

glänzende Blätter aus, welche auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden, gelben Decke zusammentrockneten. Der Körper schmilzt in starker Hitze und erstarrt krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Die Substanz ist in siedendem Benzol unlöslich und löst sich nur äusserst schwer in siedendem Alkohol oder Holzgeist. Von siedend heissem Wasser wird sie unbedeutend aufgenommen.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_3$	Gefunden
C	62.83	62.77 pCt.
H	4.71	5.01 >
N	7.33	7.43 >

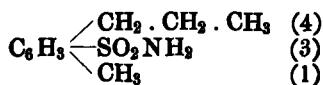
Der Methyläther,  $CH_3O.CO.C_6H_5$   $\begin{matrix} \swarrow CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ \searrow NH \cdot CO \end{matrix}$ , wird erhalten, wenn die freie Säure in siedendem, mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigtem Methylalkohol aufgelöst wird. Er ist in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen, gelben Krystallen, welche oft in Form von dicken, viereckigen Tafeln ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	64.39	64.19 pCt.
H	5.37	5.57 >

#### 424. Oskar Widman: Ein neuer Beitrag zur Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einigen Jahren haben I. Remsen und W. C. Day<sup>1)</sup> das  $\beta$ -Cymolsulfamid:

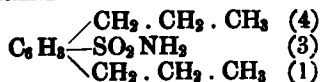


mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und dabei eine  $\alpha$ -Sulfamin-*p*-propylbenzoesäure von folgender Zusammensetzung:



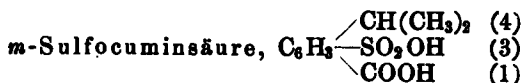
<sup>1)</sup> Jahresbericht für Chemie 1883 S. 1284 u. 1286. — Diese Berichte XVI, 2511 und 2512 (Ref.). Die Originalabhandlungen, welche ich nicht gesehen habe, sind im Americ. chem. Journ. 5, 149 und 161 wiederzufinden.

erhalten. Gleichzeitig behandelten I. Remsen und E. H. Keiser<sup>1)</sup>  
*p*-Dipropylbenzolsulfamid:



auf ganz dieselbe Weise und erhielten so eine andere Säure, » $\beta$ -Sulfamin-*p*-propylbenzoëssäure«, welcher aber dieselbe Formel zukommen muss.

Die  $\alpha$ -Säure schmilzt bei 244° (corr.)<sup>2)</sup>, die  $\beta$ -Säure bei 212 bis 213°. Die genannten Forscher haben indessen keine Versuche gemacht, experimentell aufzuklären, worauf diese Verschiedenheit beruht. Am nächsten liegt es anzunehmen, dass sich die normale Propylgruppe in dem einen Falle in Isopropyl umgelagert hat, während sie in dem anderen intact geblieben ist. Wenn dies wirklich der Fall ist, wäre, wie ich unten näher entwickeln werde, diese Beobachtung von einem gewissen Interesse für die Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe. Ich habe deshalb eine Untersuchung vorgenommen, um die Constitution dieser Säuren zu erforschen. Die Cuminsäure und die Propylbenzoëssäure wurde jede für sich sulfonirt und in resp. Sulfaminderivat übergeführt. Da bei den hierbei in Anwendung kommenden Reactionen die in Parastellung zu der Propylgruppe befindlichen Gruppe in keiner Weise verändert wird, war a priori anzunehmen, dass keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattfinden würde — eine Voraussetzung, welche sich auch ganz bestätigte, indem die Derivate immerhin von einander verschieden waren.



Die Cuminsäure lässt sich in folgender Weise leicht und bequem sulfoniren. Ein kleines 5 g Schwefelsäureanhydrid enthaltendes Glaskölbchen wird unter gutem Abzug zerschmettert, und die zähe Krystallmasse mit Hülfe von zwei Tiegelzangen zerrissen und in ein, 5 g vorher geschmolzene und pulverisirte Cuminsäure enthaltendes Kölbchen eingetragen. Binnen kurzem beginnt die Mischung klebrig zu werden und allmählich geht sie in eine halbflüssige Masse über ohne dass Wärmeentwicklung wahrgenommen werden kann. Der Kolbeninhalt wird oft umgerührt und bleibt dann unbedeckt 24 Stunden stehen.

