

422. Oskar Widman: Ueber die Constitution der
Cumenylpropionsäure. I.

(Eingegangen am 13. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ bin ich zu dem Resultate gelangt, dass die bei 75° schmelzende »Cumenylpropionsäure« normales Propyl enthält, und dass eine Umlagerung von Isopropyl in normales Propyl stattfindet, wenn die Cumenylacrylsäure zu Cumenylpropionsäure hydrirt wird. Der Beweis war indessen nicht in den directen Untersuchungen über die Cumenylpropionsäure, welche in dieser Hinsicht keine entscheidenden Ergebnisse ergaben, sondern hauptsächlich in der Analogie mit dem Propylhydrocarbostyryl gegründet, welches bei der Hydrirung der *o*-Amidocumenylacrylsäure unter der Umlagerung der Propylgruppe gebildet wurde. Für fortgesetzte Untersuchungen auf diesem Gebiete war es indessen von grösstem Gewicht, dass die Natur der Propylgruppe der Cumenylpropionsäure bestimmt entschieden war, und es lag mir deshalb am Herzen, einen directen Beweis beizubringen. Von der Zusammensetzung:



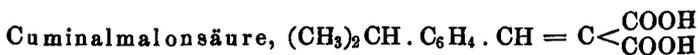
müssen natürlich zwei verschiedene Säuren existiren, die eine normales Propyl, die andere Isopropyl enthaltend. Bisher ist nur die eine bekannt, könnte man nur die noch unbekannte Säure darstellen, so wäre es voraussichtlich nicht schwierig zu entscheiden, welche die eine und die andere Propylgruppe enthielte. Zum Zwecke diese andere, und zwar Isopropyl enthaltende, Säure darzustellen, habe ich nun

1. das Cuminol mit der Malonsäure zu Cuminolmalonsäure condensirt, diese Säure reducirt und schliesslich die so erhaltene Cumylmalonsäure in eine Cumenylpropionsäure übergeführt;

2. durch die Einwirkung von Cumylchlorid auf den Natriummalonsäureäther Cumylmalonsäureäther und daraus nach Verseifung eine Cumenylpropionsäure dargestellt und

3. das Cumylchlorid auf den Natracetessigäther einwirken lassen und aus dem gebildeten Cumylacetessigäther Cumenylpropionsäure dargestellt.

In dem Folgenden möchte ich über den Verlauf der Untersuchung und die dabei erhaltenen Ergebnisse berichten.



Diese Säure erhält man leicht auf hauptsächlich dieselbe Weise, wie Claisen und Crismer²⁾ die Benzmalonsäure dargestellt haben.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2769.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 135.

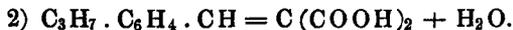
2 Th. Cuminol, 2 Th. Malonsäure und 1 Th. Eisessig wurden gemischt und die Mischung 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon während der Erwärmung schieden sich Krystallkuchen in beträchtlicher Menge ab und nach dem Erkalten vermehrten sich diese. Das Oel wurde abfiltrirt und die Krystalle mit Benzol abgewaschen. Die Krystallmasse, welche in der Analogie mit dem Verhalten bei der Darstellung der Benzalmalonsäure aus Cuminalmalonsäure bestehen sollte, zeigte sich aber als unveränderte Malonsäure. Das Oel wurde indessen mit Natronlauge geschüttelt, das ungelöst gebliebene Cuminol mit Aether extrahirt und die alkalische Lösung mit einer für das vollständige Freimachen der Säure nicht ganz ausreichenden Menge Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel binnen kurzem eine reichliche aus gelbweissen, glänzenden Schuppen bestehende Fällung aus, die ein saures Natriumsalz der Cuminalmalonsäure darstellte. Dieses Salz wurde abfiltrirt, gepresst, in lauwarmem Wasser suspendirt und mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt. Die freie Cuminalmalonsäure trat hierbei als ein bald erstarrendes Oel auf, welches nach Waschen mit kaltem Wasser einmal umkrystallisirt wurde.

In Wasser und Benzol ist die Säure in der Wärme leicht, in der Kälte sehr schwer löslich. Mit diesen Lösungsmitteln verbindet sie sich mit grosser Begehrlichkeit zu Verbindungen, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigen. In Alkohol, Methylalkohol und Eisessig löst sie sich äusserst leicht und krystallisirt daraus erst bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels. Kochen mit Wasser zerlegt die Säure in Cuminol und Malonsäure. Auch beim Erhitzen der wasser- oder benzolhaltigen Verbindungen bei 70—140° tritt Cuminolgeruch auf.



