

homogenes Aussehen angenommen hatte, habe ich denselben dreimal nach einander umkrystallisirt, ohne irgend eine Veränderung in dem Schmelzpunkte zu sehen. Der Körper schmolz in diesem Falle bei 125°.

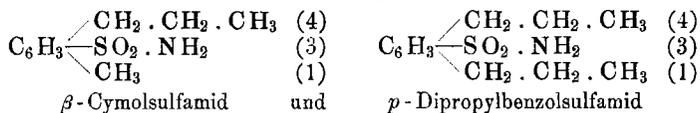
Dass zwei isomere Körper, die nicht isomorph sind und sogar in ganz verschiedenen Typen krystallisiren (der eine in Nadeln, der andere in Tafeln) sich zu Krystallen besonderer Art, mit constantem Schmelzpunkte, eigenen Löslichkeitsverhältnissen und wenigstens im Grossen Ganzen constanter Zusammensetzung, zusammenschliessen können, ist ein in hohem Grade bemerkenswerthes Verhalten, das wohl geeignet ist, die Forschung irrezuführen. Glücklicherweise dürften jedoch solche Fälle äusserst selten sein, wenn auch nicht ganz unbekannt, wie z. B. bei α -Thiophensulfonsäure nebst α -Thiophensäure, α -Dichlornaphtalin u. a.

Demnach fällt indessen jeder Grund weg für die Annahme, dass die Cumenylpropionsäure eine normale Propylgruppe enthalte. Die bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure ist somit unzweifelhaft ein Isopropylderivat. Aus derselben Ursache ist auch das bei 134—135° schmelzende »Propylhydrocarbostyryl« ein Isopropylderivat und kann Hydrocumostyryl benannt werden. Schliesslich ist auch die Säure, welche ich neben *o*-Nitrocuminsäure (resp. *o*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure) bei der Oxydation der »*o*-Nitropropylzimmtsäure« erhielt und welche ich der Bildungsweise nach als *o*-Nitropropylbenzoësäure auffasste, nichts anderes als *m*-Nitrocuminsäure, womit auch der gefundene Schmelzpunkt (156—157.5°) gut stimmt.

500. Oskar Widman: Ueber die Umlagerungen des Propyls in Isopropyl innerhalb der Cuminreihe.

(Eingegangen am 15. October.)

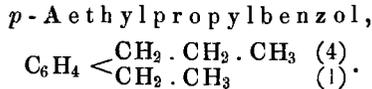
In einer früheren Mittheilung ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass, wenn man in den beiden analog zusammengesetzten Verbindungen:



die in Parastellung hinsichtlich der Propylgruppe befindlichen Gruppen in Carboxyl überführt, eine Umlagerung des Propyls in Isopropyl in jenem, nicht aber in diesem Falle eintritt, d. h. wenn Methyl, nicht aber wenn Propyl oxydirt wird. Dasselbe ist übrigens auch der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2274.

Fall, wenn die Kohlenwasserstoffe selbst der Oxydation unterworfen werden. Cymol ergibt, wie bekannt (in alkalischer Lösung), immer Isopropylderivate, indem nach der Art des Oxydationsmittels entweder Cuminsäure oder Oxyisopropylbenzoësäure gebildet wird. *p*-Dipropylbenzol und *p*-Propylisopropylbenzol ergeben aber beide (bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure) *p*-Propylbenzoësäure, aber kein Isopropylderivat. Es taucht nun die Frage auf: Wie wird es sich verhalten, wenn statt Methyl und Propyl eine in derselben Stellung befindliche Aethylgruppe, welche ja hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen steht, zu Carboxyl oxydirt wird. Die Beantwortung dieser Frage ist der Zweck der Untersuchung gewesen, welche im Folgenden beschrieben werden soll.



