

107. A. W. Hofmann und W. v. Miller: Ueber Cresolderivate.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLVI; vorgetragen in der Sitzung von Herrn W. von Miller.]

Der schöne, blaue Farbstoff, welchen der Eine von uns vor einiger Zeit¹⁾ durch die Einwirkung von Ammoniak auf Eupittonsäure gewonnen hat, lässt sich als ein sechsfach methoxylirtes Pararosanilin auffassen und es lag daher die Möglichkeit vor, — auf welche bereits hingedeutet worden ist, — diesen Körper auch durch Oxydation einer Mischung der dimethoxylirten Derivate des Anilins und Tolidins zu gewinnen.

Versuche in dieser Richtung, welche noch nicht zu einem Abschlusse gekommen sind, haben uns veranlasst, die methoxylirten Basen überhaupt näher zu studiren. Einige bei diesen Versuchen gewonnene Ergebnisse, zumal einige Erfahrungen über die Nitrirung der Cresole, erlauben wir uns der Gesellschaft schon heute mitzutheilen.

Ueber die Nitrocresole liegen nur vereinzelte Angaben vor. Von den zahlreichen Nitroderivaten, welche die Theorie andeutet, sind bisher nur fünf, eine Mono-, drei Dinitro- und eine Trinitroverbindung bekannt.

Die ersten Beobachtungen über Nitrirung der Cresole rühren von Duclos²⁾ her. Derselbe hat durch Behandlung von Cresol (Siedepunkt 203°) mit ganz verdünnter Salpetersäure bei 70° ein schweres Oel erhalten, welches er seinen Eigenschaften nach als Mononitrocresol ansprechen zu dürfen glaubte.

Genauere Angaben über Mononitrocresol verdanken wir P. Wagner³⁾, welcher die bei 33° schmelzende Verbindung durch Kochen des acetylirten Nitroparatolidins mit wässriger Kalilauge darstellte, bei welcher Behandlung sich die Hydroxylgruppe der Amidogruppe unter Ammoniakentwicklung substituirte.

Endlich haben Armstrong und Thorpe⁴⁾ ein mit dem Wagner'schen identisches Nitrocresol durch Nitrirung von reinem Paracresol erhalten.

Wir haben zunächst den Wagner'schen Versuch wiederholt und können die Angaben desselben in jeder Beziehung bestätigen, die

1) Hofmann, diese Berichte XI, 1459.

2) Duclos, Ann. Chem. Pharm. CIX, 185.

3) Wagner, „Ueber einige durch Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Nitramine erhaltenen Nitrophenole.“ Inauguraldissertation, Berlin 1874.

4) Armstrong u. Thorpe, Rep. Br. Assoc. 1875, 112. Jahresber. 1876, 452.

Ausbeute an Nitrocesol nach dieser Methode ist indess so unbefriedigend, dass wir uns alsbald nach einer anderen Darstellungsweise umsehen mussten.

Nitrirung des käuflichen Cresols.

Es schien zweckmässiger für die Darstellung der Nitrocesole, von dem Cresol selber auszugehen. Das von uns studirte Material stammte aus der Fabrik von Kahlbaum und war, wie uns Hr. Dr. Bannow mittheilte, aus rohem Toluidin, das der Hauptmenge nach aus Orthotoluidin bestand, gewonnen worden.

Wir versuchten zunächst den von Duclos eingeschlagenen Weg der directen Nitrirung, gelangten aber auf diesem nicht zum Ziele, obwohl wir Säuren von sehr verschiedener Concentration bei sehr verschiedenen Temperaturen in Anwendung brachten.

Die Nitrirung verläuft dagegen in erwünschter Weise, wenn man zu 3 Theilen Salpetersäure (Vol. Gew. 1.4), die in der doppelten Menge Eisessig gelöst ist, 2 Theile Cresol in der gleichen Menge Eisessig gelöst langsam und unter starker Abkühlung zutropfen lässt.

Durch Wasserzusatz fällt aus der so gewonnenen Flüssigkeit ein schweres Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf einer vorläufigen Reiuigung unterworfen wird. Hierbei bleiben harzartige Producte in der Retorte, welche zu einer näheren Untersuchung nicht einladen, dagegen lassen sich aus dem Destillat nicht weniger als vier verschiedene, wohl characterisirte Körper, drei Mononitroverbindungen und ein Dinitroderivat, gewinnen.

Dinitroverbindung.

Was zunächst die Dinitroverbindung anlangt, so kann sie leicht von den übrigen Nitroverbindungen getrennt und rein erhalten werden, denn sie geht mit den Wasserdämpfen zuletzt über. Dieser Körper schmilzt bei 83° und ist offenbar identisch mit dem Dinitrocesol, welches von Beilstein und Kreuzler¹⁾ durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol, von Armstrong und Field²⁾ durch Behandlung von nitrirtem α -cesolsulfosaurem Salz mit Salpetersäure und von rohem Cresol mit verdünnter Salpetersäure, von Martius und Wichelhaus³⁾ durch Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Toluidin, von Wichelhaus⁴⁾ aus dem sogen. Goldgelb, von Wagner⁵⁾ beim Erhitzen von Dinitrotoluidin mit

1) Beilstein u. Kreuzler, Jahresber. 1866, 360.

