

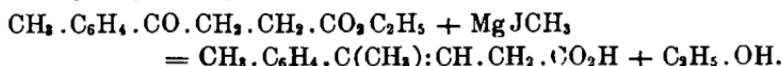
79. H. Rupe und A. Steinbach: Über Curcumaöl.
III: Synthese der γ -*p*-Tolyl- γ -methyl-*n*-buttersäure.

(Eingegangen am 24. Februar 1910.)

Wie wir in unserer letzten Mitteilung über Curcumon¹⁾ mitteilen, war es unsere Absicht, die für die Curcumasäure in Frage kommenden Säuren synthetisch darzustellen, um so die Konstitution des Ketons aus dem Curcumaöl festzustellen. Wir beginnen mit der Beschreibung der Synthese der γ -*p*-Tolyl- γ -methyl-*n*-buttersäure. Die als Ausgangsmaterial nötige γ -*p*-Toluypropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde aus Toluol, Bernstein säureanhydrid und Aluminiumchlorid nach Katzenellenbogen²⁾ dargestellt.

γ -Methyl- γ -*p*-tolyl-isocrotonsäure.

Man erhält diese Säure und ihren Äthylester bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf den Ester der Toluypropionsäure,



Daneben entsteht auch der Äthylester.

Der Äthylester der Toluypropionsäure (durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dargestellt) bildet, aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, kurze Nadeln, ohne besonderen Glanz vom Schmp. 42—43°. Er ist in Wasser schwer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

30 g dieses Esters werden in wenig absolutem Äther gelöst, dazu läßt man mittels eines Hebers eine Lösung von Methylmagnesiumjodid, bereitet aus 27 g Jodmethyl, 4.5 g Magnesiumfeile und 80 g Äther hinzutropfen. (Läßt man umgekehrt den Ester in die Lösung des Grignardschen Salzes einfließen, so erfolgt fast keine Addition.) Bald setzt eine lebhafte Reaktion ein, zum Schlusse erwärmt man noch etwas. Man zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure und Eiswasser und schüttelt die abgehobene Ätherschicht mit Sodalösung gründlich durch. Im Äther bleiben etwa 15 g eines Gemenges von unverändertem Ketoester (ca. 9 g) und dem Ester der neuen Säure. Aus der alkalischen Lösung aber fällt man mit Mineralsäure die γ -Methyl- γ -*p*-tolyl-isocrotonsäure (13.8 g) aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen krystallisiert man aus Auto-Benzin um.

Die Säure bildet große, glänzende, dünne Blättchen, ohne Geschmack, vom Schmp. 86—87°. Sie ist schwer in Wasser, schwer in

¹⁾ Rupe und Steinbach, B. 43, 3465 [1910].

²⁾ Katzenellenbogen, B. 34, 3828 [1901].

Alkohol, Äther und Benzol löslich, ziemlich schwer in kaltem Petroläther, den man zweckmäßig zum Umkrystallisieren benutzt.

0.1768 g Sbst.: 0.4923 g CO₂, 0.1209 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 0.3911 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₂ Ber. C 75.75, H 7.42.
Gef. » 75.92, 75.65, » 7.64, 7.48.

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf den Ester der Ketosäure ist also merkwürdigerweise ein großer Teil des Esters verseift worden.

Lacton der γ -Methyl- γ -*p*-tolyl- γ -oxy-*n*-buttersäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \overline{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})}$

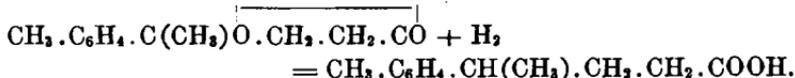
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

14.5 g Methyl-tolyl-isocrotonsäure (es kann dazu die rohe, aus der Sodalösung ausgefällte Säure benutzt werden) werden mit 200 ccm Schwefelsäure von 10 %, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten scheidet sich am Grunde des Kolbens ein gelbes Öl ab. Man nimmt in Äther auf und schüttelt zweimal gründlich mit kalt gesättigter Sodalösung durch; dadurch werden 1—2 g unveränderte Säure entfernt, die nach dem Ansäuern schmierig ausfällt. Der Äther wird abdestilliert, das zurückbleibende Lacton, ein gelbliches Öl, wird beim Stehen im Vakuumexsiccator, besonders wenn man animpfen kann, rasch fest und hart. Ausbeute an Rohprodukt, das schon recht rein ist: 12.5 g (86 % der Theorie). Man krystallisiert aus Auto-Benzin um und erhält beim Stehen der Lösung prachtvolle, glänzende, flächenreiche Prismen, welche bei 52° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Das Lacton hat einen eigentümlichen Geruch, der entfernt an Cumarin erinnert.