Dieser bisher nicht dargestellte Kohlenwasserstoff diene als Ausgangsmaterial für die Untersuchung. Zu seiner Darstellung bin ich von Brombenzol ausgegangen und habe durch Einwirkung von Propylbromid und Natrium dieses zunächst in Propylbenzol übergeführt. Durch Bromirung unter starker Abkühlung und bei Gegenwart von Jod stellte ich dann daraus das *p*-Brompropylbenzol dar. Den Siedepunkt dieses Körpers fand ich unter 758 mm Barometerdruck bei 216—217° (uncorr.) oder bei 222—223° (corr.). R. Meyer¹⁾, der vorher dieselbe Substanz dargestellt hat, giebt den Siedepunkt 220° (corr.) an.

Als nun 57 g Brompropylbenzol (Ausbeute von 100 g Brombenzol) mit Bromäthyl und Natrium behandelt wurden, bekam ich nach einer Reihe von Destillationen über Natrium 16 g reines *p*-Aethylpropylbenzol. Der Kohlenwasserstoff siedete bei 196—199° (uncorr.) oder bei 202—205° (corr.) unter einem Barometerdruck von 765 mm und zeigte ein spec. Gew. von 0.867 bei 19°. Der Geruch war angenehm und erinnerte sehr an Cymol. Die Analyse ergab folgende Procentzahlen:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	89.19	88.39 pCt.
H ₁₆	16	10.81	10.87 »
	148	100.00.	

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie [2], Bd. 34, 101.

Die Oxydationsproducte des *p*-Aethylpropylbenzols.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Propylbenzoësäure bei der Einwirkung von alkalischen Oxydationsmitteln, z. B. von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, vergleichsweise sehr leicht in Terephtalsäure übergeht, während dagegen die Cuminsäure unter denselben Verhältnissen weit beständiger ist und hauptsächlich nur zu Oxyisopropylbenzoësäure oxydirt wird. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure ist aber die Propylbenzoësäure sehr beständig. Will man also entscheiden, ob ein hierher gebörender Kohlenwasserstoff bei der Oxydation ein Isopropylderivat ergibt, so hat man in alkalischer Lösung zu oxydiren, will man aber constatiren, dass keine Umlagerung stattfindet, oder mit anderen Worten, dass Propylbenzoësäure entstehen kann, so hat man mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren. Ich habe das Aethylpropylbenzol auf beide Weisen der Oxydation unterworfen.

Als der Kohlenwasserstoff mit Chamäleonlösung in sowohl stark als schwach alkalischer Lösung behandelt wurde, zeigte es sich, dass er in der Kälte nicht angegriffen wird, wohl aber, wenn auch langsam, beim Kochen, und dass das Product ausschliesslich aus Terephtalsäure besteht. Bei der Destillation des Products im Wasserdampfstrom ging keine flüchtige Säure (Cuminsäure oder Propylbenzoësäure, über und konnte auch keine Spur von Oxyisopropylbenzoësäure wahrgenommen werden. Das Aethylpropylbenzol verhält sich somit bei der Oxydation in alkalischer Lösung ganz anders als Cymol und hat keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bei diesem Versuche statt gefunden.

In einem anderen Versuch wurde der Kohlenwasserstoff während 10 bis 12 Stunden mit verdünnter Salpetersäure von 1.07 specifischem Gewicht gekocht, worauf die Lösung mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Dabei ging eine Säure über, welche in platten Nadeln erstarrte und direct bei 117—118° schmolz. Nach einigen Umkrystallisationen aus verdünntem Alkohol stieg indessen der Schmelzpunkt bis auf 139° und der Körper krystallisirte in Blättern und zeigte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Propylbenzoësäure:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Gefunden
C	73.17	73.24 pCt.
H	7.32	7.45 »

Die Säure wurde übrigens in ein Baryumsalz übergeführt, das in glänzenden, in Wasser ziemlich schwerlöslichen Blättern krystallisirte. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser und stimmte also mit dem von

Paternò und Spica ¹⁾ beschriebenen Baryumpropylbenzoat überein.

