©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Substitutions-Derivate der Cuminsäure und über Oxycuminsäure.

Von Dr. Ed. Czumpelik.

Obgleich diese Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, so sind die Resultate dennoch so weit gediehen, daß ich mir erlaube, um mir die Priorität zu wahren, die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die angezogenen Körper der k. Akademie der Wissenschaften vorzulegen.

Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen gab Herr Prof. A. Kekulé, in dessen Laboratorium ich im Sommersemester gearbeitet habe, und der mich aufforderte, mich dem Studium der Substitutions-Producte der Cuminsäure in der Art zu unterziehen, um die Halogenisirung derselben in der Seitenkette, also $C_6H_4 \begin{cases} C_3H_6Cl \\ COOH \end{cases}$ zu erzielen, und so dann durch Substitution des Halogens durch Hydroxyl zu einer Säure zu gelangen, die in ihren Seitenketten halb Alkohol und halb Säure, demnach von der Constitution $C_6H_4 \begin{cases} C_3H_6OH \\ COOH \end{cases}$ wäre. Ich habe mich dieser Arbeit unterzogen, die von mir selbstständig durchgeführt wurde.

Vor einiger Zeit hatten bereits die beiden Chemiker A. Naquet und W. Longuinine (Compt. rend. t. 62, p. 1031) Bromcuminsäure dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Brom auf cuminsaures Silber. Nachdem das Brom absorbirt war, wurde das Product mit Äther behandelt, die ätherische Flüssigkeit verdunstet, wobei die Säure krystallisirte.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Gemenge von Cuminsäure mit Bromcuminsäure hinwiesen. Durch Behandlung mit kochendem Wasser wurde die Cuminsäure entfernt und die zurückgebliebene gebromte Säure nach dem Umkrystallisiren der Analyse unterworfen, welche zu der Formel $C_{10}H_{11}BrO_2$ führte. Das dargestellte Silber-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

salz wurde durch Wasser selbst bei einer Temperatur von 150° nicht zersetzt und die Verfasser haben auf diesem Wege keine Oxycuminsäure erhalten können. Ich versuchte zuerst die Chlorirung der Cuminsäure in ihrem Alkoholreste zu bewirken. Zu dem Ende wurde Cuminsäure durch Phosphorpentachlorid in das entsprechende Säurechlorid verwandelt, und in dieses Chlorgas bei der Temperatur von 260° eingeleitet. Die Reaction erfolgt unter Abscheidung von viel Chlorwasserstoff, dieselbe ist jedoch eine tief eingreifende, da die Flüssigkeit sehr geschwärzt und verdickt wird.

Ein wiederholter Versuch bei einer Temperatur von 160° verlief besser, und es konnten durch fractionirte Destillation mehrere Portionen des gechlorten Chlorids getrennt werden. Der Versuch zeigte jedoch, daß das Chlor sowohl in den Benzolkern, als auch in die Nebenkette eingedrungen war, und es wurden diese Producte vor der Hand nicht weiter untersucht.

Glücklicher war ich in dem Erfolge, als ich Brom auf Cuminsäure direct bei einer Temperatur von 120° bis 130° einwirken ließ. Zu dem Ende wurde eine gewogene Menge von Cuminsäure in einen kleinen Kolben gebracht, dieser in ein Paraffinbad bei der bezeichneten Temperatur eingesenkt und mittelst trockener Luft die berechnete Menge Brom eingeblasen. Dieser Versuch wurde später in der Art modificirt, daß in geschmolzene Cuminsäure aus einem Tropfgefäße direct das Brom in kleinen Portionen eingeführt wurde. Der Proceß verläuft beiderseits glatt unter Ausscheidung von Bromwasserstoffsäure.