0.1423 g Sbst.: 0.3971 g CO₂, 0.0970 g H₂O.
 C₁₃H₁₄O₂ Ber. C 75.75, H 7.42.
 Gef. » 76.11, » 7.62.

Die Säure selbst hat eine große Neigung, in das Lacton überzugehen; nach längerem Stehen, besonders rasch im Exsiccator, verwandelt sie sich in ein dickes, gelbes Öl.

γ -*p*-Tolyl- γ -methyl-*n*-buttersäure,



5 g des reinen, krystallisierten Lactones, 50 g Jodwasserstoffsäure, spez. Gew. 1.702, und 4 g gereinigter roter Phosphor werden 5 Stunden lang am Rückflußkühler im gelinden Sieden erhalten. Dann

verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Äther. Der Äther wird gründlich (auf der Maschine) mit Sodalösung durchgeschüttelt, letztere wird dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Die aus dem Äther gewonnene rohe Säure reinigten wir durch Überführung in das Calciumsalz; dies entsteht durch Versetzen der Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium. Wir krystallisierten es zweimal aus einem Gemische von 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol um; es scheidet sich beim Erkalten in weißen, muschelförmig vereinigten Nadeln ab. Sie sehen sehr ähnlich aus, wie die Krystalle des Calciumsalzes der Curcumasäure; wie diese, schmelzen sie auch beim Kochen mit Wasser¹⁾. Die aus dem Salze erhaltene Säure destillierte unter 9 mm Druck bei 173—174° sehr konstant. Beim Stehen wurde sie allmählich, rasch beim Animpfen, fest und hart; sie stellt ein Aggregat feiner, undurchsichtiger, weißer Prismen vor, von muschelförmigem Bruch und Gefüge, der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Die Ausbeute ist ordentlich, 20 g Lacton liefern 14.9 g reine Säure, das ist 74 % der Theorie.

0.1355 g Sbst.: 0.3719 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74.96, H 8.39.

Gef. » 74.85, » 8.53.

Die *p*-Tolyl-methyl-buttersäure gleicht sehr der Curcumasäure aus Curcumon, denn diese siedet unter 12 mm bei 168—170° und schmilzt bei 33—34°; bedenkt man, daß die Säure aus Curcumon optisch-aktiv, die synthetische aber inaktiv ist, so würde das durchaus zur Erklärung dieser Unterschiede hinreichen. Auch zeigt die synthetische Säure dieselbe große Löslichkeit in allen gebräuchlichen Solvenzien, mit Ausnahme von Wasser, so daß sie nur schwierig umzukrystallisieren ist.

Trotzdem aber müssen die beiden Säure ganz verschiedene Konstitution besitzen. Zerreibt man kleine Proben der beiden Verbindungen miteinander, so zerfließt das Gemenge und läßt sich, auch durch Abkühlen im Kältegemisch, nicht mehr fest erhalten. Ferner sind die beiden Toluidin-Derivate ganz verschiedene Körper.

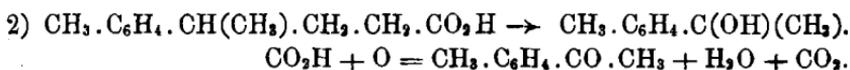
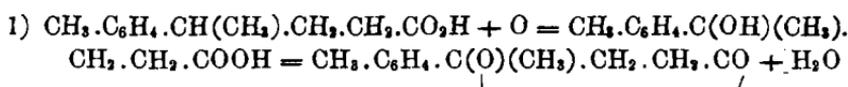
Zu ihrer Darstellung wurden je 2 g der beiden Säuren in Benzollösung mit 0.7 g Phosphorichlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; die von der phosphorigen Säure abgegossene Benzollösung des Chlorides wurde mit 1.5 g *p*-Toluidin und 4 g Pyridin stehen gelassen. Man versetzte dann mit Wasser, verjagte das Pyridin und Benzol auf dem Wasserbade, rührte mit verdünnter Salzsäure durch und krystallisierte den abgesogenen festen Körper aus Petroläther oder einem Gemische von diesem und Methylalkohol um. Das aus der synthetischen Methyl-tolyl-buttersäure erhaltene Toluidinderivat zeigte den Schmp. 77—79°, das aus Curcumasäure gewonnene schmolz bei 126—127°.

¹⁾ Es wurde leider versäumt, das Calciumsalz zu analysieren.

Endlich gab auch die synthetische Säure bei der Oxydation mit Permanganat zum Teil Produkte, die aus der Curcumasäure nicht erhalten worden waren.

