

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.

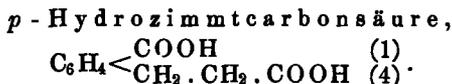
Um nun die somit noch offene Frage nach der Constitution der »Cumanylpropionsäure« experimentell aufzuklären, habe ich eine ganze Reihe Versuche angestellt, um eine Säure von der fraglichen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode zu Folge ganz bestimmter Propylgruppe — sei es normales Propyl oder 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

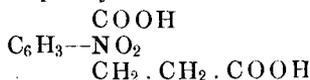
¹⁾ Diese Berichte XIX, 2779.

Alkohol gelöst. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 277—278° unter ziemlich starker Sublimirung. Die Ausbeute ist gut.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.86	61.50 pCt.
H	5.15	5.18 »

Die Säure ist isomer mit der vor längerer Zeit von Gabriel und Michael¹⁾ dargestellten *o*-Hydrozimmtcarbonsäure, welche bei 165—166° schmilzt.

m-Nitro-*p*-Hydrozimmtcarbonsäure,



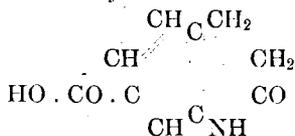
1 Theil Hydrozimmtcarbonsäure wurde in ein unmittelbar vorher bereitetes und deshalb noch warmes Gemisch von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure schnell eingetragen. Die Säure wurde leicht gelöst und die Lösung blieb eine Zeit stehen. Darauf wurde Wasser zugesetzt, wobei nur eine unbedeutliche Fällung entstand. Erst nach 24 Stunden hatte sich die Nitrosäure vollständig und zwar in krystallinischer Form abgeschieden.

Der Körper ist sogar in kaltem Methylalkohol ausserordentlich leicht löslich. Er löst sich auch leicht in Alkohol und in kochendem Wasser oder 50procentiger Essigsäure. In Benzol ist er unlöslich. Aus den Lösungen krystallisirt die Säure langsam und schlecht. Zur Reinigung wurde sie deshalb nur einmal mit Benzol und einigen Tropfen Holzgeist ausgekocht. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_6$	Gefunden
C	50.21	50.26 pCt.
H	3.76	4.25 »
N	5.86	6.13 »

Bei der Reduction giebt diese Säure

Hydrocarbostyrylbenzcarbonsäure,



1 Theil Nitrosäure wurde in Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von 7 Theilen krystallisirtem Ferrosulfat versetzt. Nach dem Abfiltriren des Ferrihydrats wurde eine gelbe Lösung mit schöner, blauer Fluorescenz erhalten. Nach Ansäuern mit Salzsäure entstand anfangs kein Niederschlag, nach einer Weile aber krystallisirten schöne,

¹⁾ Diese Berichte X, 2204.

glänzende Blätter aus, welche auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden, gelben Decke zusammentrockneten. Der Körper schmilzt in starker Hitze und erstarrt krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Die Substanz ist in siedendem Benzol unlöslich und löst sich nur äusserst schwer in siedendem Alkohol oder Holzgeist. Von siedend heissem Wasser wird sie unbedeutend aufgenommen.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_3$	Gefunden
C	62.83	62.77 pCt.
H	4.71	5.01 >
N	7.33	7.43 >

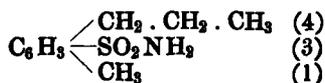
Der Methyläther, $CH_3O.CO.C_6H_5$ $\left\{ \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \\ NH.CO \end{array} \right.$, wird erhalten, wenn die freie Säure in siedendem, mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigtem Methylalkohol aufgelöst wird. Er ist in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen, gelben Krystallen, welche oft in Form von dicken, viereckigen Tafeln ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	64.39	64.19 pCt.
H	5.37	5.57 >

424. Oskar Widman: Ein neuer Beitrag zur Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einigen Jahren haben I. Remsen und W. C. Day¹⁾ das β -Cymolsulfamid:



mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und dabei eine α -Sulfamin-*p*-propylbenzoesäure von folgender Zusammensetzung:



¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1883 S. 1284 u. 1286. — Diese Berichte XVI, 2511 und 2512 (Ref.). Die Originalabhandlungen, welche ich nicht gesehen habe, sind im Americ. chem. Journ. 5, 149 und 161 wiederzufinden.