

schwefelsauren Salze beider Basen krystallisiren ganz gleich und haben übereinstimmende Schmelzpunkte — 130° C., resp. 183° C. — Allein sehr wesentlich verschieden sind die bromwasserstoffsauren und chlorwasserstoffsauren Salze: die des Parabromchinolins krystallisiren, ganz abweichend von den oben beschriebenen Formen, in kleinen Nadeln; das Platindoppelsalz des Parabromchinolins enthält 2 Mol. Krystallwasser, während die entsprechende Verbindung unseres Bromchinolins wasserfrei ist; ferner sind die Salze des Parabromchinolins gegen Wasser beständig, sie können sogar mit Wasser gekocht werden, ohne Dissociation zu erleiden. Und endlich kann aus dem Parabromchinolin durch Oxydation weder Oxalylanthranilsäure, noch eine Brompyridincarbonsäure gebildet werden, vielmehr wird — ich lasse den Versuch eben von Herrn Tornier ausführen — Chinolinsäure entstehen müssen.

Dagegen ist unser Bromchinolin ohne Zweifel identisch mit dem von La Coste ¹⁾ kurz beschriebenen, durch directe Bromirung aus dem Chinolinchlorhydrat neben Bibromchinolin erhaltenen Monobromchinolin; denn offenbar ist auch dieser Substitution eine Addition des Bromes vorausgegangen, und aus diesem Additionsproduct ist nun durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr dasselbe Substitutionsproduct, nur in weniger glatter Reaction, entstanden, wie in unserer Reaction. Von La Coste ist der Siedepunkt zu 270° C. angegeben, und ich vermüthe, dieser niedrigere Siedepunkt rührt daher, dass seinem Bromchinolin etwas Chlorchinolin beigemischt gewesen ist. Wenigstens haben wir durch Erhitzen von dem früher beschriebenen Propylchloridchinolindibromid und von dem oben erwähnten salzsauren Chinolindibromid solche nicht ganz reine, etwas chlorhaltige Producte, welche schon bei 260° C. zu sieden anfangen, erhalten.

Freiburg i. Br., October 1886.

579. Oskar Widman: Neue Beiträge zur Kenntniss der Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe der Cuminreihe.

(Eingegangen am 25. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einigen Mittheilungen²⁾, die ich im Anfange dieses Jahres der Gesellschaft gemacht habe, kam ich hinsichtlich der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen zu folgenden zwei Schlussätzen:

»Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 915.

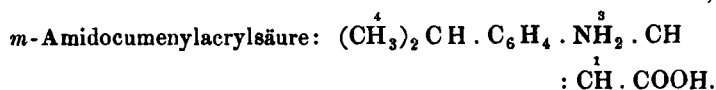
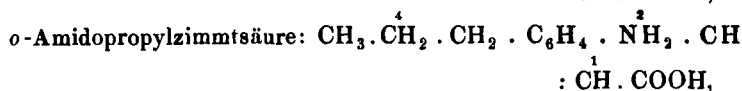
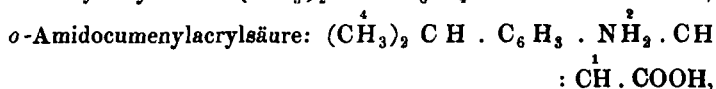
²⁾ Diese Berichte XIX, 245—280.

vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt.

Der Acrylsäurerest $\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ beeinflusst, ganz wie die Methylgruppe, eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe und prädisponirt zur Bildung von normalem Propyl.

Ich hob auch in diesem Zusammenhang hervor, dass es wahrscheinlich sei, dass auch der Propionsäurerest $-\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$, welcher der Methylgruppe noch näher steht als der Acrylsäurerest, eine zur Bildung von normalem Propyl prädisponirende Einwirkung auf eine in Parastellung stehende Propylgruppe ausübt. Ich bin seitdem dieser Frage näher getreten und möchte im Folgenden die Ergebnisse einer darauf hinizielenden Untersuchung mittheilen.

