

580. O. Widman: Bemerkungen zu einer Abhandlung von M. Fileti. »Ueber die Umlagerung von Cuminderivaten in Cymolderivate und vice versa«.

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gazz. Chim. (XVI. 1886, p. 1) habe ich soeben eine Juli 1886 datirte Abhandlung von M. Fileti mit dem obigen Titel gelesen. Dieser Chemiker hat auf Veranlassung meiner im dritten Heft dieses Jahrgangs dieser Berichte erschienenen Abhandlungen¹⁾ über die Umlagerungen innerhalb der Propylgruppen der Cumin- und Cymolreihen dieselbe Frage zum Gegenstand einer Discussion und theilweise auch experimenteller Untersuchungen gemacht. Da indessen Fileti in manchen Fällen die von mir ausgesprochenen Ansichten missverstanden und in gewissen anderen auch die Resultate meiner experimentellen Untersuchungen ungenau aufgefasst hat, und es auch anderen Fachgenossen möglicher Weise nicht besser gegangen ist, glaube ich mich zu einigen Bemerkungen über diese Abhandlung von Fileti veranlasst, um so mehr weil dieses Gebiet wohl zu den schwerfächlichsten der organischen Chemie gehört und es also nöthig ist, scharf zu unterscheiden, was schon bewiesen und was nur Glaube und Vermuthung ist. Dies scheint mir Fileti nicht gethan zu haben.

Ich muss mich jedoch auf das allerwichtigste beschränken.

Fileti stimmt meiner Ansicht völlig bei, dass die Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe auf der in der Parastellung befindlichen Seitenkette beruhen. Es scheint ihm jedoch, dass mein Ausdruck »prädisponirt« nicht mit den bekannten Thatsachen in Einklang steht. Da ich z. B. sage, dass eine Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt, so bemerkt er, dass dies nicht möglich sei, da Carboxyl sich in der Parastellung zu einer normalen Propylgruppe befinden kann, wie es in der *n*-Propylbenzoesäure der Fall ist. Dies ist ein Missverständniss dessen, was ich und, wie ich glaube, die Meisten mit mir mit »prädisponiren« meinen. Darunter verstehe ich z. B. nicht, dass die Carboxylgruppe unbedingt erfordert, dass die Propylgruppe Isopropyl sein soll, sondern dass die Carboxylgruppe der Propylgruppe eine starke Neigung in Isopropyl überzugehen mitgetheilt hat und eine Umlagerung auch wirklich bewirkt, insofern die Verhältnisse übrigens Gelegenheit dazu geben können, ausserdem aber liegt freilich darin ausgedrückt, dass es nicht möglich ist, dass eine in der Parastellung vorhandene Isopropylgruppe sich in normales Propyl umlagern könnte, so lange als die Carboxylgruppe noch da bleibt.

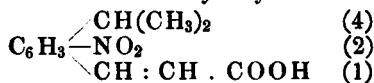
¹⁾ Diese Berichte XIX, 245—280.

Fileti glaubt, dass man besser und in besserer Uebereinstimmung mit den bekannten Thatsachen das Gesetz für die Umlagerungen in folgender Weise formuliren könne: »Die normale Propylgruppe, welche sich in aromatischen Verbindungen in der Parastellung hinsichtlich eines Kohlenstoffatoms befindet, an welches andere Elemente oder Atomgruppen, nicht aber direct Sauerstoff gebunden sind, lagert sich in Isopropyl um, wenn Sauerstoff in Bindung mit diesem Kohlenstoffatom eintritt — und vice versa: die Isopropylgruppe, welche in der Parastellung zu einem Kohlenstoffatom vorhanden ist, mit welchem Sauerstoff verbunden ist, lagert sich in Propyl um, wenn dieses Sauerstoffatom aus dem Molekül austritt und gegen andere Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht wird.« Unter diesen anderen Elementen oder Atomgruppen versteht Fileti namentlich u. A.: Cl, Br, CN, COOH, \equiv C.COOH.

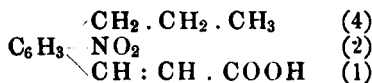
Nun ist es indessen noch nicht in einem einzigen Falle gelungen, die Natur der Propylgruppe in irgend einer von den Verbindungen, die diese Atomgruppen enthalten, experimentell auszumitteln. Es scheint mir in solchem Falle nicht nur nutzlos, sondern sogar schädlich Theorien über die Constitution dieser Körper aufzustellen, da man keine auf Beobachtungen gegründete Meinung davon haben kann. Dass aber die Ansicht Fileti's, wenn auch diese Körper aus der Rechnung gelassen werden, nicht eine Verbesserung meines Satzes ist, sondern in der That ganz in Widerspruch mit bekannten Thatsachen steht, ist nicht schwierig darzulegen.