Ber. für	[C ₉ H ₁₁ COO] ₂ Ba + 2H ₂ O	Gefunden
Ba	27.45	27.95 pCt.
H ₂ O	7.21	7.31 „

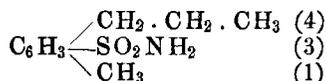
Dass das Oxydationsproduct anfangs so niedrigen Schmelzpunkt zeigt, kommt daher, dass gleichzeitig auch eine andere Säure gebildet wird, welche in den Mutterlaugen wiedergefunden wurde und bei 113° schmolz. Diese ist sicher durch die Oxydation der Propylgruppe gebildet und ist nichts anderes als *p*-Aethylbenzoësäure, welche auch nach Aschenbrandt's Angabe bei 112—113° schmilzt.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure verhält sich also das Aethylpropylbenzol ganz wie *p*-Dipropylbenzol und *p*-Propylisopropylbenzol, indem Propylbenzoësäure gebildet wird. Dagegen nimmt eine in ähnlicher Weise ausgeführte Oxydation von Cymol einen anderen Verlauf, da in diesem Falle, wie sowohl mehrere andere Forscher, als ich selbst gefunden habe, die Propylgruppe zuerst angegriffen wird und nur Paratoluylsäure (neben Terephtalsäure) entsteht.

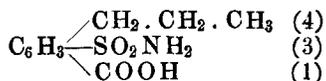
Auch dieser Versuch beweist also, dass keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe eintritt, wenn eine in Parastellung befindliche Aethylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird.

Zu demselben Schluss bin ich übrigens auch auf eine andere Weise gelangt.

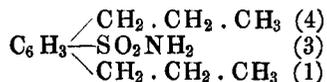
Bekanntlich haben J. Remsen und W. C. Day ²⁾ das β-Cymolsulfamid:



dargestellt, dasselbe mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und so eine bei 244° schmelzende Säure von der Zusammensetzung:



erhalten. Remsen und H. Keiser oxydirten auf ganz dieselbe Weise *p*-Dipropylbenzolsulfamid:

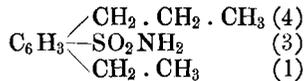


¹⁾ Diese Berichte X, 1746.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2511—2512.

und erhielten dabei eine andere Säure, isomer mit jener und bei 212 bis 213° schmelzend. Es gelang mir später die beiden Säuren zu synthetisiren, ausgehend einerseits von der Cuminsäure, andererseits von der Propylbenzoëssäure, und ich legte dadurch dar, dass die bei 244° oder richtiger bei 246° (corr.) schmelzende Säure die Sulfamincuminsäure (das Isopropylderivat) war und die bei 212—213° oder eher bei 217—218° (corr.) schmelzende die Sulfaminpropylbenzoëssäure (das normale Propylderivat).

Meine Aufgabe war es nun, das » β -Aethylpropylbenzolsulfamid« :



darzustellen und dasselbe in ganz derselben Weise mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu oxydiren.

Wenn Cymol sulfurirt wird, tritt die Sulfonsäuregruppe hauptsächlich in die Orthostellung hinsichtlich der Methylgruppe ein, so dass die » α -Cymolsulfonsäure« entsteht. Um das » β -Cymolsulfamid« darzustellen, machten Remsen und Day deshalb einen Umweg, indem sie zuerst das Cymol bromirten, darauf das Bromcymol sulfurirten und dann aus der gebildeten β -Bromcymolsulfonsäure das Bromatom eliminirten. Dieser Weg führte voraussichtlich auch beim Aethylpropylbenzol am leichtesten zu einer β -Sulfonsäure, wenn man auch a priori annehmen konnte, dass α - und β -Derivate hier in das Product in minder ungleichen Mengen eingehen würden, da die Alkylgruppen weit weniger von einander differiren als im Cymol.