Man kennt nur eine generelle Methode Phenylpropionsäuren darzustellen, nämlich durch Reduction der Phenylacrylsäuren. Um zu entscheiden, ob der Propionsäurerest eine Wirkung auf die Propylgruppe ausübt oder nicht, hat man deshalb nur zu untersuchen, ob eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattfindet, wenn folgende vier schon bekannten Acrylsäuren durch Reduction in die entsprechenden Propionsäuren umgewandelt werden:



Die Nitrosäuren können nämlich hierbei nicht in Betracht kommen, weil sie nicht unzersetzt eine Reduction ertragen können. Ich werde unten jede für sich besprechen. Was nun zunächst die beiden Orthoamidoacrylsäuren anlangt, so gehen sie bei der Reduction mit Natriumamalgam zwar in Orthoamidopropionsäuren über, diese können aber ebensowenig wie die entsprechende Orthoamidohydrozimmtsäure in freiem Zustande existiren, sondern gehen spontan in innere Anhydride — Propylhydrocarbostyrile — über. Ich habe in erster Linie zu entscheiden versucht, ob diese Propylhydrocarbostyrile normales Propyl oder Isopropyl enthalten.

Propylhydrocarbostyryl aus der Orthoamidocumenylacrylsäure.

Wenn die von mir schon beschriebene¹⁾, bei 165° schmelzende Orthoamidocumenylacrylsäure in Natronlauge gelöst und dann mit Natriumamalgam in Ueberschuss behandelt wird, so erhält man eine Lösung, die sich ganz klar hält. Wird Salzsäure zugesetzt, so entsteht zwar ein Niederschlag, welcher sich aber in einem Ueberschuss an Säure wieder löst. Fügt man statt Salzsäure Essigsäure hinzu, so wird ein gelber Körper gefällt, der sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, leicht aber sowohl von Salzsäure als Natronlauge aufgenommen wird. Schnell ausgepresst schmilzt der Körper schon unter 80°. Bleibt er indessen kurze Zeit liegen, so zeigt er nachher einen Schmelzpunkt von ca. 130°, während die Farbe von Gelb ins Grauweisse übergegangen ist. Eine ähnliche Umsetzung findet auch statt, wenn die von dem Quecksilber abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird und die so erhaltene saure Lösung stehen bleibt. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann nach und nach eine weisse Substanz ab, die ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigt. Das Endproduct ist in beiden Fällen sowohl in Basen als Säuren unlöslich und wird leicht durch Umkrystallisationen rein erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, krystallisirt deshalb am besten aus einer Benzollösung, wenn man sie mit Petroleumäther vermischt. Sie scheidet sich dabei in farblosen, wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln oder prismatischen Krystallen ab, die bei 134° constant schmelzen.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂	144	76.19	76.43	— pCt.
H ₁₅	15	7.94	8.46	— „
N	14	7.41	—	7.31 „
O	16	8.46	—	— „
	189	100.00		

Der Verlauf der Reactionen, durch welche dieser Körper entstanden, ist nicht schwierig zu interpretiren. Offenbar führt Natriumamalgam die Amidocumenylacrylsäure in alkalischer Lösung in eine Propionsäure über, die sich nicht verändert, so lange sie mit Basen verbunden ist, und sogar in freiem Zustande, jedoch nur eine sehr kurze Zeit, existiren kann. Die freie Säure ist gelb, wie die Acrylsäure, und sowohl in Säuren als Basen auflöslich. Frei oder mit Säuren gebunden, verliert sie bald spontan ein Molekül Wasser und geht in Propylhydrocarbostyryl über.

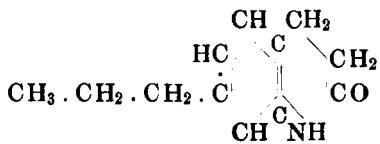
¹⁾ Diese Berichte XIX, 262.

Propylhydrocarbostyryl aus der Orthoamido-*n*-propylzimmtsäure.

