

krystallisirt ein weisses, chlorwasserstoffsäures Salz heraus, welches selbst in heisser Salzsäure sehr schwer löslich ist. Wird die Mischung im Wasserbade zur Trockne gedampft, so löst es sich leicht in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten in kurzen, weissen Nadeln. Dieses Salz stellt wahrscheinlich das Hydrochlorat der Amidopropenylbenzoësäure dar. Wird indessen der Körper noch einige Male mit Salzsäure zur Trockne verdampft und dann in Wasser gelöst, so fällt beim Zusatz von Natriumacetat zu der warmen Lösung ein gelbweisser Körper heraus, der bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol in gelben, musivgoldähnlichen Blättern auftritt. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 165°. Eine Verbrennung in Sauerstoffgas ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.02	67.80 pCt.
H	6.21	6.21 »

Wenn die Orthoamidopropenylbenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht und dann die Lösung in Ruhe gelassen wird, so krystallisirt bald ein Acetylderivat in schönen, weissen oder gelben Prismen mit schief abgeschnittenen Enden heraus, die bei 122° constant schmelzen. Wegen Mangels an Material habe ich keine Analyse ausführen können. Es scheint jedoch, als ob die Verbindung nicht die Zusammensetzung eines gewöhnlichen Acetylderivats besitzt, weil sie in Ammoniak unlöslich ist. Vielleicht komme ich später auf diesen Gegenstand zurück.

64. Oskar Widman: Neue Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.

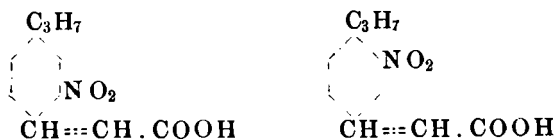
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie oben erwähnt, tritt bei der Krystallisation des Nitrirungsproductes der Cumenylacrylsäure in den Mutterlaugen nach der Ortho-nitrocumenylacrylsäure noch eine andere Säure auf. Die gesammelten Mutterlaugen wurden stark concentrirt und abgekühlt. Dabei schied sich eine undeutlich krystallisirte Masse ab, die in Benzol sehr leicht löslich war. Wird indessen 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, gelbweissen Nadeln. Bei drei auf einander folgenden Umkrystallisationen aus Benzol blieben der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften ganz unverändert. Zur Controlle krystallisirte ich dessen ungeachtet den Körper noch einmal, jetzt aber aus Alkohol um, ohne dass ich irgend eine Veränderung wahrnehmen konnte. In reinem Zustande wird die Verbindung von siedendem Benzol oder Alkohol leicht aufgenommen, in kaltem Benzol löst sie sich aber schwer. Deshalb krystallisirt sie auch sehr leicht aus Benzol, während hingegen eine Alkohollösung die Verbindung sehr träge absetzt. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{13}NO_4$.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	61.54	61.28 pCt.
H_{13}	6.26	5.53 »
N	5.97	5.96 »
O_4	—	27.23 »
		100.00 pCt.

Die neue Verbindung ist folglich mit der Orthonitrocumenylacrylsäure (Schmp. 156°) isomer. Das Metanitroderivat kann sie jedoch nicht sein, weil dieses, wie ich gefunden habe und im nächsten Hefte näher beschreiben werde, in bei 141° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Sie giebt auch eine gelbe Amidosäure (siehe unten), während die Metaamidocumenylacrylsäure farblos ist. In Betreff der Constitution der neuen Säure ist es zunächst klar, dass die Theorie kein neues, in dem Benzolkern substituirtes Isomere neben den zwei beschriebenen Ortho- und Metaderivaten der Cumenylacrylsäure einräumt:



Es bleiben deshalb nur die Möglichkeiten übrig, dass die Verbindung entweder eine Cumenylnitroacrylsäure, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdots C_2H \cdot NO_2 \cdots COOH$, ist, oder, was a priori sehr unwahrscheinlich erscheint, dass auch hier Atomverschiebungen innerhalb der Propylgruppe im Spiele sind, d. h. dass bei dem Nitrirungsprocesse die Isopropylgruppe sich zum Theil in normales Propyl umgelagert hat. Um diese Frage zu beantworten, machte ich folgende

Oxydationsversuche.

I. Mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung. Die Säure wurde mit der zwanzigfachen Menge Natronlauge von 1.25 spec. Gewicht übergossen und dann die Lösung im Wasserbade erwärmt unter allmählichem Zusatz von concentrirter Kaliumpermanganatlösung,

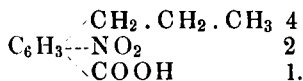
bis die Farbe nach längerem Erhitzen roth blieb. Darauf wurde die Lösung mit Alkohol entfärbt und das Mangansuperoxyd abfiltrirt. Aus dem gelben Filtrat schieden sich beim Ansäuern mit Salzsäure sternförmig gruppirte, farblose, auch in kochendem Wasser äusserst schwer lösliche Nadeln ab, jedoch in ziemlich geringer Menge. Nach dem Abpressen schmolzen sie bei etwa 153° und gaben starke Stickstoffreaction. Nach dem Abfiltriren der Krystalle wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdampfen ein gelbes Oel zurückliess. Dieses Oel wurde in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten und Concentriren im Exsiccator schieden sich aus der wässrigen Lösung kleine Ballen von Krystallen ab. Der Schmelzpunkt lag bei 168° . Nach weiterer Concentration in der Wärme wurde eine neue Portion der Säure als eine rothe, etwas schmierige Krystallmasse erhalten. Diese wurde noch einmal in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten dann schöne, fast farblose, bei 167° schmelzende, längliche Tafeln mit zugespitzten Enden aus. Diese in Wasser lösliche Säure ist zweifellos nichts anderes, als die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Orthonitroparaoxypropylbenzoesäure.

II. Mit Chamäleon in schwach alkalischer Lösung. Die Säure wurde in der geringsten Menge stark verdünnter Kalilauge gelöst und dazu Kaliumpermanganat in der Kälte zugesetzt. Anfangs wird die Lösung sofort entfärbt und riecht ziemlich stark wie Cuminol, später geht die Entfärbung langsamer von Statten. Nach beendigter Oxydation wurde der Manganniederschlag abfiltrirt. Beim Füllen mit Salzsäure giebt das Filtrat eine Emulsion, die nur sehr langsam erstarrt. Die erstarrte Fällung wurde dann nach Auspressen aus verdünntem Alkohol krystallisirt und schmolz so bei $152\text{--}153^{\circ}$. Aus der ersten wässrigen Mutterlauge hatten sich nach 24 Stunden ausgezeichnet schöne, schwach schiefe Tafeln ausgeschieden, die ganz dieselben Eigenschaften, Aussehen und Schmelzpunkt (99°) wie die in dem vorhergehenden Aufsätze beschriebene Orthonitrocuminsäure besaßen.

III. Mit Chromsäure. Die Säure wurde auf ganz dieselbe Weise, wie die Orthonitrocumenylacrylsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung) mit einer Eisessiglösung der Chromsäure oxydirt. Sobald das Filtrat von dem Chromoxyhydrat mit Salzsäure angesäuert wurde, fiel ein Oel heraus, das bald zu kleinen, kurzen, bei $153\text{--}154^{\circ}$ schmelzenden Krystallen erstarrte. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung wurde mit Aether extrahirt, bei dessen Abdestillirung ein Oel zurückblieb. Dieses Oel löste sich zum Theil beim Kochen mit Ligroin, und die Lösung setzte undeutliche, bei $93\text{--}94^{\circ}$ schmelzende Krystalle ab, die aller Wahrscheinlichkeit nach nur Orthonitrocuminsäure sind.

IV. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt die Säure keine fassbare Substanz. Es wird ein gelbes Oel gebildet, das nicht erstarrt, in Ammoniak fast ganz unlöslich ist, davon aber in ein gelbes, unkrystallisirbares Harz übergeführt wird.