<sup>1)</sup> Jahresbericht für Chemie 1883, S. 1284 u. 1286. — Diese Berichte XVI, 2511 und 2512 (Ref.). Die Originalabhandlungen, welche ich nicht gesehen habe, sind im Americ. chem. Journ. 5, 149 und 161 wiederzufinden.

<sup>2)</sup> In Beilstein's Handbuch der org. Chemie, II. Aufl. wird dieser Schmelzpunkt zu 232° angegeben, was ohne Zweifel unrichtig ist.

Das Product stellt eine harte, äusserst zähe durchsichtige Masse dar. Beim Uebergiessen mit ziemlich viel Wasser tritt keine heftige Reaction ein, der grösste Theil geht ruhig in Lösung und etwas unangegriffene Cuminsäure wird in fester Form abgeschieden. Die Lösung, welche schön gelbgrün fluorescirt, wird auf Baryumsalz verarbeitet.

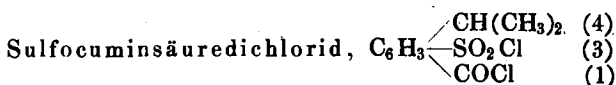
Das Baryumsulfocuminat,  $C_3H_7 \cdot C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} SO_2O \\ COO \end{smallmatrix} \right\rangle Ba + H_2O$ , ist ziemlich schwer löslich in sowohl heissem als kaltem Wasser. Die Lösung fluorescirt nicht. Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei  $130^\circ$ . Aus 3.8 g. Cuminsäure wurden 7 g Baryumsalz erhalten.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_{10} \left\langle \begin{smallmatrix} SO_2O \\ COO \end{smallmatrix} \right\rangle Ba + H_2O$	
Ba	34.51	34.68 pCt.
H <sub>2</sub> O (bei $170^\circ$ )	4.53	4.26 »

Das saure Baryumsalz,  $\left[ C_3H_7 \cdot C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} SO_2O \\ COOH \end{smallmatrix} \right\rangle \right]_2 Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$ , ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und krystallisirt in schönen, langen, glänzenden Prismen. Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator, wohl aber beim Erhitzen auf  $100-110^\circ$ . Die Lösungen fluoresciren stark gelbgrün.

	Berechnet	Gefunden
	für $[C_{10}H_{11}O_2 \cdot SO_2O]_2 Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$	
Ba	19.46	19.34 pCt.
H <sub>2</sub> O	11.51	11.39 »

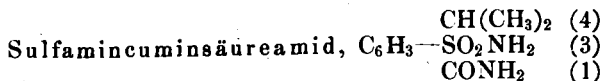
Die freie Säure wird aus dem Baryumsalz beim Zusatz von Schwefelsäure erhalten. Um das Baryum vollständig auszufällen, muss man eine nicht unbeträchtliche grössere Menge Schwefelsäure als die berechnete zusetzen. Nach Verdunsten der stark fluorescirenden Lösung fast bis zur Trockniss, krystallisirt die Säure. Sie schmilzt unscharf bei  $160^\circ$  und erstarrt krystallinisch.



Das bei  $170^\circ$  getrocknete Kaliumsalz wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, die ölige Masse nach einigen Stunden mit Wasser versetzt und in Ruhe gelassen, bis sie erstarrte. Das Chlorid wurde dann aus Petroleumäther, worin es äusserst leicht löslich ist, krystallisirt und trat dabei in grossen, wohl ausgebildeten, stark lichtbrechenden, mehrflächigen Krystallen auf, die bei  $55-56^\circ$  schmolzen.

Die Verbindung erträgt langwieriges Kochen mit Wasser ohne zersetzt zu werden.

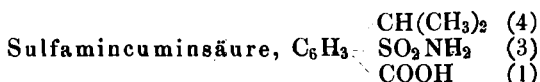
Ber. für $C_{10}H_{10}SClO_3$	Gefunden
C 42.71	42.97 pCt.
H 3.56	3.79 »
Cl 25.26	25.03 »



Das Chlorid wurde mit stärkstem Ammoniak kurze Zeit gekocht. Dabei schmolz es gleich und ging bald in eine feste Masse über. Ein Theil geht dabei in Lösung, krystallisirt aber beim Erkalten aus. Das so erhaltene Amid ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, rhombischen Tafeln, welche bei  $225^{\circ}$  schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2SO_3$	Gefunden
N 11.57	11.65 pCt.