Wenn die schon beschriebene¹⁾, bei 154—155° schmelzende Orthoamidoparapropylzimmtsäure in gleicher Weise, wie oben beschrieben, mit Natriumamalgam behandelt wird, verläuft die Reaction ganz wie bei der Orthoamidocumenylacrylsäure. Das Endproduct stimmt auch in der That mit dem oben beschriebenen Propylhydrocarbostyryl in allen Beziehungen überein. Die erhaltene Verbindung schmilzt bei 134°, krystallisirt in farblosen, viereckigen, prismatischen Krystallen, welche in krystallographischer Beziehung mit dem aus der Orthoamidocumenylacrylsäure dargestellten Präparate ganz identisch sind (Krystallmessungen siehe unten), und zeigt übrigens die eben angegebenen Reactionen. Unter solchen Verhältnissen unterliegt es keinem Zweifel, dass die beiden Körper identisch sind.

Da somit die beiden Amidoacrylsäuren, von welchen die eine Isopropyl, die andere normales Propyl enthält, dasselbe Propylhydrocarbostyryl gegeben haben, muss bei einer von den beiden Reactionen eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattgefunden haben. Entweder hat sich die Isopropylgruppe der Amidocumenylacrylsäure in normales Propyl oder die normale Propylgruppe der Amidopropylzimmtsäure in Isopropyl umgelagert. Es ist hierbei nicht zu bezweifeln, dass der erste Vorgang die richtige Erklärung der Reaction in sich hält. Zuzufolge meiner vorhergehenden Untersuchungen ist es ja zu erwarten, dass der Propionsäurerest zur Bildung eines normalen Propylderivats prädisponiren soll. Die Annahme, dass das gebildete Propylhydrocarbostyryl eine Isopropylgruppe enthalte, entbehrt jeder thatsächlichen Stütze und streitet gegen die seither bekannten Beobachtungen.

Die bei 134° schmelzende, eben beschriebene Verbindung stellt somit ein normales Propylhydrocarbostyryl



dar, und die Isopropylgruppe ist bei der Reduction der Orthoamidocumenylacrylsäure mit Natriumamalgam in eine normale Propylgruppe übergegangen. Hierbei ist besonders bemerkenswerth, dass die Reaction ganz glatt verläuft ohne jede Bildung von Nebenproducten.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 277.

Die Perkin'sche »Cumenylpropionsäure«.

Perkin hat 1877 die Cumenylacrylsäure mit Natriumamalgam reducirt und dabei eine Säure — »Cumenylpropionsäure« — erhalten, welche in Schuppen krystallisirte und bei 70° schmolz. Ich habe diesen Versuch vielmals wiederholt und dabei auch ein Product erhalten, welches ohne weitere Reinigung die angegebenen Eigenschaften besitzt. Es schmolz bei 70°, jedoch unscharf und nie zu einer klaren Flüssigkeit, sondern war in geschmolzenem Zustande milchig und unklar durch einen aufgeschlammten, festen Körper. Ganz klar wurde die Flüssigkeit erst bei viel höherer Temperatur (gegen 150°). In Alkohol löste sich die Hauptmenge der Säure äusserst leicht, die Lösungen waren aber nicht klar und wurden es kaum bei Filtrirung. Ich erachtete es deshalb für nöthig, die Säure durch Lösen in Ligroin, Filtriren der Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin zu reinigen. Es zeigte sich dabei, dass das ursprüngliche Reactionsproduct ausser der Cumenylpropionsäure noch mindestens zwei andere Körper enthält. Das in Alkohol oder Ligroin unlösliche oder wenigstens äusserst schwerlösliche stellt eine so gut wie unschmelzbare, organische Substanz dar, welche bei der Erhitzung in schönen, weissen Nadeln sublimirt. Die Ligroinlösungen setzten bei der Abkühlung schöne vier- zuweilen sechsseitige Blätter ab, jedoch gewöhnlich mit feinen, oft concentrisch pruppirten, sehr unscharf bei etwa 100° schmelzenden Nadeln gemischt. Diese beiden Substanzen zu trennen ist sehr schwierig. Bald krystallisiren die Blätter, bald die Nadeln zuerst aus. Die Blätter ist es mir gelungen, in ganz reinem Zustande und mit scharfem, constantem Schmelzpunkt zu isoliren, die Nadeln aber, welche stets bei höherer Temperatur schmelzen, nicht trotz vielfachem Bemühen. Die in Blättern krystallisirende »Cumenylpropionsäure« schmolz bei vier aufeinander folgenden Krystallisationen, in welchen nur Blätter wahrgenommen werden konnten, bei 75.5°.