Orthonitroparapropylbenzoësäure,



Die bei den 3 ersten Oxydationsversuchen erhaltenen, bei 153° schmelzenden Substanzen, die augenscheinlich denselben Körper darstellen, wurden vereinigt und aus verdünntem Alkohol in der Weise umkrystallisirt, dass das Präparat in kochendem Alkohol gelöst und dann nach dem Erkalten ein Paar Tropfen Wasser zugegossen wurden, wobei der Körper sich in schönen, wohl ausgebildeten, fast farblosen, rhombischen Tafeln oder mehrflächigen Krystallen abscheidet. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt bei 156—157.5°. Die beste Ausbeute wurde im Versuch III erhalten. Eine mit Bleichromat in geschlossenem Rohr ausgeführte Analyse gab:

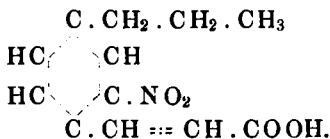
Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO ₄
C 57.76	57.42 pCt.

Die Wasserstoffbestimmung ging leider verloren, und ich habe wegen Mangels an Material keine neue Analyse ausführen können. Indessen zeigt der Kohlenstoffgehalt wie auch die Bildungsweise deutlich genug, dass hier eine mit der Orthonitrocuminsäure isomere Verbindung vorliegt.

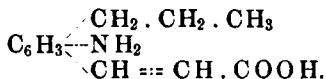
Was die Constitution dieser Säure anlangt, so ist es zunächst klar, dass sie die Nitrogruppe in der Orthostellung zu der Carboxylgruppe enthält, weil sie aus einer Säure gebildet wird, die gleichzeitig bei der Oxydation die Orthonitrocuminsäure (oder Orthonitrooxypropylbenzoësäure) giebt. Dass sie aber eine normale Propylgruppe enthält, erhellt daraus, dass sie, wie der Oxydationsversuch I zeigt, auch nicht in der Hitze mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung ein Oxypropylderivat liefert. Die Constitution ist somit die oben angegebene.

Aus diesen Oxydationsversuchen geht nun hervor, dass die erst beschriebene, bei 122—123° schmelzende Säure nicht eine Cumenyl-nitroacrylsäure sein kann, dass sie die Nitrogruppe in der Orthostellung zu dem Acrylsäurereste enthalten muss, weil sie bei der Oxydation Orthonitrosäuren giebt, und schliesslich, dass sie eine normale Propylgruppe besitzen muss, da sie, wenn auch nur zum Theil, zu

einem normalen Propylderivat oxydirt wird. Sie ist also eine Ortho-nitroparapropylzimmtsäure:



Orthoamidoparapropylzimmtsäure,



Die Nitrosäure wurde in Ammoniak gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisenvitriollösung versetzt, der Eisenniederschlag abfiltrirt und das blaugrün fluorescirende Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Dabei fiel ein gelber Körper heraus, der in siedendem Alkohol leicht löslich ist und sich daraus in gelben, glänzenden, bei 154 bis 155° C. schmelzenden Nadeln abscheidet. Der Orthoamidocumenylacrylsäure ist die Verbindung zwar sehr ähnlich, schmilzt jedoch um 10° niedriger und besitzt nicht den prächtigen Glanz derselben.

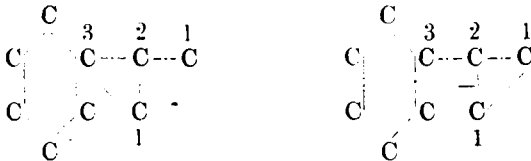
	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ NO ₂
C	70.15	70.24 pCt.
H	7.82	7.32 »

