

499. Oskar Widman: Ueber die Constitution der Cumenylpropionsäure. II.

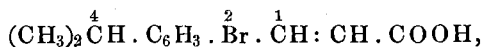
(Eingegangen am 15. October.)

Die Untersuchung, welche ich in der vorigen Mittheilung unter demselben Titel¹⁾ beschrieben habe, führte zu dem Schluss, dass die Cumenylpropionsäure ein Isopropylderivat ist. Wie ich schon damals hervorhob, ist dies jedoch mit dem Ergebnisse unvereinbar, zu welchem ich bei dem Studium der Derivate der *o*-Nitropropylzimmtsäure²⁾ gelangt bin. Um diesen Widerspruch zu lösen, habe ich nun eine grössere Menge der äusserst schwer zugänglichen *o*-Nitropropylzimmtsäure dargestellt und darüber eine erneute Untersuchung angestellt in der Absicht, aus derselben Schritt für Schritt die Nitrogruppe zu eliminiren und so eine »Cumenylpropionsäure« mit normaler Propylgruppe zu erlangen, wodurch man eine entscheidende Antwort auf die vorliegende Frage erhalten könnte. Eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe in Richtung nach Isopropyl war nämlich in diesem Falle nicht zu befürchten. Ueber diese Untersuchung möchte ich im Folgenden berichten.

Die *o*-Nitropropylzimmtsäure wurde zuerst in die entsprechende Amidosäure übergeführt, welche, wie auch immer vorher, die früher angegebenen Eigenschaften besass und bei 154—155° schmolz.

Da die gewöhnliche Methode, durch Diazotirung die Amidogruppen direct zu eliminiren, bekanntlich oft fehlschlägt, indem Aethoxyderivate gebildet werden, und in jedem Falle unzuverlässig ist, wählte ich den Weg, die Amidosäure unter Anwendung der Diazoreaction zuerst in Brom- und Chlorderivate überzuführen, um das Halogen dann durch Behandlung mit Natriumamalgam zu eliminiren. Diese Methode wandte ich auch, und zwar zuerst auf die *o*-Amidocumenylacrylsäure an, um eine Vergleichung zwischen den Derivaten der beiden isomeren Säuren zu ermöglichen.

Was zunächst die *o*-Bromcumenylacrylsäure:

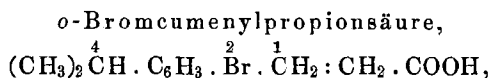


betrifft, so ist es mir trotz einer Menge verschiedener Versuche, ausgeführt bald mit der stärksten (spec. Gew. 1.8), bald mit schwächerer (1.45) Bromwasserstoffsäure, bald mit, bald ohne Kupferbromür, nie gelungen, dieselbe ganz rein zu bekommen. Sie schmolz ziemlich unscharf bei etwa 134° und enthielt, nach dem Analysenergebnisse zu urtheilen, etwas Oxysäure. Der Bromgehalt betrug z. B. bei zwei ver-

1) Diese Berichte XXII, 2266.

2) Diese Berichte XIX, 2779.

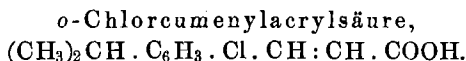
schiedenen Bereitungen resp. 28.91 und 27.29 pCt. (ber. für $C_{12}H_{13}BrO_2 = 29.74$ pCt.). Der Körper krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in farblosen, langen, platten Nadeln.



wird aus dieser Säure leicht in ganz reinem Zustande erhalten. 1 Theil Bromcumenylacrylsäure wurde $\frac{3}{4}$ Stunde mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure und 1 Theil rothem Phosphor gekocht. Nach Erstarren des Products wurde die Säure abfiltrirt und nach Entfärbung mit schwefliger Säure in Ammoniak gelöst. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein langsam erstarrendes Oel aus. Dies wurde leicht von siedendem Petroleumäther aufgenommen und krystallisirte daraus in langen, feinen Nadeln, welche scharf und constant bei 55.5° schmolzen.

Ber. für $C_{12}H_{13}BrO_2$	Gefunden
C 53.14	53.48 pCt.
H 5.53	5.88 »

Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht diese Säure leicht in die bekannte, bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure über.



Diese Säure kann weit leichter als das Bromderivat in reinem Zustande erhalten werden, wahrscheinlich weil sie etwas schwerer löslich ist und deshalb besser krystallisirt. Aequivalente Mengen *o*-Amidocumenylacrylsäure und Natriumnitrit wurden in der kleinsten Menge Natronlauge gelöst und die Lösung nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure in eine kochende Lösung von Kupferchlorür in ziemlich viel rauchender Salzsäure eingegossen. Die dabei ausfallende Säure ist roth, entfärbt sich aber beim Umkrystallisiren aus Essigsäure und krystallisirt in glänzenden, bei $133 - 134^{\circ}$ scharf und constant schmelzenden Blättern.

