

61. Oskar Widman: Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen.

[Der Akademie d. Wissenschaften zu Stockholm mitgetheilt am 13. Febr. 1884.]
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da man nunmehr hat constatiren können, dass eine Reihe Atomverschiebungen innerhalb der Propylgruppe nicht nur stattfinden, sondern auch in welcher Richtung und wann sie vor sich gehen, möchte ich mir erlauben, eine übersichtliche Zusammenstellung aller bisher gekannten Fälle von solchen Umlagerungen, insofern sie zu den Cymol- und Cuminreihen gehören, zu geben, um dann einige Erwägungen anzuknüpfen.

Isopropyl lagert sich in folgenden Fällen zu normalem Propyl um:

1. Der Cuminalkohol geht beim Kochen mit Zinkstaub in gewöhnliches Cymol über.¹⁾
2. Das Cumylchlorid ergibt beim Kochen mit Zink und Salzsäure gewöhnliches Cymol.²⁾
3. Das Nitrocymylenchlorid geht beim Kochen mit Zink und Salzsäure in normales Cymidin über.³⁾

Normales Propyl lagert sich in folgenden Fällen zu Isopropyl um:

1. Gewöhnliches, normales Cymol wird beim Durchgang durch den thierischen Organismus zu Cuminsäure oxydirt.⁴⁾
2. Das Cymol wird durch Schütteln mit Natronlauge und Luft in Cuminsäure übergeführt.⁵⁾
3. Normale Cymolsulfonsäure ergibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Oxyisopropylsulfobenzoäure.⁶⁾

¹⁾ Kraut. Ann. Chem. Pharm. Bd. 192, 225; Jacobsen. diese Berichte XII, 434.

²⁾ Paternò und Spica, Jahresbericht 1879, 369.

³⁾ Widman, diese Berichte XV, 166 und vorstehende Mittheilung.

⁴⁾ Nencki & Ziegler, diese Berichte V, 749; Jacobsen, l. c. XII, 512; von Gerichten, l. c. XI, 369.

⁵⁾ Nencki, l. c. XIV, 1144; Journ. f. pr. Chemie N. F. Bd. 23, 96.

⁶⁾ R. Meyer und Boner, diese Berichte XIV, 1136, 2391; Ann. Chem. Pharm. Bd. 220, 6.

4. Das Cymol geht, wie A. Bladin und ich gemeinschaftlich gefunden haben, beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung in Oxyisopropylbenzoësäure über.

5. Thymol, wie ich in vorstehender Mittheilung dargethan habe, ein normales Propylderivat, wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in dieselbe Oxycuminsäure übergeführt¹⁾, welche Lippmann und Lange aus der Metaamidocuminsäure mit salpetriger Säure dargestellt haben. Diese Amidocuminsäure wird durch die Reduction der Meta-nitrocuminsäure mit Schwefelammonium²⁾ oder Ferrohydrat³⁾ gebildet und ist daher ein Isopropylderivat.

6. Carvacrol, welches normales Propyl enthält, weil es bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid gewöhnliches Cymol giebt⁴⁾, geht nach Jacobsen⁵⁾ beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in eine Oxycuminsäure über, welche bei 93° schmilzt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und sich aus einer Wasserlösung in flachen Nadeln oder kurzen Blättchen abscheidet, die auf Fliesspapier zu einer seidenglänzenden Decke zusammentrocknen. Diese Säure ist ohne jeden Zweifel mit der Orthooxycuminsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{\text{O}}{\text{O}}\text{COOH}$, identisch, welche ich durch Kochen einer angesäuerten, wässerigen Mischung von dem Natriumsalze der Orthoamidocuminsäure⁶⁾ und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit hergestellt habe. Das Reactionsproduct unterwarf ich der Destillation mit Wasserdämpfen und erhielt dabei eine bei 93—94° schmelzende Säure mit den oben citirten Eigenschaften.

Da sowohl im römischen Kümmelöl, durch Destillation der Samen von *Cuminum Cyminum* bereitet, als im flüchtigen Oele des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) Cymol und Cuminol neben einander vorkommen, dürfte es auch im höchsten Grade wahrscheinlich sein, dass das eine aus dem anderen sich erzeugt hat und dass somit auch die Lebensprocesse der Pflanze im Stande sind, eine Umlagerung der Propylgruppe zu bewirken, es sei nun, dass Cymol aus Cuminol oder dass Cuminol aus Cymol entstanden ist. Da nun Cymol viel öfter in den Pflanzen vorkommt als das Cuminol und dieses nie gefunden worden ist, ohne von jenem begleitet zu sein, scheint die Annahme

1) Barth, diese Berichte XI, 1571.