2) Armstrong u. Field, Jahresber. 1874, 476.

3) Martius u. Wichelhaus, diese Berichte II, 207.

4) Wichelhaus, diese Berichte VIII, 176.

5) Wagner, Dissert., Berlin 1874.

schwacher Natronlauge, von Pechmann ¹⁾ aus Paracresolmetasulfosäure mittelst Salpetersäure, von Piccard ²⁾ aus sogen. Safran-surrogat erhalten worden ist.

Mononitroverbindungen.

Nitrocresol vom Schmelzpunkt 69.5°. Die zuerst übergehenden Nitroproducte stellen ein gelbes Oel dar, aus dem sich beim Stehen schöne Krystalle absetzen. Durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellen sie gelbe oft zolllange Prismen dar, deren Schmelzpunkt bei 69.5° liegt. Sie lösen sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether, sind aber unlöslich in Wasser. Die Elementar-Analyse characterisirt sie unzweifelhaft als Mononitrocresol $C_7H_7NO_2 = C_6H_3CH_3NO_2OH$.

	Theorie	Versuch
C	54.9	54.24
H	4.57	5.13

Die Kaliumverbindung bildet granatrothe rhombische Tafeln. Das Silbersalz krystallisirt in zu Büscheln vereinigten rothen Nadeln.

Für die Umwandlung dieses Nitrocresols in den Amidocresolmethyläther boten sich die verschiedenen Wege, die bei der entsprechenden Ueberführung des Nitrophenols mit Erfolg betreten worden sind, aber es zeigte sich bald, dass die Methylierung des Nitrocresols ungleich schwieriger erfolgt, als die des Nitrophenols. Als man versuchte das Nitrocresol mit methylschwefelsaurem Kalium zu destilliren, ein Verfahren, welches das Nitrophenol glatt in den Aether überführt, fand eine explosionsartige Einwirkung statt und die Substanz wurde alsbald unter Ausscheidung von Kohle vollständig zersetzt.

Durch Digestion von Cresol mit überschüssigem Jodmethyl, Aetzkali und Methyalkohol im geschlossenen Rohr bei 130° konnte der gesuchte Aether allerdings, aber immer nur in geringer Menge, erhalten werden. In dem Digestionsrohr zeigte sich in Folge reichlicher Bildung von Methyläther stets ein starker Gasdruck.

Ein befriedigendes Ergebniss erzielt man aber, indem man die Kaliumverbindung des Nitrocresols mit dem doppelten Gewichte von Jodmethyl ohne Zusatz von Methylalkohol im zugeschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 115—120° erhitzt.

Der auf diese Weise gewonnene flüssige Nitroäther ist nicht näher untersucht worden; er wurde vielmehr nach dem Waschen mit Kalilauge sofort reducirt und die entstandene Amidoverbindung durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. So wurde eine farb-

¹⁾ Pechmann, Ann. Chem. Pharm. CLXXIII, 205, diese Berichte VIII, 719.

²⁾ Piccard, diese Berichte VIII, 685.

lose in Wasser unlösliche flüssige Verbindung erhalten, welche indess am Lichte bald dunkelte.

Sie siedete bei 223° und gab bei der Analyse Zahlen, die unzweifelhaft auf den gesuchten Amidocresolmethyläther von der Zusammensetzung $C_8H_{11}NO = C_6H_3CH_3NH_2OCH_3$ hinwiesen.

	Theorie	Versuch	
C	70.07	69.45	69.49
H	8.03	8.72	8.35

Nur wenige Versuche waren nöthig, um einen Einblick in die Constitution des diesem Amidoäther entsprechenden Nitrocresols zu erlangen. —

Vor Allem war festzustellen, ob es sich vom Ortho- oder Paracresol herleite. Ein Nitrirungsversuch, den wir mit ganz reinem, starren Orthocresol (aus völlig reinem Orthotoluidin gewonnen) unter den oben angegebenen Bedingungen anstellten, lieferte alsbald dasselbe bei 69.5° schmelzende Nitroproduct mit allen Eigenschaften der aus dem rohen Cresol gewonnenen Verbindung.

Ueber die Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe durfte man einigen Aufschluss erwarten, indem man versuchte ein Methenylderivat aus der entsprechenden Amidoverbindung darzustellen.

Nach den Erfahrungen von Hübner¹⁾ und von Ladenburg²⁾ liefern nur solche Amidophenole Methenylverbindungen, in welchen sich Amidogruppe und Hydroxylgruppe in der Orthostellung zu einander befinden. Methenylverbindungen entstehen ferner, wie der Eine³⁾ von uns vor Kurzem nachgewiesen hat, auch aus den Amidomercaptanen nur dann, wenn die Amidogruppe zur Sulfhydrylgruppe die Orthostellung einnimmt.