Uebergiesst man diese Amidopropylzimmtsäure mit verdünnter Salzsäure, so geht sie sofort in ein weisses Hydrochlorat über. Dieses löst sich beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten das Salz in weissen, feinen Nadeln wieder absetzt. Lässt man die Lösung indessen einige Stunden bei Siedetemperatur stehen, so wird nichts in der Wärme abgeschieden, und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat wieder aus. Setzt man aber die Erhitzung mit verdünnter Salzsäure noch viel länger fort, so erhält man schliesslich beim Erkalten eine Verbindung, welche chlorfrei und sowohl in Basen als Säuren unlöslich ist. Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und lässt sich am besten aus kochender, 50 procentiger Essigsäure umkrystallisiren. Er scheidet sich daraus in feinen, weissen, langen Nadeln ab, die bei 161—162° schmelzen. Leider reichte das Material zu einer Analyse nicht aus, es unterliegt jedoch wohl keinem Zweifel, dass hier ein *n*-Propylcarbostyryl, isomer mit dem bei 168—169° schmelzenden Cumostyryl (Isopropylcarbostyryl) vorliegt. Jenes scheint schwerer als dieses gebildet zu werden.

Theoretische Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Aus den obigen Ergebnissen erhellt, dass bei der einfachen Nitrirung mit rauchender Salpetersäure bei 0° die Isopropylgruppe der Cumenylacrylsäure zum Theil in normales Propyl umgelagert wird. Dieses zeigt aber, dass der Acrylsäurerest $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, ganz wie die Methylgruppe¹⁾, eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst, und zwar zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt.

Was nun den Mechanismus der Atomverschiebungen innerhalb der Propylgruppe aromatischer Substanzen anlangt, so ist es zunächst klar, dass jede Umlagerung durch eine Sprengung von der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und eine neue Zusammenschliessung von zwei anderen Kohlenstoffatomen bewirkt wird, abgesehen von den Wanderungen der Wasserstoffatome. Diese Reaction kann in zwei verschiedenen Weisen verlaufen. Wenn man das Benzolkohlenstoffatom mit 3, das tertiär gebundene einer Isopropylgruppe mit 2 und die beiden übrigen Kohlenstoffatome derselben Gruppe mit 1 bezeichnet, so kann die Umlagerung in normales Propyl entweder so vor sich gehen, dass die Bindung zwischen 2 und 3 gesprengt und eine neue zwischen 3 und 1 hergestellt wird — oder so, dass eine Bindung zwischen 1 und 2 aufgehoben wird, während sich die beiden Kohlenstoffatome 1 mit einander zusammenschliessen, wie ein Blick auf die folgenden Formeln erkennen lässt:



Die bei der Nitrirung der Cumenylacrylsäure eintretenden Reactionen werfen in der That ein unerwartetes Licht auf diese Frage.

Wie ich oben dargelegt habe, entstehen bei diesem Processe ausser der Ortho-nitrocumenylacrylsäure auch Parannitrozimmtsäure und Ortho-nitropropylzimmtsäure. Die Bildung der Parannitrozimmtsäure ist in hohem Grade bemerkenswerth. Die Thatsache, dass durch ein so mässig wirkendes Agens wie kalte Salpetersäure ein Alkylradical vom Benzolkern einer substituirten, aromatischen Substanz abgespalten und durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, steht, wie auch Einhorn und Hess hervorgehoben haben, ohne Analogie da. Der Vorgang findet indessen eine handgreifliche Erklärung in der gleichzeitig vor-

¹⁾ Siehe eine der obigen Mittheilungen: Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen.

gehenden Umlagerung der Propylgruppe. In dem Augenblicke, wo die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Isopropylgruppe aufgehoben wird, tritt die Nitrogruppe herein und die Propylgruppe bleibt aussen. Dass die Paranitrozimmtsäure und nicht etwa eine

Säure: $C_6H_4 \begin{array}{l} \nearrow CH.NO_2.CH_3 \\ \searrow CH::CH.COOH \end{array}$ erzeugt wird, beweist, dass die

Umlagerung der Propylgruppe in der ersten von den oben angegebenen Weisen stattgefunden hat, d. h. dass die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 gesprengt wird.