Da indessen diese Methode nur schwierig eine reine Säure in ziemlich schlechter Ausbeute ergibt, musste ich mich nach einer anderen, bequemeren und ergiebigeren umsehen. Eine solche fand ich in der von Gabriel & Zimmermann¹⁾ für die Darstellung der Phenylpropionsäure angewendeten.

Reine Cumenylacrylsäure wurde 45 Minuten mit der zwanzigfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7 Sdp. 127°) und einem Theile rothen Phosphor gekocht. Bei dem Erkalten erstarrte das Product, welches aus einer Mischung von gebildeter Säure und Phosphor bestand. Es wurde abfiltrirt (das Filtrat kann zu folgenden Darstellungen ohne weiteres verwendet werden), mit Wasser gewaschen

und in Ammoniakflüssigkeit gelöst. Nachdem der ungelöst gebliebene Phosphor abfiltrirt worden war, wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und der dabei entstandene Niederschlag ausgepresst und getrocknet. Die so erhaltene Substanz schmilzt scharf und klar bei 75.5° . Von warmem Ligroin wurde alles leicht aufgenommen, und bei der Krystallisation schieden sich nur bei 75.5° schmelzende Blätter ab. Die auf diese Weise durchgeführte Reduction giebt somit direct eine ganz reine Säure ohne Nebenproducte.

Diese Säure stellt die reine »Cumenylpropionsäure« : $C_3H_7C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ dar, welche Perkin offenbar nur in unreinem Zustande unter den Händen gehabt hat, da er den Schmelzpunkt 70° fand und sie nicht von den übrigen sich bei der Reduction der Cumenylacrylsäure mit Natriumamalgam bildenden Säuren reinigte.

Es war nun zu ermitteln, ob diese Säure eine Isopropyl- oder eine normale Propylgruppe enthält. Da, wie oben erwiesen, die Orthoamidocumenylacrylsäure bei der Reduction ganz leicht und glatt in ein normales Propylderivat umgelagert wird, so war es a priori sehr wahrscheinlich, dass eine ähnliche Atomverschiebung innerhalb der Propylgruppe auch hier stattfindet. Nun ist bei der Behandlung der Cumenylacrylsäure mit Natriumamalgam neben der eben beschriebenen, bei 75.5° schmelzenden Säure noch eine andere in Ligroin leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Säure entstanden. Diese letzte ist auch aller Wahrscheinlichkeit nach eine Propylphenylpropionsäure, und in solchem Falle stellt von den beiden isomeren Säuren die eine ein Isopropylderivat, die andere ein normales Propylderivat dar. Könnte man nur die beiden Verbindungen in reinem Zustande isoliren, so wäre es hoffentlich nicht mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, ihre Constitution auszumitteln. Leider ist es mir, wie oben erwähnt, nicht gelungen, die höher schmelzende (Nadeln) aus dem Reactionsproducte mit Natriumamalgam zu isoliren.

Ich habe deshalb einen Versuch gemacht, durch Aenderung der Versuchsbedingungen die Bildung dieser Säure in glatter oder mindestens überwiegender Menge hervorzurufen. Die Cumenylacrylsäure wurde für diesen Zweck mit Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter Erwärmung reducirt. Die Reaction nahm aber einen anderen, unerwarteten Verlauf. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein farbloses, nach Blumen riechendes Oel aus, das keine Säure war. Nach längerer Zeit setzte zwar das Oel wenig Krystalle ab, sie schienen aber nur unveränderte Cumenylacrylsäure zu sein. Ich habe das Oel noch nicht näher untersucht, komme aber vielleicht auf diesen Gegenstand zurück.