Dass z. B. die normale *p*-Propylbenzoësäure bei der Oxydation des *p*-Dipropylbenzols und *p*-Propylisopropylbenzols gebildet wird, ist nicht in Einklang mit der von Fileti gegebenen Formulirung zu bringen, wohl aber mit der Meinigen, wie ich früher erwiesen habe.¹⁾

Noch schlimmer aber geht es ihm, da er sich von seiner Theorie verleiten lässt, ohne dafür irgend einen aus Beobachtungen hergeleiteten Grund anführen zu können, zu behaupten, dass sowohl die Cumenylacrylsäure selbst als die von mir bei der Nitrirung derselben erhaltene bei 156° schmelzende *o*-Nitrocumenylacrylsäure:



ein normales Propylderivat sei, während die in derselben Reaction gleichzeitig gebildete, von mir als *o*-Nitropropylzimmtsäure (Schmelzpunkt 122 — 123°):



¹⁾ Diese Berichte XIX, 279.

bezeichnete Säure nach Fileti Isopropyl enthalten sollte. Nun verhält es sich indessen so, dass, wie ich früher (l. c.) erwiesen, die erstere Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ganz glatt ohne Bildung von Nebenproducten in *o*-Nitrooxyisopropylbenzoëssäure übergeht, dass aber die letztere, bei 122—123° schmelzende Säure bei derselben Behandlung neben dem Oxyisopropylderivat auch eine beträchtliche Menge von normaler *o*-Nitropropylbenzoëssäure ergibt. Nach Fileti enthält also die Säure, welche nur ein Isopropylderivat liefert, normales Propyl, — die aber, welche bei der Oxydation ein normales Propylderivat liefert — Isopropyl. Steht dies nicht gerade in Widerspruch mit den deutlichen Thatsachen? Und die Annahme, welche Fileti macht, dass die »Isopropylgruppe« der bei 122—123° schmelzenden Säure sich während der Oxydation (indem COOH entsteht!) theilweise in normales Propyl umlagert, streitet sie nicht sowohl gegen alle Analogien und bekannte Thatsachen als gegen seine eigene Theorie?¹⁾

Dass es übrigens nicht, wie Fileti glaubt, der Process der Oxydation oder Reduction ist, welcher die Umlagerung verursacht, sondern das Zugesehensein der in der Parastellung vorhandenen Gruppe, scheint mir ganz deutlich hervorzugehen gerade aus dem Verlauf des oben erwähnten Nitrirungsprocesses. Obwohl der Acrylsäurerest: CH:CH.COOH es am besten mit einer normalen Propylgruppe aushält, was auch Fileti anzunehmen scheint, tritt doch keine Umlagerung ein, auch nicht spurenweise, wenn die Cumenylacrylsäure aus Cuminol durch die Perkin'sche Reaction gebildet wird, vermuthlich weil die Verhältnisse für eine Umlagerung nicht geeignet sind; bei der Nitrirung der Säure aber tritt diese Umlagerung ein, ohne dass die in der Parastellung vorhandene Gruppe in irgend einer Weise an der Reaction Theil nimmt, oder, wie Fileti es ausdrückt, Sauerstoff aus dem Molekül austritt und gegen andere Elemente ausgetauscht wird.

Um zu einer sicheren Kenntniss von den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe zu gelangen, glaube ich, dass es nöthig ist, von der Voraussetzung auszugehen, dass zwei Körper, welche zu einander in einem genetischen Zusammenhang stehen, dieselbe Propylgruppe enthalten, sofern man nicht durch eine experimentelle Beobachtung hat constatiren können, dass Umlagerung wirklich stattgefunden hat.

Ausserdem will ich auf Veranlassung des oben citirten Aufsatz von Fileti besonders darauf aufmerksam machen, dass ein Versuch,

¹⁾ Die Beobachtung Fileti's, dass die Bromcuminsäure beim Kochen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht hydroxylirt wird, lässt sich ganz einfach daraus erklären, dass das Bromatom in der Orthostellung hinsichtlich der Propylgruppe vorhanden ist und eine schützende Einwirkung auf diese ausübt.

durch welchen man eine Cuminsäure oder eine Oxyisopropylbenzoesäure durch die Oxydation irgend einer in der Parastellung hinsichtlich der Propylgruppe vorhandenen Gruppe bekommen hat, gar nichts beweist bezüglich der Natur der Propylgruppe der ursprünglichen Verbindung, da ja z. B. Cymol, das unstreitig normales Propyl enthält, auch ausschliesslich Isopropylcarbonsäuren bei der Oxydation ergibt. Dagegen beweist ein Oxydationsversuch, durch welchen man eine normale Propylbenzoesäure (resp. ein Substitutionsderivat davon), wenn auch nur in geringer Menge bekommen hat, ganz entschieden die Anwesenheit des normalen Propyls. Deshalb kann ich nicht den von Fileti in der citirten Abhandlung beschriebenen Oxydationsversuchen irgend eine Bedeutung für die Beantwortung dieser Frage beilegen. Es ist nämlich in keinem Falle gelungen eine normale Propylcarbonsäure unter den Oxydationsproducten aufzufinden, und er scheint sogar nicht danach besonders gesucht zu haben.