Ber. für $C_{12}H_{13}ClO_2$	Gefunden
Cl 15.81	15.34 pCt.

Als nun die Amidopropylzimmtsäure durch Diazotirung und folgende Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure in das Bromderivat übergeführt wurde, entstand ein Körper, der der oben beschriebenen *o*-Bromcumenylacrylsäure ähnelte und wie diese unscharf, doch etwas niedriger (etwa 128°) schmolz. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ergab er ein Product, das aus Petroleumäther in langen, platten Nadeln krystallisirte, welche scharf bei 55.5° oder gerade bei derselben Temperatur, wie die oben beschriebene *o*-Bromcumenylpropionsäure schmolzen. Mit dieser Säure ist jene auch sicher identisch.

Da dieses Ergebniss ganz unerwartet war, wurde ich dazu veranlasst, durch wiederholte Umkrystallisationen der *o*-Amidopropylzimmtsäure zu untersuchen, ob sie möglicherweise etwas von der bei 165° schmelzenden *o*-Amidocumenylacrylsäure enthalten könnte. Es zeigte sich dabei, dass der Schmelzpunkt bald bis auf 165° stieg und dass das so erhaltene Präparat durch Farbe, das Aussehen der Krystalle u. s. w. eine unverkennbare Aehnlichkeit mit *o*-Amidocumenylacrylsäure aufwies. Die ersten Mutterlaugen gaben nach Concentriren eine Krystallisation vom Schmelzpunkte 145°. Bei der Umkrystallisation dieser Fraction stieg der Schmelzpunkt wieder bis auf 165°, dieses Präparat war aber anfangs braun, nicht gelb und wurde bei erneuten Krystallisationen nach und nach entfärbt, bis es so gut wie farblos wurde. Aus Aether schied sich der Körper in schönen Krystallen ab, bald mit 6-, bald mit 8-seitiger Begrenzung, völlig gleich einem Präparate von *m*-Amidocumenylacrylsäure. Dass die Substanz in der That aus der Metasäure bestand, ging ausserdem daraus hervor, dass sie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die früher von mir dargestellte, bei 240° schmelzende *m*-Acetamidocumenylacrylsäure ergab.

Die angewendete, als *o*-Amidopropylzimmtsäure aufgefasste Säure war also eine Mischung von Ortho- und Metaamidocumenylacrylsäure, in welcher jene mit etwa zwei Drittel, diese mit einem Drittel vorhanden war. Infolge dessen war auch zu vermuthen, dass die *o*-Nitropropylzimmtsäure in der That eine Mischung von ungefähr zwei Drittel Ortho- und einem Drittel Metanitrocumenylacrylsäure sein könnte.

Die *o*-Nitropropylzimmtsäure wird bekanntlich als Nebenproduct bei der Nitrirung von Cumenylacrylsäure erhalten, indem hauptsächlich *o*-Nitrocumenylacrylsäure und *p*-Nitrozimmtsäure gebildet werden. Die letztere bleibt bei wiederholten Auskochungen mit Benzol ungelöst und die *o*-Nitrocumenylacrylsäure wird dann aus der Lösung nach ein paar Umkrystallisationen leicht rein erhalten. In den Mutterlaugen dieser Säure tritt die *o*-Nitropropylzimmtsäure auf, deren weitere Verarbeitung ich auf folgende Weise beschrieben habe¹⁾: »Die gesammten Mutterlaugen wurden stark concentrirt und abgekühlt. Dabei schied sich eine fast die ganze Flüssigkeit erfüllende, undeutlich krystallisirte Masse von graubrauner Farbe ab. Sie ist in Benzol sehr leicht löslich. Wird 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 Ballen vereinigten Nadeln. Bei drei auf einander folgenden Umkrystallisationen aus Benzol blieb

¹⁾ Studien in der Cuminreihe, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. III 1885, S. 152.

sie ganz unverändert. Zur Controle wurde sie noch einmal aus Alkohol krystallisirt; der Körper zeigte aber dabei denselben Schmelzpunkt«. Ich fügte dann hinzu: »Dass der Körper wirklich eine selbständige, von den anderen beiden isomeren Nitrocumenylacrylsäuren verschiedene Verbindung ist, darf man wohl als unzweifelhaft ansehen. Das Meta-derivat krystallisirt in bei 141° schmelzenden Nadeln, das Orthoderivat in bei 154° schmelzenden Nadeln, die sich nie zu Ballen vereinigen. An jenes erinnert die Verbindung gar nicht, besonders da sie eine gelbe Amidosäure ergiebt. Der Orthosäure steht sie zwar näher, da sie gleichzeitig mit dieser gebildet wird und da die *o*-Amidosäure auch gelb gefärbt ist, unterscheidet sich aber davon scharf durch den um 31° niedrigeren Schmelzpunkt und einen anderen Habitus der Krystalle. Dass eine in der Orthosäure vorhandene Verunreinigung den Schmelzpunkt herabdrücken und ihre Krystallisirung beeinflussen würde, kann auch nicht angenommen werden, da die fragliche Verbindung an und für sich jedes Kennzeichen von Reinheit besitzt und es ganz unbegreiflich wäre, warum ein kleiner Theil der *o*-Nitrocumenylacrylsäure sich so ausserordentlich schwer reinigen lassen sollte, während der grösste Theil durch nur eine oder höchstens zwei Krystallisationen rein wird«.