Als nun das *p*-Aethylpropylbenzol bromirt wurde, entstand ein Product von sehr variirendem Siedepunkt (220—260°). Die grösste Fraction destillirte zwischen 240—250°. Schon dieses zeigte, dass das Product bei Weitem nicht einheitlich war, was auch bei dem Studium der Sulfonsäure und ihrer Salze bestätigt wurde. Und überhaupt machte die vorläufige Untersuchung, welche ich mit den Salzen und dem Amid der Sulfonsäure ausführte, den Eindruck, dass ein Trennen der darin enthaltenen beiden Isomeren nur mit grosser Schwierigkeit durchzuführen war.

Ich verliess darum bald diesen Weg und sulfurirte direct das Aethylpropylbenzol in der Hoffnung, dass sich die beiden α - und β -Sulfamide aus ihrer Mischung trennen lassen würden. Dieser Weg führte auch zum Ziel.

Sulfurirung des *p*-Aethylpropylbenzols.

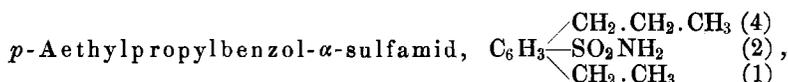
Der Kohlenwasserstoff löst sich ziemlich leicht in 5—6 Theilen concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen im Wasserbade. Das aus der Lösung dargestellte Baryum salz ist äusserst leicht löslich, sowohl in kaltem als warmem Wasser und in Alkohol. Obwohl es deutlich

eine Mischung von α - und β -Salz war, wurde dennoch eine Baryum-Bestimmung ausgeführt, um zu entscheiden, ob es von Disulfonat frei war. Bei 150° getrocknete Probe ergab dabei:

Ber. für $[C_{11}H_{15}SO_3]_2Ba$	Gefunden
Ba 23.18	22.92 pCt.

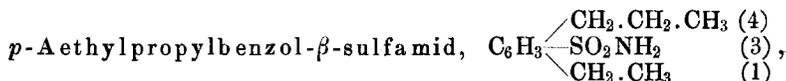
Das Bleisalz ist auch sehr leicht löslich in Wasser, besonders in warmem, und noch viel löslicher in Alkohol. Eine sehr concentrirte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln.

Da somit Fractionirung der Salze nicht zum Trennen der Säuren geeignet war, wurde alles in Chlorid übergeführt. Das Chloridgemisch, welches ein nicht erstarrendes Oel darstellte, wurde dann direct mit concentrirtem, kaustischem Ammoniak gekocht, wobei ein langsam erstarrendes Product entstand. Glücklicher Weise treten die beiden isomeren Amide in Krystallen von so verschiedenem Habitus auf, dass sie vergleichungsweise ziemlich leicht von einander zu trennen sind. Bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol scheiden sich zunächst Nadeln und dann aus den Mutterlaugen bald Kuben bald Nadeln ab, je nachdem die Einen oder die Anderen vorherrschen oder zuerst zu krystallisiren beginnen. Prachtvolle, grosse Kuben können jedoch »Nadelsubstanz« enthalten, was sich bei erneuten Krystallisationen zeigt, da Nadeln in den Mutterlaugen auftreten. Die beiden Gattungen müssen deshalb wiederholt bis zur vollständigen Reinheit umkrystallisirt werden. Nach den erhaltenen, völlig reinen Mengen von α - und β -Sulfamid zu urtheilen, scheint jenes in doppelt so grosser Menge als dieses in dem Reactionsproducte vorhanden zu sein.



krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Ligroinbenzol in langen, platten Nadeln, die bei 112—113° schmelzen und sowohl in Alkohol als Benzol äusserst leicht löslich sind.

Ber. für $C_{11}H_{17}NSO_2$	Gefunden
N 6.48	6.36 pCt.

