacrylsäure wurde mit der etwa doppelten, berechneten Menge von einer Eisessiglösung der Chromsäure von bekanntem Gehalt gemischt und die Mischung zunächst ziemlich lange in einem Kolben gekocht und dann zur Trockne in offener Schale im Wasserbade abgedampft, bis sich kein Geruch von Essigsäure wahrnehmen liess. Darauf wurde der Rückstand in Kalilauge gelöst und zur Ausfällung des Chromoxydhydrats zum Kochen erhitzt. Die filtrirte Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert, wobei ein Oel ausfiel, das nur äusserst langsam, und zwar zu weissen, kleinen Prismen erstarrte. Die so dargestellte Verbindung ist schon nahezu ganz rein. Durch Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt gewöhnlich nur um 1 oder ein Paar Grade. In der Mutterlauge befindet sich noch ein nicht unbeträchtliches Quantum der Säure, welches durch Extrahiren mit Aether, jedoch in ziemlich unreinem Zustande, gewonnen werden kann.

Die Orthonitrocuminsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol ungemein leicht, in Ligroin aber schwer löslich. Als Lösungsmittel bei Krystallisirungen eignet sich nur Ligroin oder 50 procentige Essigsäure. Aus der letzteren krystallisirt die Verbindung in farblosen, schönen, glänzenden, schwach schiefen Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten, oder wie es scheint monoklinischen Prismen mit Planpaaren und Domen. Die Substanz schmilzt bei 99°.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	57.94	57.42 pCt.
H ₁₁	5.56	5.26 »
N	6.88	6.70 »
O ₄	—	30.62 »
		100.00 pCt.

Dieselbe Säure kann auch durch Oxydation der Orthonitrocumenylacrylsäure mit Chamäleonlösung in der Kälte hergestellt werden. Hierbei darf die Lösung jedoch nur schwach alkalisch sein, sonst bildet sich sogar in der Kälte die Orthonitrooxypropylbenzoësäure (siehe unten). Nach dieser Darstellungsmethode wird indessen die

Ausbeute beeinträchtigt durch Bildung des von Einhorn und Hess näher untersuchten Orthonitrocuminols¹⁾, das von Chamäleon in der Kälte nur träge oxydirt wird.

Orthoamidocuminsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die Orthonitrocuminsäure wurde in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniak und Ferrosulfat reducirt. Das Filtrat von dem Eisenniederschlag gab nach Concentriren beim Ansäuern mit Essigsäure eine fast farblose, krystallinische Fällung, welche rasch ausgepresst bei etwa 100°, nach Trocknen im Exsiccator aber scharf bei 114—115° schmolz. Die Verbindung krystallisirt in quadratischen Blättern oder länglichen Tafeln. Eine Verbrennung mit Bleichromat gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	66.90	67.04 pCt.
H	8.00	7.26 „

Dass diese Amidocuminsäure bei Diazotirung und Zersetzung des Productes mit kochendem Wasser eine bei 93—94° schmelzende Orthooxycuminsäure ergibt, habe ich in einer vorhergehenden Mittheilung²⁾ schon erwähnt. Diese Oxysäure ist unzweifelhaft mit derjenigen identisch, welche Jacobsen durch Schmelzen des Carvacrols mit Kaliumhydrat erhielt. Fast ebenso sicher dürfte es aber sein, dass sie auch mit der Oxycuminsäure identisch ist, welche derselbe Forscher durch Schmelzen des isocymolsulfonsauren Natriums mit Kaliumhydrat bekam. Jacobsen³⁾ beobachtete freilich bei der letzteren Säure einen Schmelzpunkt von 88°, fügt aber hinzu: die Säure verhält sich gegen Lösungs- und Fällungsmittel durchaus wie die ihr in jeder Beziehung sehr ähnliche Oxycuminsäure aus Carvacrol. Die Isocymolsulfonsäure, welche schon Isopropyl erhält, muss ja nothwendigerweise ein Isopropylbenzoesäurederivat liefern²⁾, und eine Oxycuminsäure von derselben Constitution wie die fragliche. Der Unterschied in den Schmelzpunkten muss somit von irgend einer in dieser vorhandenen Verunreinigung abhängen und ihr wahrer Schmelzpunkt auch bei 93—94° liegen.

Orthonitroparaoxypropylbenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{C.OH} \cdot (\text{CH}_3)_2 & 4 \\ \text{-NO}_2 & 2 \\ \text{-COOH} & 1 \end{matrix}$

Diese Säure wurde in gleicher Weise wie die entsprechende Metanitrosäure⁴⁾ aus Metanitrocuminol bereitet; jedoch vollzieht sich hier die Reaction viel leichter und schneller als bei dieser. Portionen von

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2019.

²⁾ Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen.

³⁾ Diese Berichte XII, 433.

⁴⁾ Widman, diese Berichte XV, 2549.

8—10 g Orthonitrocumenylacrylsäure werden mit der zwanzigfachen Menge Natronlauge von 1.25 spec. Gew. übergossen und concentrirte Kaliumpermanganatlösung nach und nach unter häufigem Umschütteln zugesetzt. Die Farbe verschwindet schon in der Kälte sofort, und die Oxydation geht ohne äussere Erwärmung schnell zu Ende. Wenn die Lösung fortwährend violett bleibt, setzt man einige Tropfen Alkohol zu und erwärmt das Gemisch im Wasserbade, bis es entfärbt worden ist. Dann wird das Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und die gelbe Lösung nach Erkalten mit Salzsäure sauer gemacht. Die Lösung vor dem Ansäuern in der Hitze zu concentriren, ist nicht rathsam, weil sie sich beim Erwärmen gleich rothbraun färbt und nachher eine rothe Säure giebt. Ein Theil der Säure wird von Salzsäure gefällt, ein grosser Theil bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Diese muss darum etwa fünfmal mit Aether extrahirt werden. Durch Umkrystallisationen aus Alkohol wird die Säure leicht rein erhalten, wenn auch etwas röthlich gefärbt.

Die Orthonitrooxypropylbenzoësäure krystallisirt aus Aether in länglichen Tafeln mit zugespitzten Enden, aus kochendem Wasser in zu Ballen vereinigten, dünnen, keilförmigen Krystallen. Sie ist in Aether sehr leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 168°.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	53.67	53.33 pCt.
H ₁₁	5.53	4.89 »
N	6.53	6.22 »
O ₅	—	35.56 »
		100.00 pCt.

Sowohl die Metanitrooxypropylbenzoësäure als die Oxypropylbenzoësäure selbst gehen beim Kochen mit Salzsäure oder beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure in die Propenylverbindungen über. Auffallenderweise bleibt die Orthonitrosäure beim Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure ganz unverändert. Wird sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so nimmt die Lösung eine immer intensivere, grünschwarte Farbe an, und beim Verdünnen mit Wasser wird ein rothgelbes Harz niedergeschlagen.



Die Nitrosäure wurde in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst und mit einer Lösung der achtfachen Menge krystallisirten Ferrosulfats allmählich versetzt. Die Mischung wird mit Ammoniak übersättigt, im Wasserbade erwärmt, filtrirt und die so erhaltene blau fluorescirende Lösung mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit Aether vielmals extrahirt. Dabei löst sich die Säure nur sehr

schwer, so dass etwa 15—20 Extractionen nothwendig sind, um eine einigermaßen befriedigende Ausbeute zu bekommen. Beim Abdestilliren des Aethers krystallisirt die Säure in farblosen Prismen oft mit einem eingehenden Winkel auf den Enden. Die Aetherlösung ist farblos, fluorescirt aber stark blau. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	61.64	61.54 pCt.
H ₁₃	7.21	6.66 »
N	7.26	7.18 »
O ₃	—	24.62 »
		100.00 pCt.