5 g *p*-Tolyl-methyl-buttersäure wurden in Sodalösung genau so, wie früher die Curcumasäure, mit Permanganat oxydiert: man fügte unter Kühlung mit Eiswasser portionenweise 4-prozentige Permanganatlösung hinzu; verbraucht 400 ccm (Curcumasäure brauchte 900 ccm). Zunächst wurde alkalisch Wasserdampf eingeleitet, die 100 ccm Destillat versetzte man mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat. Über Nacht schieden sich feine, gekreuzte Prismen ab, der Körper erwies sich als identisch mit dem Semicarbazon des *p*-Tolyl-methylketones, der Schmelzpunkt lag, nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 204–206°, der Mischschmelzpunkt mit reinem Tolylmethylketon-Semicarbazon war der gleiche.

Der vom Braunstein abgesaugte Destillationsrückstand wurde nach dem Ansäuern mit Äther gründlich ausgezogen und der Rückstand nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Es ging langsam ein Öl über, das nach dem Extrahieren mit Äther fest wurde; nach dem Umkrystallisieren aus Benzin hatte es den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des oben beschriebenen Lactones der *p*-Tolyl-methyl- γ -oxy-buttersäure. Dies ist das Hauptprodukt der Oxydation; es wurde über 1 g davon erhalten. Die Oxydation war also folgendermaßen verlaufen:



Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation des Lactones wurde stark eingeengt und dann erkalten gelassen; es schied sich eine mit Schmierem durchtränkte Krystallmasse ab; sie wurde zuerst auf Ton gestrichen, dann einmal aus kochendem Benzol, worin die Substanz nicht allzu leicht löslich war, schließlich mehrere Male aus Wasser umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 150–151°. Die sehr kleine Menge, die wir nur von diesem Körper erhielten, erlaubte eine nähere Untersuchung nicht. Doch hatten wir unter den Oxydationsprodukten der Curcumasäure eine Säure isoliert, die wir für eine Oxysäure hielten, und deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 150–151° lag. Indessen sind die beiden Verbindungen nicht identisch, denn reibt man sie zusammen, so sinkt der Schmelzpunkt des Gemisches auf 125–135°.

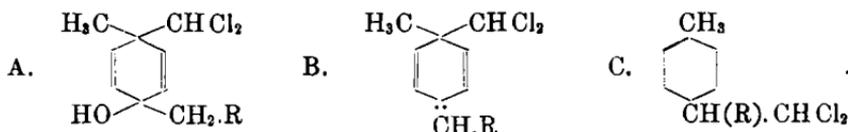
Das Ergebnis der Oxydation der Tolyl-methyl-buttersäure war für uns insofern von Wichtigkeit, als wir hier als Hauptprodukt ein Lacton

erhalten hatten; bei der Curcumasäure war ein solches nicht entstanden. Das lehrte uns, daß eine Konstitutionsformel für die Curcumasäure aufgestellt werden muß, welche die Bildung eines Lactones bei der Oxydation ausschließt.

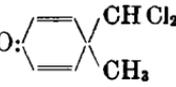
80. K. Auwers: Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über eine Carbonsäure aus der Semibenzolgruppe.

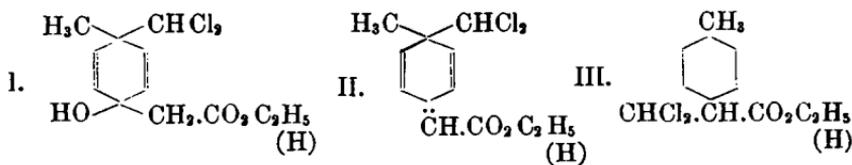
(Eingegangen am 21. Februar 1911.)

In früheren Untersuchungen¹⁾ konnte ich mit meinen Mitarbeitern feststellen, daß allgemein Alkohole des Typus A durch Wasserabspaltung in die von mir als Semibenzolderivate bezeichneten Verbindungen B übergehen und diese sich ihrerseits mit größter Leichtigkeit weiter in die isomeren aromatischen Substanzen vom Schema C umlagern.



Es fragte sich, ob die gleiche merkwürdige Wanderung des chlorhaltigen Radikals eintreten würde, wenn R nicht, wie in den bisher untersuchten Beispielen, ein Alkyl, sondern eine andere Gruppe, z. B. ein Carboxyl, ist. Es wurden daher Versuche angestellt, ob sich die hydroaromatischen Ketone, die zur Darstellung jener Substanzen gedient hatten, auch in Oxy-carbonsäureester überführen lassen, und ob diese Verbindungen dann dieselbe Folge von Umwandlungen erleiden wie die analogen Alkohole.

Die Versuche haben ein positives Ergebnis gehabt; denn es gelang, ausgehend von dem Keton  die folgenden Ester und Säuren darzustellen:



¹⁾ B. 36, 1861, 3902 [1903]; 38, 1697 [1905]; 39, 3748 [1906]. A. 352, 219, 273, 288 [1907].