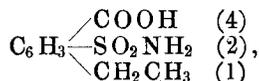


krystallisirt in schönen, klaren Krystallen, welche Kuben sind oder mindestens solchen sehr ähneln. Die Substanz giebt zwar schon bei 106° Anzeichen zum Schmelzen, schmilzt aber eigentlich erst bei 108°. Die Löslichkeit ist ungefähr dieselbe wie bei der Isomeren.

Ber. für $C_{11}H_{17}NSO_2$	Gefunden
N 6.48	6.54 pCt.

Oxydation von Aethylpropylbenzol- α -sulfamid.

1 Theil Sulfamid wurde 4—5 Stunden mit einer Mischung von 5.8 Theilen Kaliumbichromat und 8.8 Theilen concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 3 Vol. Wasser, gekocht. Die dabei gebildete Säure, welche sich beim Erkalten der Lösung in fester Form abscheidet, wurde nach dem Auswaschen in lauwarmer Sodalösung gelöst, wobei unzersetztes Sulfamid grösstentheils ungelöst bleibt und durch Filtriren weggeschafft werden kann. Dann wurde die wieder ausgefällte Säure mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in Form von langen, bei 259—260° (corr.) schmelzenden Nadeln erhalten. Theils zufolge dessen, theils zufolge der procentischen Zusammensetzung ist es unzweifelhaft, dass der Körper identisch ist mit der von Remsen und Noyes¹⁾ durch Oxydation von *p*-Diäthylbenzolsulfamid dargestellten Sulfaminäthylbenzoësäure:



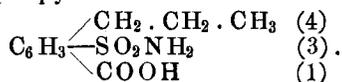
welche nach ihrer Angabe bei 261—262° (corr.) schmilzt.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SNO}_4$	Gefunden
C 47.17	47.98 pCt.
H 4.80	5.33 »

Wahrscheinlich enthielt die Substanz noch ein wenig unzersetztes Amid.

Oxydation von Aethylpropylbenzol- β -sulfamid.

Die oben beschriebene, in Kuben krystallisirende und als β -Sulfamid bezeichnete Verbindung wurde auf ganz dieselbe Weise wie das α -Sulfamid oxydirt. Um jede Spur von unzersetztem Amid zu entfernen, wurde in diesem Falle die Sodalösung des Reactionsproducts wiederholt mit Aether geschüttelt. Die gebildete Säure krystallisirte aus siedendheissem Wasser in schönen, langen Nadeln, welche fest ins Rohr eingeführt bei 216° (corr.) und nach Schmelzen und Erstarren im Rohr bei 217—218° (corr.) schmolzen, d. h. bei ganz derselben Temperatur, wie die von mir aus der Propylbenzoësäure dargestellte Sulfaminpropylbenzoësäure:



Die Zusammensetzung ist auch, wie folgende Analysenresultate erweisen, damit übereinstimmend:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSO}_4$	Gefunden
C 49.38	49.31 pCt.
H 5.36	5.39 »

¹⁾ Amer. chem. Journ. 4, 201.

Dass von den beiden Sulfamiden das eine bei der Oxydation die Sulfaminäthylbenzoëssäure, das andere die Sulfaminpropylbenzoëssäure ergibt, wird leicht aus J. Remsen's bekannten Salze von der schützenden Einwirkung saurer Gruppen auf in Orthostellung vorhandene Seitenketten erklärt.

Indessen entsteht also nur Sulfaminpropylbenzoëssäure bei der Oxydation des Aethylpropylbenzol- β -sulfamids. Eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bei dem Uebergang des Aethyls in Carboxyl ist somit auch nicht in diesem Falle eingetreten, was desto bemerkenswerther ist, als die Oxydation auf ganz dieselbe Weise, wie bei dem β -Cymolsulfamid, wo Umlagerung eintritt, ausgeführt worden ist, und die Reaction in diesen beiden Fällen im Uebrigen ganz analogen Verlauf genommen hat.