Orthoacetamidooxypropylbenzoësäure, C₆H₃ $\begin{matrix} \diagup \text{C} \cdot \text{OH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{NHCOCH}_3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$.

Im Gegensatz zu der Metaverbindung wird die Orthoamidooxypropylbenzoësäure nicht von Essigsäureanhydrid in der Kälte angegriffen. Beim Erhitzen aber wird die Säure leicht gelöst und die Reaction tritt ein. Nach Kochen während einiger Minuten wird der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid durch Abdampfungen mit Alkohol verjagt. Der Rückstand erstarrt dann zu einer etwas schmierigen Masse. Das verunreinigende Oel wird in Benzol gelöst und die rückständige feste, weisse Substanz aus 50procentiger Essigsäure krystallisirt.

Die Verbindung ist selbst in kochendem Benzol so gut wie unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht, in warmer Essigsäure ziemlich leicht löslich. Sie krystallisirt aus Alkohol äusserst träge in kleinen, unentlichen Krystallen, aus Essigsäure aber in wohlausgebildeten, schwach schiefen, rhombischen Tafeln, welche sich gern zu ballenförmigen Aggregaten vereinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 174°.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₂	60.55	60.76 pCt.
H ₁₅	6.75	6.33 »
N	6.04	5.91 »
O ₄	—	27.00 »
		100.00 pCt.

Orthoamidopropenylbenzoësäure, C₆H₃ $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \text{C} \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$ $\begin{matrix} 4 \\ 2 \\ 1 \end{matrix}$.

Wenn die Orthoamidooxypropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure übergossen wird, tritt in der Kälte kaum eine Reaction ein. Beim Erwärmen aber geht die Säure in Lösung und nach einer Weile

krystallisirt ein weisses, chlorwasserstoffsäures Salz heraus, welches selbst in heisser Salzsäure sehr schwer löslich ist. Wird die Mischung im Wasserbade zur Trockne gedampft, so löst es sich leicht in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten in kurzen, weissen Nadeln. Dieses Salz stellt wahrscheinlich das Hydrochlorat der Amidopropenylbenzoësäure dar. Wird indessen der Körper noch einige Male mit Salzsäure zur Trockne verdampft und dann in Wasser gelöst, so fällt beim Zusatz von Natriumacetat zu der warmen Lösung ein gelbweisser Körper heraus, der bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol in gelben, musivgoldähnlichen Blättern auftritt. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 165°. Eine Verbrennung in Sauerstoffgas ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.02	67.80 pCt.
H	6.21	6.21 »

Wenn die Orthoamidopropenylbenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht und dann die Lösung in Ruhe gelassen wird, so krystallisirt bald ein Acetylderivat in schönen, weissen oder gelben Prismen mit schief abgeschnittenen Enden heraus, die bei 122° constant schmelzen. Wegen Mangels an Material habe ich keine Analyse ausführen können. Es scheint jedoch, als ob die Verbindung nicht die Zusammensetzung eines gewöhnlichen Acetylderivats besitzt, weil sie in Ammoniak unlöslich ist. Vielleicht komme ich später auf diesen Gegenstand zurück.

64. Oskar Widman: Neue Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.

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

Wie oben erwähnt, tritt bei der Krystallisation des Nitrirungsproductes der Cumenylacrylsäure in den Mutterlaugen nach der Ortho-nitrocumenylacrylsäure noch eine andere Säure auf. Die gesammelten Mutterlaugen wurden stark concentrirt und abgekühlt. Dabei schied sich eine undeutlich krystallisirte Masse ab, die in Benzol sehr leicht löslich war. Wird indessen die Substanz mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt, so wird sie nach und nach entfärbt, die Löslichkeit wird vermindert und das Krystallisationsvermögen nimmt zu. Schliesslich schmilzt die Verbindung bei 122—123° und krystallisirt in zu