Die bromirte Säure wurde in Alkohol gelöst, durch Wasser fractionirt gefällt, bis die sich abscheidenden Flocken weiß niederfielen, hierauf filtrirt und der in der Flüssigkeit noch aufgelöste Theil durch Wasser vollkommen ausgefällt, gewaschen und aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Prüfung auf die Stellung des Broms in diesem gebromten Producte ergab, daß dasselbe der Hauptmasse nach in dem Propylreste der Cuminsäure, ein Theil jedoch auch in dem Kerne sich befindet, und es wurde demnach die bromürte Säure mit alkoholischer Kalilauge behandelt, wobei Bromkalium ausgeschieden wurde. Das Kalisalz wurde mit Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoff zersetzt, die Säure filtrirt und ausgewaschen und hierauf mit Barytwasser zusammengebracht, zum Sieden erhitzt, wobei ein schwer löslicher

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Niederschlag entsteht, während ein Theil der Säure als Barytsalz in Lösung übergeht. Es wurde die Lösung filtrirt, dann Kohlensäure zur Abscheidung des überschüssigen Baryts eingeleitet, wiederholt filtrirt, zum Sieden erhitzt, um das etwa entstandene saure kohlensaure Baryum zu zersetzen und endlich der Krystallisation überlassen, wo das Barytsalz bei langsamem Verdunsten in sehr schönen, sternförmig gruppirten Warzen anschießt. Die daraus abgeschiedene Säure, sowie überhaupt die durch die Behandlung mit Barytwasser in Lösung übergegangene Säure ist bromfrei.

Die Analysen des Barytsalzes ergaben folgende Resultate:

I.	0·2658 Grm. Barytsalz gaben	0·1256 Grm. SO_4Ba.
II.	0·2274	0·1076
III.	0·1428	0·0676

Die einfachste empirische Formel $C_{10}H_{11}BaO_3$ mit dem alten Atomgewichte des Baryums 68·6 erfordert für die Oxycuminsäure 27·74 % Baryum.

Es entsprechen die Resultate der drei angeführten Analysen folgenden Zahlen:

	Theorie	Versuch
I.	27·74 % Ba	27·71 % Ba
II.	27·74 % Ba	27·84 % Ba
III.	27·74 % Ba	27·80 % Ba.

Die aus der Barytlösung abgeschiedene Säure der Elementaranalyse unterworfen, gab folgende Resultate:

0·3214 Grm. Substanz gab	0·7998 Grm.	CO_2
und	0·1980	H_2O

Diesen Zahlen entsprechen 67·84 % C und 6·53 H, während die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ 66·86 % C und 6·66 % H erfordert; demnach stellt sich der Kohlenstoffgehalt der Säure etwas zu hoch, der Wasserstoffgehalt dagegen etwas zu niedrig.

Aus dem krystallisirten Barytsalze der Säure, welches bei der Barytbestimmung so scharfe Resultate geliefert hatte, konnte wegen vorgeschrittener Zeit die Säure selbst nicht mehr der Elementaranalyse unterworfen werden. Dessenungeachtet ist es aus den Ana-

lysen des Barytsalzes, welches aus zwei verschiedenen Darstellungen der gebromten Säure herrührte, erhärtet, daß bei der von mir durchgeführten Bromirung ein Theil der Cuminsäure die Substitution in der von mir erhofften Weise, nämlich in der Seitenkette, erleidet:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_4\\CO\,OH\end{cases} + Br_2 = C_0H_9\begin{cases}C_6H_6Br\\CO\,OH\end{cases} + BrH$$

und bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung das Brom gegen Hydroxyl vertauscht, und so in Oxycuminsäure übergeht

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_6Br\\CO,\,OH\end{cases} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = C_6H_4\begin{cases}C_3H_6,\,OH\\CO\,OH\end{cases} + BrK,$$

während ein Theil das Brom in seine Hauptkette aufnimmt, und so wahrscheinlich die von A. Naquet und W. Longuinine dargestellte Bromcuminsäure $C_6H_3Br\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ bildet.

Über den Erfolg meiner weiteren Arbeiten, namentlich über die Trennung der beiden Bromsubstitutionsproducte der Cuminsäure werde ich die Ehre haben, einer h. k. Akademie der Wissenschaften in nächster Zeit meine Versuche zu unterbreiten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Czumpelik Ed.

Artikel/Article: Über Substitutions-Derivate der Cuminsäure und über Oxycuminsäure. 477-480