Sowohl dieses Amid als das unten beschriebene Isomere besitzen deutlich saure Eigenschaften und können mit den stärksten Basen Salze geben. Sie werden in verdünnter kalter Kalilauge äusserst leicht gelöst und beim Zusatze von Salzsäure oder Essigsäure ganz unverändert gefällt. Vermischt man das Amid mit starker Kalilauge zu einem Brei, so beginnt es gelöst zu werden, nach einigen Augenblicken erstarrt aber das Ganze zu einem festen, weissen Körper ohne dass eine Spur von Ammoniak frei gemacht wird.



Das Amid wurde mit Kalilauge (spec. Gewicht 1.30) angerührt und die Mischung im Wasserbade erwärmt, bis sie nicht weiter nach Ammoniak roch. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure fiel die gebildete Sulfamincuminsäure aus. Sie ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in zolllangen, glänzenden Nadeln, welche bei  $246^{\circ}$  (corr.) schmelzen.

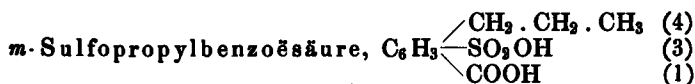
Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_4$	Gefunden
C 49.38	49.44 pCt.
H 5.35	5.06 »
N 5.76	5.94 »
S 13.17	12.91 »

Vergleicht man nun diese Säure mit den von Remsen beschriebenen, so findet man, dass die Eigenschaften mit den von Remsen und Day für die » $\alpha$ -Sulfaminpropylbenzoësäure« angegebenen völlig

übereinstimmen bis auf den Schmelzpunkt, der nach ihrer Angabe bei 244° (corr.) liegt. Da indessen dieser kleinen Differenz keine Bedeutung beigemessen werden kann, muss man die beiden Säuren als identisch ansehen. Bei der Oxydation des  $\beta$ -Cymolsulfamids wird also die Sulfamincuminsäure gebildet, indem die normale Propylgruppe in Isopropyl umgelagert wird, während die in der Parastellung befindliche Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird.

Die Darstellung der Derivate der Propylbenzoësäure geschah in ganz analoger Weise. Was die Propylbenzoësäure selbst betrifft, so wurde sie aus dem in einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> beschriebenen *p*-Acetopropylbenzol dargestellt, nach einem neuen, noch bequemeren Verfahren als ebenda mitgetheilt ist.

4 g Acetopropylbenzol wird mit einer Lösung von 7.8 g Kaliumpermanganat und 3.2 g Kaliumhydrat in 1 L Wasser gemischt und die Mischung wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur umgeschüttelt. Nach 12—24 Stunden ist die Lösung entfärbt. Das niedergeschlagene Mangansuperoxyd filtrirt man ab und zieht unangegriffenes Keton mit Aether aus. Nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure extrahirt man die gebildete Säure mit Aether, während ein wenig Terephtalsäure ungelöst bleibt, filtrirt die ätherische Lösung und destillirt den Aether ab. Der Rückstand ist so gut wie reine Propylbenzoësäure.



verhält sich wie die entsprechende Cuminsäure. Die Lösungen fluoresciren jedoch nicht. Die freie Säure ist fest, krystallisirt aber schlecht und schmilzt unscharf. Sie ist äusserst leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol.

Das Baryumsulfopropylbenzoat,  $C_3H_7 \cdot C_6H_5 \langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \rangle \text{Ba}$  + H<sub>2</sub>O, krystallisirt in schönen, plattgedrückten, langen Prismen oder spießförmigen Nadeln, welche sowohl in warmem als kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

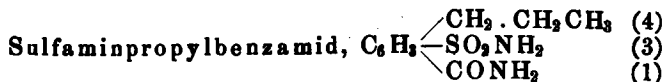
	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_{10} \langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \rangle \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	
Ba	34.51	34.24 pCt.
H <sub>2</sub> O (bei 170°)	4.53	4.39 "

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2231.



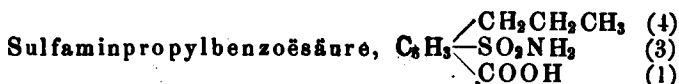
ist in Benzol und Petroleumäther sehr leicht löslich und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, mehrflächigen, bei 42—43° schmelzenden Krystallen.