Eine Säure von dieser Zusammensetzung wird erhalten, wenn die aus Wasser oder Benzol krystallisirte Cuminalmalonsäure sehr langsam bis auf 80—90° erhitzt wird. Die Substanz schmilzt bei 137° ohne Zersetzung.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$		Gefunden
C	66.66	66.46 pCt.
H	5.99	6.06 »



Die Cuminalmalonsäure löst sich leicht in lauwarmem Wasser und krystallisirt daraus in weissen, langen Prismen mit schief abgeschnittenen Enden. Der Schmelzpunkt liegt bei 89—90°. Die Substanz verliert nicht Wasser im Exsiccator.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$		Gefunden
C	61.90	62.00 pCt.
H	6.35	6.26 »

Auffallender Weise kann diese wasserhaltige Säure aus Benzol umkrystallisirt werden ohne dass das Wasser entweicht oder der Schmelzpunkt verändert wird. Eine solche, aus vielem Benzol umkrystallisirte Probe, welche nach schnellem Auspressen im Exsiccator 24 Stunden getrocknet war, gab beim Erhitzen auf 80—90° gerade ein Molekül Wasser ab. Der Schmelzpunkt stieg dabei von 89—137°

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O 7.14	7.35 pCt.



Uebergiesst man getrocknete Cuminalmalonsäure (139°) mit Benzol und erwärmt die Mischung langsam, so tritt bald bei gelinder Wärme eine Reaction ein, indem das compacte Pulver aufschwillt, sodass die ganze Flüssigkeit erstarrt. Bei fortgesetzter Erhitzung bis auf den Siedepunkt des Benzols löst sich alles leicht, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit wieder zu kleinen, feinen Nadeln. Presst man einen Theil schnell aus und führt die Substanz in ein Capillarrohr ein, so findet man den Schmelzpunkt scharf bei 96—97°. In trockenem Zustande verliert der Körper schnell Benzol. Eine Probe wurde schnell ausgepresst und gleich eingewogen, so scharf wie es geschehen konnte, und dann über Phosphorsäureanhydrid in die Luftpumpenglocke eingestellt. Nach einer Weile entsprach die Gewichtsabnahme 8.8 pCt., nach einer Nacht 14.6 pCt. Nachher nahm die Substanz äusserst langsam an Gewicht ab, so dass das Gewicht erst nach einigen Monaten constant blieb. Der Gewichtsverlust entsprach so genau, wie man erwarten konnte, einem Moleküle Benzol:

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4 + C_6H_6$	Gefunden
C_6H_6 21.79	20.34 pCt.

Wenn dagegen die benzolhaltige, bei 96—97° schmelzende Säure im Freien bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis constantes Gewicht eintritt und dann über eine Nacht im Exsiccator stehen bleibt, so schmilzt die Substanz nachher bei 89—90° und verliert beim Erhitzen auf 90° so viel an Gewicht, wie sich für 1 Molekül Wasser berechnet.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O 7.14	7.73 pCt.

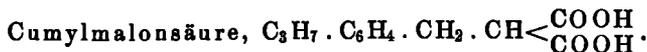
Die Neigung der Cuminalmalonsäure, Wasser aufzunehmen, scheint also auffallender Weise so gross zu sein, dass die Substanz vermag, während sie Benzol abgibt, gerade ein Molekül Wasser aus gewöhnlicher Zimmerluft zu absorbiren. Einmal getrocknete, bei 137° schmelzende Cuminalmalonsäure hält sich aber ganz unverändert an der Luft.

Cumenylacrylsäure aus Cuminalmalonsäure.

Wenn vorher getrocknete Cuminalmalonsäure (137°) auf 160° erhitzt wird, verliert sie rasch Kohlensäure. Nach beendeter Gasent-

wicklung erstarrt die gebildete Cumenylacrylsäure leicht beim Erkalten und zeigt nach einer Krystallisation aus Benzol den schon bekannten Schmelzpunkt von 157—158°.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gefunden
C 75.79	75.45 pCt.
H 7.37	7.44 »



Die Cuminalmalonsäure wurde in gewöhnlicher Weise mit Natriumamalgam hydriert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel ein farbloses Oel aus, welches bald zu schönen, rhombischen Tafeln oder länglichen, dünnen Schuppen erstarrte. Die Säure löst sich sehr leicht in warmem Wasser, schwer aber in kaltem, ist äusserst leicht löslich sogar in kaltem Alkohol, unlöslich aber selbst in siedendem Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden
C 66.10	66.21 pCt.
H 6.78	6.83 »

Cumenylpropionsäure aus Cumylmalonsäure.