Nach diesem Misserfolge war ich auf ein genaueres Studium der Säure selbst hingewiesen, um die Frage nach ihrer Constitution lösen zu können. Hierbei schienen die Oxydationsversuche am besten

geeignet, eine entscheidende Antwort zu liefern. Wie R. Meyer zuerst nachgewiesen hat, gehen nämlich die Säuren, welche Isopropyl enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung leicht in Oxyisopropylverbindungen über. Es war deshalb von grossem Interesse zu erfahren, wie sich die vorliegende Säure in dieser Hinsicht verhält. Wenn der Versuch indessen beweisend sein sollte, war es erforderlich, dass der Propionsäurerest von der Oxydation unberührt bleibt, sonst tritt eine Carboxylgruppe in die Parastellung zu der Propylgruppe ein, und dann wirkt diese, wie ich erwiesen habe, prädisponirend zur Bildung von Isopropyl ein, und die Säure liefert ein Oxyisopropylderivat, wenn sie auch selbst normales Propyl enthält. Ich habe nun die bei 75.5° schmelzende Säure wiederholt in angegebener Weise behandelt, nie aber ein reines Product isoliren können. Die Oxydation mit Chamäleon verläuft sehr leicht, es scheint aber, als wenn die Säure dabei zum grössten Theil verbrannt würde. Die Ausbeute an Reactionsproduct ist äusserst gering, und dies hat keine constanten Eigenschaften. Dieser Versuch fiel somit erfolglos aus.

Auch aus Oxydationsversuchen mit anderen Oxydationsmitteln könnte man a priori eine entscheidende Antwort erwarten. Paternò und Spica erhielten nämlich bei der Oxydation des *p*-Propylisopropylbenzols mit Salpetersäure, wie auch später Körner in gleicher Weise aus dem *p*-Dipropylbenzol die normale Propylbenzoëssäure, und ich selbst habe durch Oxydation der *o*-Nitro-*p*-propylzimmtsäure mit Chromsäure oder Chamäleon die *o*-Nitropropylbenzoëssäure (neben der *o*-Nitrocuminsäure) bekommen. Es wäre deshalb möglich, dass bei der Oxydation der »Cumenylpropionsäure« mit Salpetersäure oder Chromsäure eine Propylbenzoëssäure entstehen würde, woraus man die Constitution der ursprünglichen Säure folgern könnte. Nun hat es sich aber erwiesen, dass die »Cumenylpropionsäure« bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Dicarbonsäure ergibt. Ich bekam nämlich einen Körper, der nur in stärkster Hitze schmilzt und sich wie Terephtalsäure verhält. Mehrere Oxydationsversuche mit in Eisessig gelöster Chromsäure wurden angestellt. Dabei ist sowohl eine berechnete Menge Chromsäure als auch ein Ueberschuss angewendet worden. Nach Verjagen der Essigsäure im Wasserbade und Entfernen des Chromhydrats durch Kochen der alkalischen Lösung wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel nur wenig von einem Oele aus, welches sehr lange Zeit, sogar ein Paar Wochen brauchte, um fest zu werden. Die blättrigen Krystalle waren in allen Lösungsmitteln ausser Wasser äusserst leicht löslich und konnten deshalb nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Ich versuchte dann die Reinigung theils durch Destillation mit Wasserdämpfen, theils durch Ueberführen in das Baryumsalz zu vollbringen. Mit Wasser-

dämpfen ging nur äusserst wenig über, und dies zeigte einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (in einem Versuch 80—93°, in einem anderen etwa 100°).

Beim Ansäuern der Lösung des Baryumsalzes wurde ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der unscharf bei 58—60° schmolz und nach einer Krystallisation aus Wasser bei 70—72°. Die Verbindung tritt in Blättern auf und scheint zufolge dessen nur unveränderte Cumenylpropionsäure zu sein. Der grösste Theil der Säure ist wahrscheinlich total verbrannt worden.

Da somit auch dieser Weg nicht zum Ziel führte, schlug ich noch einen anderen ein. In den vorhergehenden Versuchen hatte ich das normale Propylhydrocarbostyryl kennen gelernt. Ich wollte nun die »Cumenylpropionsäure« nitriren und das Nitroderivat reduciren, um zu sehen, ob dabei ein mit dem schon bekannten Propylhydrocarbostyryl identischer oder davon verschiedener Körper gebildet werden würde. Dieser Weg führte endlich zu einem positiven Resultat.