Die Gruppen, von deren Einfluss auf eine in der Parastellung befindliche Propylgruppe man eine auf Beobachtungen gegründete Kenntniss besitzt, sind gegenwärtig nur die Methylgruppe, Acrylsäure- und der Propionsäurerest, welche zur Bildung von normalem Propyl prädisponiren, und die Carboxyl- und die Aldehydgruppe, welche zur Bildung von Isopropyl prädisponiren. Ueber die Aldhydgruppe habe ich mich nicht vorher angesprochen und ich benutze daher die Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass die glatte Entstehung der Cumencyl-crylsäure aus Cuminol beweist, dass das letztere Isopropyl enthält, da eine Umlagerung in Isopropyl aus normalem Propyl hier nicht zu befürchten ist, weil der Acrylsäurerest gerade zur Bildung des normalen Propyls prädisponirt. Da also Cuminol ein Isopropylderivat ist, hat man guten Grund anzunehmen, dass die CHO-gruppe auch zur Bildung davon prädisponirt, weil es sich gezeigt hat, dass alle übrigen, in der Natur vorkommenden Cumin- und Cymolderivate (Cymol, Carvacrol, Thymol, Cuminsäure) die Atome in der für sie natürlichsten Gleichgewichtslage enthalten. Hingegen weiss man noch gar nichts mit Gewissheit von der Propylgruppe des Cuminalkohols und von dem Einfluss der CH_2OH -gruppe auf eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe. Ich bin gegenwärtig mit einer Untersuchung beschäftigt, welche zum Zweck hat, diese Frage zu ermitteln.

Schliesslich möchte ich meine Fachgenossen ersuchen, dass sie mir eine Zeit lang die experimentellen Untersuchungen überlassen wollten, welche direct bezwecken, die Bedingungen für die Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe zu ermitteln, oder wenigstens dass sie mich brieflich im voraus benachrichtigen wollten, wenn jemand eine solche Untersuchung beginnen will, damit ich nicht unnütz Zeit

verschwende, welche in solchem Falle besser auf eine andere Arbeit angewendet werden könnte. Ich glaube zu einem solchen Ersuchen berechtigt zu sein, da ich seit 3 Jahren mit daraufhinzielenden Untersuchungen beschäftigt bin.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 17. October 1886.

581. Ad. Claus und H. Hirzel: Zur Kenntniss der alkylirten Derivate des Anilins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. October.)

In einer vor zwei Jahren (diese Berichte XVII, 1324) veröffentlichten Mittheilung von mir und Howitz haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf die gleichzeitig Methyl und Aethyl enthaltenden quaternären Ammoniumderivate des Anilins immer der Aethylrest abgespalten wird, und wir hatten aus dieser Thatsache vermuthungsweise den weiteren Schluss gezogen, dass in anderen quaternären, vom Anilin derivirenden Ammoniumjodiden, in denen ausser Methyl oder Aethyl noch andere Alkyle enthalten sind, stets die Kohlenstoff-reichsten Alkylreste bei der genannten Reaction ausgeschieden werden möchten.

Die Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hirzel neuerdings in dieser Hinsicht ausgeführt habe, haben für den Propylrest diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Zu diesen Versuchen diente das Methyl-Aethyl-Propyl-aniliniumjodid, und wir haben die Darstellung dieser Verbindung zugleich noch einmal dazu benutzt, einen weiteren Beweis zu liefern, dass es gleichgiltig ist, in welcher Reihenfolge die Einführung der drei Alkylreste an den Stickstoff des Anilins erfolgt. Das Additionsproduct von Jodmethyl zu Aethylpropylanilin ist identisch mit dem Additionsproduct von Jodäthyl zu Methylpropylanilin und mit beiden endlich ist auch das Product von Jodpropyl zu Methyläthylanilin identisch.

Methylpropylanilin: $C_6H_5 \cdot N \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right.$, haben wir dargestellt aus dem Methylanilin durch Addition von Jodpropyl; die Reaction erfolgt nicht in der Kälte, ist aber nach etwa achtstündigem Erhitzen auf Wasserbadtemperatur beendet. Man erhält eine zu-