Aus diesen Gründen musste ich die Substanz als einen einheitlichen Körper und aus gewissen, angeführten Ursachen als *o*-Nitropropylzimmtsäure auffassen. Ich kann nunmehr hinzufügen, dass ich seitdem wiederholt sowohl die Nitrosäure als die Amidosäure dargestellt und immer dieselben Schmelzpunkte und dieselben Eigenschaften im Uebrigen beobachtet habe, welche ich bei deren erster Beschreibung angegeben. Ueberhaupt habe ich nie vorher die geringste Andeutung, dass Mischungen statt chemischer Individuen vorlagen, wahrgenommen¹⁾.

Indessen ist nichtsdestoweniger die sogen. *o*-Nitropropylzimmtsäure ein Gemisch von etwa zwei Dritteln *o*-Nitrocumenylacrylsäure und einem Drittel *m*-Nitrocumenylacrylsäure, was ausser oben erwähnter Beobachtung bei dem Amidoderivate auch daraus hervorgeht, dass wenn man 2 Theile reine Ortho- mit 1 Theil Metanitrocumenylacrylsäure zusammenmischet, man einen Körper erhält, welcher bei Umkrystallisationen ganz dasselbe Verhalten aufweist wie die *o*-Nitropropylzimmtsäure. Nachdem er ein

¹⁾ Da die Ausbeute an Nitrosäure sehr schlecht ist (nur 3 pCt. von angewendeter Cumenylacrylsäure), habe ich, um Verlust zu vermeiden, immer vorher die Amidosäure nur einmal und zwar aus Benzol krystallisirt, was ich ruhig thun zu können glaubte, da ich vorher die Nitrosäure genau gereinigt hatte und es sich bei der Reduction der *o*-Nitrocumenylacrylsäure mit Ferrohydrat erwiesen hatte, dass die Amidosäure direct rein erhalten wird.

homogenes Aussehen angenommen hatte, habe ich denselben dreimal nach einander umkrystallisirt, ohne irgend eine Veränderung in dem Schmelzpunkte zu sehen. Der Körper schmolz in diesem Falle bei 125°.

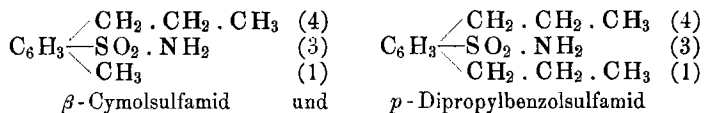
Dass zwei isomere Körper, die nicht isomorph sind und sogar in ganz verschiedenen Typen krystallisiren (der eine in Nadeln, der andere in Tafeln) sich zu Krystallen besonderer Art, mit constantem Schmelzpunkte, eigenen Löslichkeitsverhältnissen und wenigstens im Grossen Ganzen constanter Zusammensetzung, zusammenschliessen können, ist ein in hohem Grade bemerkenswerthes Verhalten, das wohl geeignet ist, die Forschung irrezuführen. Glücklicherweise dürften jedoch solche Fälle äusserst selten sein, wenn auch nicht ganz unbekannt, wie z. B. bei α -Thiophensulfonsäure nebst α -Thiophensäure, α -Dichlornaphtalin u. a.

Demnach fällt indessen jeder Grund weg für die Annahme, dass die Cumenylpropionsäure eine normale Propylgruppe enthalte. Die bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure ist somit unzweifelhaft ein Isopropylderivat. Aus derselben Ursache ist auch das bei 134—135° schmelzende »Propylhydrocarbostyryl« ein Isopropylderivat und kann Hydrocumostyryl benannt werden. Schliesslich ist auch die Säure, welche ich neben *o*-Nitrocuminsäure (resp. *o*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure) bei der Oxydation der »*o*-Nitropropylzimmtsäure« erhielt und welche ich der Bildungsweise nach als *o*-Nitropropylbenzoësäure auffasste, nichts anderes als *m*-Nitrocuminsäure, womit auch der gefundene Schmelzpunkt (156—157.5°) gut stimmt.

500. Oskar Widman: Ueber die Umlagerungen des Propyls in Isopropyl innerhalb der Cuminreihe.

(Eingegangen am 15. October.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass, wenn man in den beiden analog zusammengesetzten Verbindungen:



die in Parastellung hinsichtlich der Propylgruppe befindlichen Gruppen in Carboxyl überführt, eine Umlagerung des Propyls in Isopropyl in jenem, nicht aber in diesem Falle eintritt, d. h. wenn Methyl, nicht aber wenn Propyl oxydirt wird. Dasselbe ist übrigens auch der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2274.