Die Versuche das Aethylpropylbenzol selbst sowohl in alkalischer als in saurer Lösung zu oxydiren, wie auch die Versuche sein Derivat, das β -Sulfamid, zu oxydiren, haben also einstimmig dargethan, dass keine Umlagerung von Propyl in Isopropyl eintritt, wenn eine in Parastellung zur Propylgruppe vorhandene Aethylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird. Die Aethylgruppe verhält sich also in dieser Hinsicht ganz wie Propyl, Isopropyl und Acetyl d. h. alle Gruppen ausser der Methylgruppe, welche in der fraglichen Hinsicht untersucht worden sind. Da somit einerseits kein einziger Fall von Umlagerung des Propyls in Isopropyl bekannt ist, ohne dass eine in Parastellung befindliche Methylgruppe oxydirt worden ist¹⁾ und andererseits solche Umlagerung immer eintritt, wenn Methyl oxydirt wird, so wird man zu dem Schlusssatze getrieben, dass die fraglichen Umlagerungen gerade mit der Oxydation der Methylgruppe specifisch verbunden sind.

Auf diesem Punkte befindet sich die Frage gegenwärtig. Das Resultat erscheint jedoch in hohem Grade unwahrscheinlich. Es zwingt in der That zu einer neuen Revision der Untersuchungen über die Constitution des Cymols und der Cuminsäure, auf welcher, wie ich in einem folgenden Aufsätze Anlass bekommen dürfte näher darzutun, die Annahme von den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe beruht. Ich habe auch eine solche Revision schon in Angriff genommen, wie wenig wahrscheinlich es auch a priori sei, dass sie etwas Neues ergeben kann, da die Constitution dieser Verbindungen Gegenstand unter sich stimmender und einander bestätigender Unter-

¹⁾ Der Fall von Umlagerung, welche man bisher angenommen hat bei der Oxydation der »*o*-Nitropropylzimmtsäure« fällt nunmehr fort, nachdem es sich erwiesen hat, dass diese Säure nichts anderes ist als eine Mischung von Ortho- und Metanitrocumenylacrylsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung).

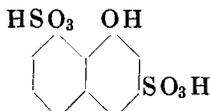
suchungen einer Reihe von Forschern gewesen ist und keine Lücke in der Beweisführung vorhanden zu sein scheint. Die Constitution des Cymols wird auch seit 12 Jahren einstimmig als endgültig festgestellt betrachtet, und dasselbe ist der Fall mit der Cuminsäure nach der bekannten R. Meyer'schen Synthese der Cuminsäure, sowie der Propylbenzoësäure aus *p*-Bromcumol, resp. *p*-Brompropylbenzol, Kohlensäure und Natrium.

Upsala, im Juni 1890. Universitätslaboratorium.

501. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Naphtosulton- sulfosäuren und α -Naphtolsulfamidsulfosäuren.

(Eingegangen am 13. October.)

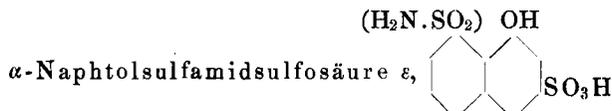
In einer früheren Mittheilung¹⁾ ist gezeigt worden, dass der α -Naphtoldisulfosäure ε



ein inneres Anhydrid der Peri-Reihe, die



entspricht, welches sich von ersterer charakteristisch unterscheidet, und besonders durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, sich mit Ammoniak zu einem Sulfamid, der



zu vereinigen. Während die Naphtosulton-sulfosäure ε als solche mit Diazoverbindungen nicht reagirt, liefert die Sulfamidsulfosäure mit diesen Azofarbstoffe von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften (s. u.)²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3327.

²⁾ Meiner Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Darstellung der α -Naphtylamin- ε -disulfosäure (in diesen Berichten XXII, 3327) ist von G. Schultz (ibid. XXIII, 77) mit der Behauptung, die Verfahren seien gleich, entgegengetreten worden. Hr. Schultz hat aber dabei die Begriffe »Bildungs-