2) Diese Berichte XIII, 1663.

3) Diese Berichte XVI, 2579.

4) Diese Berichte VI, 936.

5) Diese Berichte XI, 1061.

6) Siehe eine folgende Mittheilung: Ueber die Oxydationsproducte der Ortho-nitrocumylacrylsäure und daraus erhaltene Verbindungen.

in der That die wahrscheinlichste zu sein, dass Cuminol sich aus Cymol durch Oxydation gebildet hat.

Aus den vorliegenden Thatsachen geht hervor, dass sobald die in Parastellung zu der Propylgruppe vorhandene Seitenkette in Methyl übergeht, die Isopropylgruppe in normales Propyl umgelagert wird, und sobald dieselbe Seitenkette von Methyl in Carboxyl übergeht, die normale Propylgruppe in Isopropyl verwandelt wird — wie ein Blick auf folgendes Schema erkennen lässt:

1. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CH}_2\text{Cl}$ giebt $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CH}_3$
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CHO}$ giebt $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CH}_3$
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.NO}_2\text{---}\text{CHCl}_2$ giebt $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH}_2\text{---}\text{CH}_3$.

1. u. 2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CH}_3$ giebt $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{COOH}$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.SO}_3\text{H}\text{---}\text{CH}_3$ giebt $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}_6\text{H}_3\text{.SO}_3\text{H}\text{---}\text{COOH}$
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CH}_3$ giebt $(\text{CH}_3)_2\text{C.OH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{COOH}$
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH}^1\text{---}\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$ giebt $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH}^1\text{---}\overset{1}{\text{C}}\text{OOH}$
6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH}^2\text{---}\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3$ giebt $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{---}\text{C}_6\text{H}_3\text{.OH}^2\text{---}\overset{2}{\text{C}}\text{OOH}$.

Diese Verhältnisse legen den Schluss nahe, dass es gerade das Zugesein der Methylgruppe oder der Carboxylgruppe ist, welches der Anwesenheit des normalen Propyls, resp. Isopropyls, zu Grunde liegt. Die Methylgruppe würde es dann, wenn man so sagen darf, mit einer in Parastellung vorhandenen Propylgruppe und die Carboxylgruppe mit einer in derselben Stellung befindlichen Isopropylgruppe am besten aushalten. Worauf dies beruht, weiss man gegenwärtig nicht. Man könnte sich jedoch die Sache so vorstellen, dass die Gleichgewichtslagen innerhalb der Moleküle auf diese Weise die besten werden und dass die Atome streben, diese Lagen einzunehmen.

Dass die Umlagerungen in der That vom Auftreten des Methyls oder Carboxyls abhängig sind, erhellt aus sehr vielen Erfahrungen, die geraden Wegs zu einer solchen Annahme zwingen.

So fand R. Meyer¹⁾, dass sowohl die normale Cymol- als die Isocymolsulfonsäure bei der Oxydation in alkalischer Lösung dieselbe Oxyisopropylsulfobenzoësäure ergibt, dass aber bei genau derselben Behandlung zwar die Isopropylbenzolsulfonsäure, nicht aber die normale Propylbenzolsulfonsäure Oxyisopropylbenzolsulfonsäure erzeugt. Warum

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219. 294: 220. 6.

wird nun die normale Propylgruppe im ersteren, nicht aber im letzteren Falle umgelagert? Ganz gewiss nur deshalb, weil in jenem Falle eine Methylgruppe vorhanden ist, die zu Carboxyl oxydirt wird, nicht aber in diesem; einen anderen Unterschied giebt es ja nicht.

Schmilzt man die normale Cymolsulfonsäure mit Kaliumhydrat, so erhält man Carvacrol, das auch ein normales Propylderivat ist. Wird aber das Schmelzen so lange fortgesetzt, bis die Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird, so findet Umlagerung innerhalb der Propylgruppe statt und es entsteht Oxycuminsäure.

Man kennt keinen einzigen Fall, wo man von der Cumiureihe in die Cymolreihe hat übergehen können, ohne dass gleichzeitig eine Umlagerung von Isopropyl in Propyl stattgefunden hat.