Nitrirung der »Cumenylpropionsäure«.

Reine, bei 75,5° schmelzende Säure wurde langsam nach und nach in die zehnfache Menge rauchender Salpetersäure (1.53 Spec. Gewicht) unter starker Abkühlung (—5°—0°) eingeführt. Bei jedem Zusatz wurde die Salpetersäure vorübergehend braun gefärbt und die feste Säure ging in die Lösung. Als die Flüssigkeit nach beendeter Reaction in Wasser gegossen wurde, schied sich ein rein weisser Körper ab, der bald erstarrte. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber äusserst leicht sowohl in Benzol als in Alkohol, schwer dagegen in Ligroin. Ich habe die Verbindung deshalb aus einer Mischung von Benzol und Ligroin mehrmals umkrystallisirt. Die Krystalle sind dabei gewöhnlich undeutlich, sie scheiden sich in kugelförmigen Aggregaten von undeutlichen Blättern ab, welche unscharf zwischen 92° und 97° schmelzen ohne dass der Schmelzpunkt bei fortgesetzter Umkrystallisation schärfer wird. Ich habe jedoch bei langsamer Krystallisation aus 50procentiger Essigsäure einzelne ausserordentlich wohl ausgebildete, prismatische oder tafelförmige Krystalle erhalten, die scharf bei 99° schmolzen.

Da indessen die Nitrosäure sich auf diese Weise nicht in ganz reinem Zustande erhalten liess, habe ich versucht, sie von der eingemischten Substanz durch Oxydation mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung zu isoliren. Ich ging dabei von der Voraussetzung aus, dass das Nitrirungsproduct eine Mischung von zwei *o*-Nitro-*p*-propylhydrozimmtsäuren wäre, von welchen die eine Isopropyl, die andere normales Propyl enthielte. In solchem Falle sollte das Isopropylderivat von Chamäleon in eine, wie gewöhnlich in heissem Wasser leicht lösliche Oxyisopropylverbindung übergeführt werden, ohne dass das normale

Propylderivat dabei angegriffen zu werden brauchte. Bei den vorhergehenden, eben beschriebenen Oxydationsversuchen mit der unnitrierten Säure hatte es sich zwar erwiesen, dass der Propionsäurerest sehr leicht oxydirt wird, hier konnte aber die in der Orthostellung vorhandene Nitrogruppe eine schützende Einwirkung auf den Propionsäurerest ausüben.

Die Oxydation mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung geht in der That ununterbrochen fort, bis alles oxydirt worden ist. Ich habe aus dem Oxydationsproducte zwei verschiedene Säuren, jedoch beide in sehr geringen für Analysen nicht ausreichenden Mengen isoliren können. Die eine krystallisirt in schönen, gelben, in Wasser sehr schwerlöslichen Würfeln, die ohne weitere Reinigung bei 145° bis 146° schmelzen, die andere aus Aether, in schönen, kurzen, dicken, in Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen, die scharf bei 167° schmelzen. Die letztere ist ohne jeden Zweifel nichts anderes als Orthonitrooxyisopropylbenzoesäure¹⁾. Die Bildung dieser Säure beweist, dass der Propionsäurerest auch hier leicht oxydirt wird, beweist aber nicht, wie man es im ersten Augenblicke glauben könnte, dass die unoxydirte Substanz eine Isopropylverbindung enthält. Die ganz reine, normale Orthonitropropylzimmtsäure giebt nämlich, wie ich in einer vorhergehenden Mittheilung nachgewiesen habe²⁾, bei ähnlicher Oxydation auch dieselbe Säure. Was die andere, bei 145° bis 146° schmelzende Säure anbetrifft, so habe ich wegen Mangels an Material ihre Zusammensetzung nicht ermitteln können. Indessen lässt sich die Nitrosäure auch auf diese Weise nicht rein darstellen. Ich musste deshalb auf eine weitere Reinigung des Nitroproducts verzichten und ging direct zu seiner Reduction über.

Propylhydrocarbostyryl aus der »Cumenylpropionsäure«.