Auch ein anderer Fall von Umlagerung der Propylgruppe und zwar in entgegengesetzter Richtung, d. h. von normalem Propyl aus zu Isopropyl ist in dieser Untersuchung constatirt. Die Orthonitropropylzimmtsäure lagerte sich nämlich bei der Oxydation zum Theil in die Orthonitrocuminsäure oder Orthonitrooxyisopropylbenzoësäure um. Dieses Ergebniss bestätigt in ausgezeichnete Weise meinen schon vor zwei Jahren zuerst ausgesprochenen Satz, dass die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt, wenn sie in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist. Der Verlauf der oben beschriebenen Oxydationsversuche beseitigt übrigens auch den Einwurf gegen denselben Satz, welchen man darin finden könnte, dass sowohl das Paradipropylbenzol als das Parapropylisopropylbenzol bei der Oxydation mit Salpetersäure die normale Propylbenzoësäure und nicht die Cuminsäure ergibt. Da die Orthonitropropylzimmtsäure in drei verschiedenen Oxydationsprocessen neben der Nitropropylbenzoësäure auch die Nitrocuminsäure (oder die Nitrooxyisopropylbenzoësäure) lieferte, ist es nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Oxydation des Dipropylbenzols gleichzeitig sowohl Isopropyl- als normales Propylderivat entsteht, wenn man auch nicht die Cuminsäure neben der Propylbenzoësäure hat isoliren können. Denn wenn sich Isopropyl gebildet hat, so ist es bei der ausnehmenden Leichtigkeit, mit welcher diese Gruppe sich oxydirt, gerade zu erwarten, dass sie von einem so energischen Oxydationsmittel wie Salpetersäure zerstört wird. Dass sogar das Propylisopropylbenzol keine Cuminsäure giebt, kann eben so wenig befremden, da von den beiden Seitenketten das normale Propyl der Oxydation weniger leicht zugänglich ist als Isopropyl und das letzte folglich zuerst oxydirt wird.

Da es sich nun gezeigt hat, dass der Acrylsäurerest, $--CH::CH.COOH$, zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass auch der Propionsäurerest, $--CH_2.CH_2.COOH$, welcher der Methylgruppe noch näher steht, eine ähnliche Wirkung auf eine in Parastellung stehende Propylgruppe ausübt. Es ist darum gar nicht sicher, dass die »Cumenylpropionsäure«, welche Perkin durch Einwirkung von Natriumamalgam auf

die Cumenylacrylsäure dargestellt hat, in der That eine Isopropylgruppe enthält. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine Untersuchung dieser Säure und mehrerer ihrer Derivate schon in Angriff genommen. Ich hoffe weitere Mittheilungen darüber in Bälde machen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1886.

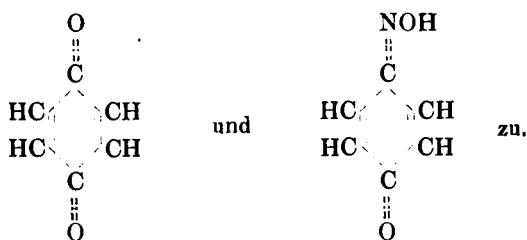
**65. Richard Möhlau: Ueber den Nitrosophenol-
unterchlorigsäureester.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch die verdienstvollen Arbeiten H. Goldschmidt's und seines Mitarbeiters H. Schmid über die Nitrosophenole, nach welchen dieselben ebensowohl als Hydroxylamin- denn als Chinonderivate aufgefasst werden können, hat sich zugleich die zuerst von Fittig¹⁾ vertretene Ansicht Bahn gebrochen, nach welcher die Chinone als Diketone mit molekular-ringförmiger Anordnung der Atomgruppen zu betrachten sind.

Im Sinne dieser Anschauungsweisen kommen dem Benzochinon und dem Nitrosophenol der Benzolreihe die Formeln:



Eine experimentelle Thatsache, welche zu Gunsten der Auffassung des Nitrosophenols als eines Benzochinonoxims spricht, liegt meines Wissens bisher nur in der von H. Goldschmidt²⁾ beobachteten Synthese desselben aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin vor.

¹⁾ Diese Berichte VI, 168.

²⁾ Diese Berichte XVII, 213.