In allen den Fällen, wo man die Methylgruppe der Cymolderivate zu Carboxyl oxydirt hat, tritt ebenfalls, und zwar in entgegengesetzter Richtung, molekulare Umlagerung ein¹⁾.

Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass die Frage nach der Natur der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen eine einfache und klare Erledigung findet mittelst folgenden durch die bisher bekannten Thatsachen begründeten Satzes.

Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt.

Dass das Eintreten gewisser Atomgruppen in ein Molekül eine Umlagerung innerhalb anderer in demselben Moleküle vorhandenen Seitenketten bewirken kann, obwohl die letzteren mit jenen in keiner directen Verbindung stehen und auch nicht selbst an der Reaction Theil nehmen, ist meines Wissens, ansser etwa in der Orthoreihe, bisher nicht nachgewiesen oder wenigstens nicht deutlich hervorgehoben worden. Die Beobachtung scheint um so grössere Aufmerksamkeit beanspruchen zu können, weil dieser Einfluss sich mit auffallender Stärke geltend zu machen vermag und dies sogar in glatten Reactionen, welche von ausserordentlich milden Agentien (z. B. Luft und Natronlauge!) bewirkt, bei niedrigen Temperaturen verlaufen, folglich gerade bei den Verhältnissen, welchen man gewohnt ist nachzustreben, um Atomverschiebungen vorzubeugen. Sonderbar wäre es

¹⁾ Hier könnte man den Einwurf machen, dass bei der Oxydation des *p*-Propylisopropylbenzols und des *p*-Dipropylbenzols mit Salpetersäure die normale Propylbenzoësäure gebildet wird. Dass sogar dieser Vorgang mit dem oben angeführten in Einklang zu bringen ist, werde ich in einer späteren Mittheilung zeigen.

in der That, wenn eine Ursache zu Veränderungen innerhalb der Moleküle, die sich in einem Gebiete so kräftig zeigt, nicht auch in anderen von Bedeutung wäre. Vielmehr dürfte es wahrscheinlich sein, dass sie in mehreren Fällen eine nicht unbeträchtliche, bisher aber übersehene Rolle spielt¹⁾.

62. Oskar Widman: Ueber Orthoderivate der Cumenylacrylsäure und daraus erhaltene Chinolinderivate.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Augustheft dieser Berichte für 1884 (XVII, 2015) theilten Einhorn und Hess unter Anderem einige Beobachtungen über die Darstellung und Nitrirung der Cumenylacrylsäure mit. Ich hatte schon damals diese Säure zum Geegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht und gab in einer vorläufigen Mittheilung (XVII, 2282) die Schmelzpunkte der von mir schon dargestellten Verbindungen an. Jetzt endlich bin ich im Stande, über diese Untersuchung ausführlicher zu berichten.

Darstellung der Cumenylacrylsäure,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}---\text{C}_6\text{H}_4---\text{CH}::=\text{CH}.\text{COOH}.$

Betreffs der Darstellung und Eigenschaften dieser Säure kann ich die Angaben der Herren Einhorn und Hess völlig bestätigen und auf ihre Mittheilung hinweisen. Ich bemerke nur, dass ich gewöhnlich 1 Theil wasserfreies Natriumacetat und 1 $\frac{1}{2}$ Theile Essigsäureanhydrid auf jedes Theil Cuminol angewandt, nur aber 8 — 12 Stunden lang

¹⁾ Zur Bestätigung davon kann ich nicht unterlassen, hier an eine Beobachtung zu erinnern, welche ich schon im Jahre 1877 gemacht und 5 Jahre später bei genauerer Prüfung bestätigt gefunden habe (diese Berichte XV, 2160), nämlich dass α -Dichlornaphtalin beim Einwirken von freiem Chlor in β -Dichlornaphtalintetrachlorid, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$, umgewandelt wird. Der Umstand, dass Chloratome zu dem einen Benzolkern des Naphtalinmoleküls addirt werden, bewirkt somit eine Umlagerung der substituierenden Chloratome in dem anderen, ohne dass diese letzteren oder sogar der ganze andere Benzolkern übrigens in irgend einer Weise an der Reaction Theil nimmt. Dieser Vorgang ist mit grösster Wahrscheinlichkeit auf dieselbe Ursache, welche den oben besprochenen Umlagerungen der Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen zu Grunde liegt, zurückzuführen.