Die krystallisirte »Nitrocumenylpropionsäure« wurde in Ammoniak gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisenvitriollösung versetzt, der Eisenniederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich dann nach kurzer Zeit Krystalle ab, welche nach einer Krystallisation aus Benzol und Ligroin ganz rein wurden und bei 134° schmolzen. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Propylhydrocarbostyryls.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ NO:		Gefunden:
C	76.19	75.76 pCt.
H	7.94	8.31 «

Dieselbe Verbindung habe ich auch auf folgende Weise erhalten. Das bei der Nitrirung der Cumenylpropionsäure erhaltene Product

¹⁾ Diese Berichte XIX, 270.

²⁾ Diese Berichte XIX, 274.

wurde ohne weitere Reinigung mit Zinn und Salzsäure gekocht. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit dann mit Aether extrahirt und die separirte Aetherlösung zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Bei dem Abdestilliren des Aether blieb ein rein weisser Körper zurück, welcher sich in Benzol leicht löste und sich daraus nach Zusatz von Ligorin in schönen, etwas schiefen, viereckigen Tafeln abschied. Nach zwei Krystallisationen schmolz die so erhaltene Verbindung auch bei 134° .

Das aus der nitrirten »Cumenylpropionsäure« entstandene Propylhydrocarbostyryl schmilzt somit bei ganz derselben Temperatur und zeigt übrigens ganz dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene normale Propylhydrocarbostyryl. Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, habe ich Krystalle des Propylhydrocarbostyryls sowohl aus der Orthoamidopropylzimmtsäure als aus der Orthoamidocumenylacrylsäure als auch aus der krystallisirten Orthonitrocumenylpropionsäure dargestellt und durch Messungen verglichen. Professor W. C. Brögger hat die Güte gehabt, auf mein Ersuchen die Krystalle in dem Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule messen zu lassen. Die Messungen sind von Hrn. H. Bäckström ausgeführt, welcher mir Folgendes darüber mittheilt:

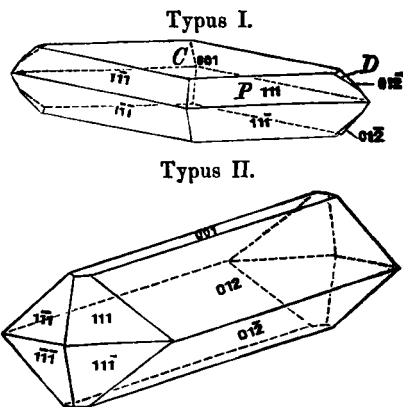
Die untersuchten Krystalle zeigten durchgehends dieselbe Krystallform, jedoch in zwei verschiedenen Typen ausgebildet; die aus der Orthonitrocumenylpropionsäure und die aus der Orthoamidopropylzimmtsäure dargestellten Krystalle erschienen in ziemlich dicken Tafeln (Typus I), die aus der Orthoamidocumenylacrylsäure dargestellten waren sämtlich von prismatischer Ausbildung (Typus II) mit Ausnahme eines einzigen Krystalls, welcher den Typus I zeigte.

Krystallsystem: rhombisch.
Axenverhältniss der Grundpyramide:

$$a : b : c = 0.87978 : 1 : 1.64451$$

Die auftretenden Formen: Typus I mit vorherrschender Basis oP , (001); ferner mit P , (111) und kleinen Flächen eines Brachydomas $\frac{1}{2}P \propto (012)$.

Typus II mit vorherrschendem Doma $\frac{1}{2}P \propto (012)$, an einigen Krystallen schwach abgestumpft von oP (001), an den Enden tritt P (111) auf.



	Gemessen ¹⁾	Berechnet
111:111	75° 38' 30"	75° 36' 18"
111:111̄	43° 44' 30"	43° 46' 0"
111:111	91° 40' 30"	—
111:001	68° 7' 0"	—
111:012	47° 13' (nicht gut!)	47° 23' 7"
001:012	39° 24' 0"	39° 25' 42"

Die Ebenen der optischen Axen liegen dem Makropinakoid parallel, die stumpfe Bisectrix ist die Verticalaxe. Die Dispersion der Axen ist ziemlich gross, so dass die Hyperbeln in der Diagonalstellung des Interferenzbildes im convergirten Lichte in ihrer ganzen Breite gefärbt sind. Die Art der Dispersion ist $q < v$.