Ber. für $C_{10}H_{10}SCl_2O_2$	Gefunden
Cl 25.26	24.91 pCt.



krystallisirt aus warmem Wasser beim Erkalten in wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche bei 202—203° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2SO_2$	Gefunden
N 11.57	11.56 pCt.



ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in schönen, langen Nadeln. Wenn die Substanz fest in das Capillarrohr eingeführt wird, so schmilzt sie bei 212—213° (uncorr.) oder bei 216°. Lässt man aber den Körper im Rohr erstarren, so schmilzt er dann ein paar Grade höher bei resp. 214—215° (uncorr.) oder bei 217—218° (corr.).

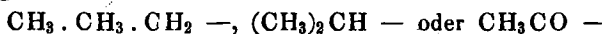
Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_4$	Gefunden
C 49.38	49.41 pCt.
H 5.35	5.60 „
N 5.76	5.83 „
S 13.17	13.30 „

Remsen und Keiser geben an, dass die  $\beta$ -Sulfaminpropylbenzoëssäure, welche sie durch die Oxydation des *p*-Dipropylbenzoylsulfamids erhielten, aus heissem Wasser in schönen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213° (corr.)<sup>1)</sup> krystallisirte. Es ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass diese beiden Säuren trotz dieser Verschiedenheit in den Angaben über die Schmelzpunkte identisch sind. Wahrscheinlich erklärt sich die Differenz daraus, dass das Präparat der genannten Forscher noch eine Spur von unoxydirtem Amid enthielt, da die Oxydation nicht glatt verlief und die Säure durch Umkrystallisation von Amid gereinigt werden musste.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1883, 1287.

Aus dem Obigen geht hervor, dass die Verschiedenheit zwischen den beiden »Sulfaminpropylbenzoesäuren« Remsen's darauf beruht, dass die eine (Schmelzpunkt 244°) Isopropyl, die andere (212—213°) normales Propyl enthält. Alle beide sind aus normalen Propylderivaten gebildet worden, dadurch dass die in der Parastellung befindliche Seitenkette zu Carboxyl oxydirt worden ist. Da nun die Umlagerung in dem einen Falle, nicht aber in dem anderen eintritt und dies obwohl die Oxydation in den beiden Fällen auf vollkommen dieselbe Weise ausgeführt ist, so muss man daraus den wichtigen Schluss ziehen, dass die Umlagerung wenigstens nicht ausschliesslich von der Gegenwart der Carboxylgruppe, auch nicht von dem Oxydationsprocess selbst, sondern wesentlich von der Gruppe, welche zu Carboxyl oxydirt wird, abhängt. Dass die Umlagerung stattfindet, wenn Methyl, nicht aber wenn Propyl oxydirt wird, ist desto mehr bemerkenswerth, da die Reaction jedenfalls in die Zusammensetzung des Moleküls mehr eingreifend sein muss, wenn Propyl (3 Kohlenstoff- und 7 Wasserstoffatome!) als wenn Methyl (nur 1 Kohlenstoff- und 3 Wasserstoffatome!) oxydirt wird, und da nach der Angabe von Remsen und Keiser die Oxydation der Propylverbindung langsamer eintritt und schwieriger verläuft als die der Methylverbindung.

In der That kennt man auch einige andere Fälle, wo in Parastellung zu der Propylgruppe befindliche Seitenketten zu Carboxyl oxydirt worden sind, ohne dass eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattgefunden hat. *p*-Isopropylbenzol<sup>1)</sup>, *p*-Dipropylbenzol<sup>2)</sup> und *p*-Acetopropylbenzol<sup>3)</sup> gehen bei der Oxydation in Propylbenzoesäure, Nitroacetopropylbenzol<sup>3)</sup> in Nitropropylbenzoesäure über. Umlagerung tritt somit nicht ein, wenn



zu Carboxyl oxydirt werden. Dagegen ist von allen den zahlreichen Fällen, die man kennt, wo Methyl in Carboxyl übergeführt worden ist, kein einziger bekannt, wo eine Umlagerung innerhalb der in Parastellung befindlichen Gruppe von Propyl in Isopropyl nicht gleichzeitig eingetreten ist.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juli 1889.

1) Paternò und Spica, diese Berichte X, 1746.

2) H. Körner, Ann. Chem. Pharm. 286, 228.

3) O. Widman, diese Berichte XXI, 2231.