Die eben beschriebene Säure verliert bei 170° Kohlensäure und geht dabei in ein beim Erkalten leicht erstarrendes Oel über, welches aus Petroleumäther in dünnen, glänzenden, bei 75.5° schmelzenden Blättern krystallisirt. Die erhaltene Säure ist also mit der schon beschriebenen Cumenylpropionsäure identisch.

Ber. für $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	Gefunden
C 75.00	74.54 pCt.
H 8.33	8.58 »

Cumylmalonsäure aus Cumylchlorid und Malonsäureäther.

5 g Malonsäureäther wurde nach Conrad's¹⁾ Methode mit einer äquivalenten Menge 10procentiger alkoholischer Lösung von Natriumäthylat (0.7 g Natrium in 20 g Alkohol gelöst) und dann 5.2 g Cumylchlorid gemischt. Nach Kochen im Wasserbade bis auf neutrale Reaction wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb der gebildete Cumylmalonsäureäther: $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COO C_2H_5)_2$ als ein farbloses, aromatisch riechendes Oel zurück.

Das hierbei angewendete Cumylchlorid hatte ich nach der Methode von Paternò und Spica aus Cuminalkohol durch Einwirkung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 174.

von trockenem Chlorwasserstoff dargestellt. Es siedete zwischen 225 und 229° (uncorr.).

Der Cumylmalonsäureäther wurde dann durch Erhitzen mit starker Natronlauge (spec. Gew. 1.25) verseift, wobei das entstandene Natriumsalz bald in fester Form ausfiel. Nach Verdünnen mit Wasser schied sich unzersetzter Cumylmalonsäureäther in Oeltropfen aus und wurde mit Aether extrahirt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure versetzt, wobei ein leicht erstarrendes Oel ausfiel. Die Säure krystallisirte in schönen rhomboïdalen Tafeln und schmolz bei 165°. Sowohl dadurch, als durch ihre übrigen Eigenschaften erwies sie sich mit der eben beschriebenen Cumylmalonsäure vollkommen identisch.

Ber. für $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$	Gefunden
C 66.10	66.17 pCt.
H 6.78	6.88 »

Wie zu erwarten, ergab auch die so erhaltene Cumylmalonsäure beim Erhitzen auf 170° unter Kohlensäureentwicklung dieselbe bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure, welche vorher mehrmals beschrieben worden ist.

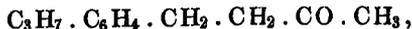
Einwirkung von Cumylchlorid auf Acetessigäther.

5 g Acetessigäther wurden durch Zusatz von der berechneten Menge 10procentiger, alkoholischer Lösung von Natriumäthylat in Natracetessigäther übergeführt und dann 6.5 g Cumylchlorid zugegossen. Die Mischung wurde im Wasserbade erhitzt bis auf neutrale Reaction, der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde dann das rückständige Oel fractionirter Destillation unterworfen. Unter 280° ging nur wenig über, welches von Eisenchlorid schwach roth gefärbt wurde. Die Hauptmenge destillirte zwischen 280 und 300°. Diese Fraction wurde nicht von Eisenchlorid gefärbt. In der Retorte blieb eine nicht unbeträchtliche Menge von einer schwarzbraunen, zähen Masse zurück, welche wahrscheinlich aus Dicumylacetessigäther resp. Zersetzungsproducten davon bestand.

Die Fraction 280—300°, welche mindestens grösstentheils aus Cumylacetessigäther, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 - CH < \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, bestand, wurde im Wasserbade mit sehr starker Kalilauge mehrere Stunden erwärmt. Der grösste Theil wurde nicht gelöst, sondern schwamm auf der Oberfläche als ein wohlriechendes Oel. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die Mischung mit Aether geschüttelt und die separirte wässrige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure bis auf saure Reaction versetzt. Dabei fiel in geringer Menge ein Oel aus, welches allmählich zu dünnen, bei 74° schmelzenden Blättern erstarrte. Auch

auf diese Weise entsteht somit die gewöhnliche Cumenylpropionsäure.