Der Winkel der optischen Axen ist für:

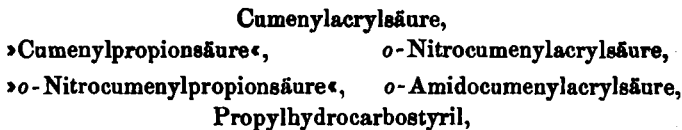
	Blaues Licht ²⁾	Natriumlicht	Lithiumlicht
2 Ho	131° 13'	136° 0'	137° 25'
2 Ha	—	72° 10'	70° 4'
2 Va	—	64° 51'	63° 16' ¹ / ₃ '

Das blaue Licht war durch Absorption mittels ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Die Bestimmungen für Roth und Blau sind weniger genau.

Mittlerer Brechungsexponent β ist für Natriumlicht

$$\beta = 1.620435.$$

Es ist somit sicher ermittelt worden, dass eine moleculare Umlagerung von Isopropyl zu normalem Propyl während des successiven Uebergangs der Cumenylacrylsäure in »Cumenylpropionsäure«, »Orthonitrocumenylpropionsäure« und Propylhydrocarbostyryl stattfindet. Eine ganz ähnliche Umlagerung tritt aber, wie oben erwiesen, auch ein, wenn die Cumenylacrylsäure zuerst in Orthonitrocumenylacrylsäure, dann in Orthamidocumenylacrylsäure und schliesslich in Propylhydrocarbostyryl übergeführt wird. Wir haben somit hier zwei Reihen, in welchen die beiden ersten und die beiden letzten Glieder identisch sind:



¹⁾ Mittel von den besten Messungen, welche in der Regel an den tafelförmigen Krystallen zu erhalten waren. Im Ganzen wurden 7 Krystalle gemessen.

²⁾ Grundlage der Berechnung.

und welche durch Anwendung von ganz denselben Reactionen, auf ganz dieselben Weisen ausgeführt, aufgebaut sind:

Hydrirung,	Nitrirung,
Nitrirung,	Amidirung,
Amidirung,	Hydrirung.

Ich habe ausserdem durch meine früheren Untersuchungen bestimmt entscheiden können, wann in der einen Reihe, und zwar der letzteren die Umlagerung stattfindet. Diese tritt nicht bei der Nitrirung, nicht bei der Amidirung, sondern erst bei der Hydrirung ein, d. h. wenn der Acrylsäurerest in den Propionsäurerest umgewandelt wird. Es scheint unter solchen Verhältnissen nicht voreilig zu sein, daraus zu schliessen, dass die Umlagerung der Isopropylgruppe in normales Propyl auch in der ersten Reihe bei der Hydrirung des Acrylsäurerestes stattgefunden hat. Die sogenannte »Cumenylpropionsäure« enthält in Uebereinstimmung hiermit normales Propyl und ist zufolge dessen Parapropylhydrozimmtsäure zu benennen. In der That sprechen alle Beobachtungen dafür, keine dagegen.

Was nun schliesslich die Constitution der in einer früheren Mittheilung¹⁾ beschriebenen »Metaamidocumenylpropionsäure« (resp. Acetamidoverbindung) betrifft, so ist es nach der Analogie mit der entsprechenden Orthoverbindung sehr wahrscheinlich, dass diese Säure auch normales Propyl enthält, d. h., dass die Isopropylgruppe auch hier bei dem Uebergange des Acrylsäurerestes in einen Propionsäurerest in normales Propyl umgelagert worden ist. Ich habe dies aber wenigstens bis jetzt nicht experimentell beweisen können, weil Meta-derivate der normalen *p*-Propylzimmtsäure noch nicht bekannt sind und feste Anhaltspunkte für eine directe Beurtheilung der Natur der Propylgruppen in diesen Verbindungen somit fehlen.

Aus den oben mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass der Propionsäurerest, ganz wie die Methylgruppe und auch der Acrylsäurerest, eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst und zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Juli 1886.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 418.