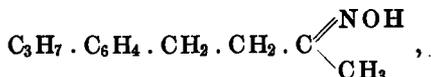
Die ätherische Lösung wurde nach Trocknen mit Chlorcalcium von Aether befreit und das rückständige Oel fractionirt. Das Cumylaceton:



wurde dabei als eine wasserhelle, nach Blumen riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 758 mm Barometerdruck zwischen 260 und 265° (corr.) siedete.

Das Cumylaceton wird nicht von Natriumhypobromitlösung, auch nicht beim Kochen, angegriffen¹⁾. Von einer sehr verdünnten Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat (4 Moleküle) wird es in der Kälte zu Cuminsäure oxydirt.

Um es weiter zu charakterisiren, wurde das Keton in das Cumylacetoxim:



übergeführt. Dieses krystallisirt aus Ligroin in wohl ausgebildeten, glänzenden, langen Prismen, welche bei 56—57° schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$	Gefunden
C	76.10	75.90 pCt.
H	9.27	9.58 „
N	6.83	6.91 „

In allen den drei oben erwähnten Fällen habe ich somit dieselbe Cumenylpropionsäure erhalten, wie bei der Hydrirung der Cumenylacrylsäure. Hierbei sind die Synthesen aus dem Cumenylchlorid von dem grössten Interesse. Dieses Chlorid enthält nämlich entschieden Isopropyl, da Paternò und Spica²⁾ bei deren Behandlung mit Zinkäthyl (d. h. beim Ueberführen von $-\text{CH}_2\text{Cl}$ in $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$) ein bei 211—213° (corr.) siedendes *p*-Propylisopropylbenzol erhalten haben, welches verschieden ist von dem zuerst von Körner³⁾ und später von Remsen und Keiser dargestellten, bei 224° (corr.)⁴⁾ siedenden *p*-Dipropylbenzol. Da nun die Einwirkung des Cumylchlorids auf Zinkäthyl und auf Natriummalonsäureäther oder Natracetessigäther ganz analog verläuft, ist es in der That äusserst unwahrscheinlich, dass eine Umlagerung von Isopropyl in normales Propyl

¹⁾ Vergl. diese Berichte XVI, 449.

²⁾ Diese Berichte X, 1746.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 223.

⁴⁾ Jahresberichte 1883, 1286.

in diesen zwei Fällen stattfinden würde, da keine Umlagerung in jenem eintritt. Dies wäre aber der Fall, wenn die oben beschriebene »Cumanylpropionsäure« normales Propyl enthielte. Schliesst man aber hieraus, dass die fragliche Säure ein Isopropylderivat sei, so ist ein solches Resultat mit den Verhältnissen, welche ich in einem früheren Aufsatz¹⁾ hervorgehoben habe, nicht in Einklang zu bringen.

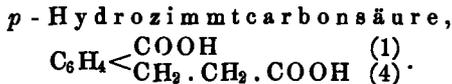
Um nun die somit noch offene Frage nach der Constitution der »Cumanylpropionsäure« experimentell aufzuklären, habe ich eine ganze Reihe Versuche angestellt, um eine Säure von der fraglichen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode zu Folge ganz bestimmter Propylgruppe — sei es normales Propyl oder Isopropyl — zu gewinnen. Da diese Versuche aber sämmtlich in der Hauptsache erfolglos ausgefallen sind, verzichte ich, auf einen Bericht darüber einzugehen.

Schliesslich habe ich nun eine erneute Untersuchung über die früher von mir beschriebene, leider äusserst schwer zugängliche *o*-Nitro-*p*-propylzimmensäure nebst ihren Derivaten in Angriff genommen, um den eben angedeuteten Widerspruch zu lösen. Ich hoffe darüber bald berichten zu können.

423. Oskar Widman: Ueber die *p*-Hydrozimmtcarbonsäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die Constitution der Cumanylpropionsäure habe ich diese Säure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt und dabei eine früher nicht dargestellte Säure bekommen. Es hat sich erwiesen, dass die Propylgruppe dabei zu Carboxyl oxydirt wird.



Die Cumanylpropionsäure wurde mit einer Mischung von 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) und 2 Theilen Wasser gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Bei dem Erkalten schied sich das Product in Form von farblosen, kleinen Kugeln ab. Die gebildete Säure ähnelt zwar der Terephtalsäure sehr, ist aber davon verschieden. Sie wird langsam, aber reichlich von kochendem Wasser oder kochendem

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2779.