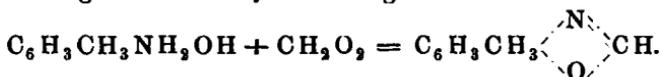
In dem vorliegenden Falle gab der Versuch alsbald eine entsprechende Antwort auf die gestellte Frage. Die Darstellung einer Methenylverbindung gelingt ohne Schwierigkeit, wenn das salzsaure Salz der aus dem oben beschriebenen Nitrocresol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellten Amidoverbindung mit ameisensaurem Natrium (1 Mol. auf 1 Mol.) destillirt wird. Das Destillat erstarrt alsbald zu Krystallen, welche nach dem Abpressen und nach einmaligem Ueberdestilliren vollständig farblos erhalten werden. Diese Krystalle schmelzen bei 38—39°, ihr Siedepunkt liegt bei 200°; sie besitzen den charakteristischen dieser Klasse von Verbindungen eigenthümlichen

¹⁾ Hübner, diese Berichte VI, 795, 1128, VII, 463, 1314, VIII, 471, IX, 174, X, 1711.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte IX, 1524.

³⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 2359.

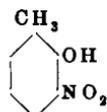
Geruch. Die Analyse derselben zeigte, dass die Reaction in der That unter Bildung einer Methenylverbindung verlaufen sei.



Der Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch	
C	72.18	72.11	—
H	5.26	5.96	—
N	10.53	—	10.23

Für das bei 69.5° schmelzende Nitrocresol ergibt sich demnach unzweideutig die Formel



Flüssiges Nitrocresol. Das Oel, aus dem das soeben beschriebene starre Nitrocresol sich abgeschieden hatte, wurde wiederholt der Einwirkung einer starken Kältemischung unterworfen, um die letzten Reste des noch aufgelösten starren Nitrocresols nach Möglichkeit zu trennen. Das Oel siedete unter Bräunung bei 226—230°. Seine Untersuchung ergab, dass auch hier ein Mononitrocresol vorlag, dessen Metallverbindungen in der That mit denen des starren Nitrocresols die grösste Aehnlichkeit hatten.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe gefunden:

	Theorie	Versuch
C	54.9	54.41
H	4.57	4.63

Auch aus diesem Mononitrocresol wurde der zugehörige Amidomethyläther in oben beschriebener Weise dargestellt. Es ist eine schön krystallisirte, farblose Substanz, welche bei 52—53° schmilzt. Seltsam genug liefert das flüssige Nitrocresol einen starren Aether, während der von dem starren Nitrocresol sich ableitende Aether eine Flüssigkeit ist.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, welche der Formel:



entsprechen.

	Theorie	Versuch
C	70.07	—
H	8.03	—
N	10.22	9.87

Auch dieses Nitrocresol leitet sich vom Orthocresol ab, wie ein directer Nitrirungsversuch mit absolut reinem Orthocresol unzweifelhaft ergeben hat.

Was die Stellung der Nitrogruppe in diesem Cresol zur Hydroxylgruppe anlangt, so haben wir bis jetzt keine bestimmten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage finden können, welche von den drei der Theorie nach bleibenden Möglichkeiten vorliegt. Im Hinblick auf Analogiefälle darf man indess wohl aller Wahrscheinlichkeit nach annehmen, dass Nitrogruppe und Hydroxylgruppe in der Parastellung zu einander stehen.

Wie dem aber auch sein mochte, jedenfalls konnte die diesem Nitrocresol entsprechende Amidoverbindung eine Methenylverbindung nicht liefern. Der Versuch wurde indess gleichwohl angestellt.

Als die mittelst Zinn und Salzsäure aus dem flüssigen Nitrocresol dargestellte salzsaure Amidoverbindung mit Ameisensäurem Natrium destillirt wurde, gingen aber neben einer grossen Menge eines braunen undefinirbaren Oeles gleichwohl Krystalle über, die den charakteristischen Geruch der Methenylverbindungen besaßen. Sie konnten durch Abpressen und Umdestilliren leicht gereinigt werden.

Der Gedanke lag nahe, dass sie die dem starren Nitrocresol entsprechende Methenylverbindung darstellten, da für die absolute Scheidung der starren von der flüssigen Verbindung keine Garantie gegeben war. In der That lieferte auch die Elementaranalyse Werthe, welche mit den bei der früher erhaltenen Methenylverbindung C_8H_7NO gewonnenen übereinstimmen.

	Theorie	Versuch
C	72.18	72.07
H	5.26	5.58

Aber der Schmelzpunkt der Krystalle, welcher bei $45-46^\circ$ gefunden wurde, während die dem Orthonitrocresol entsprechende Methenylverbindung bei $38-39^\circ$ schmilzt, zeigte, dass hier eine neue Methenylverbindung vorlag. Diese Methenylverbindung musste sich, da Metacresol in dem Ausgangsproduct nicht wohl angenommen werden konnte von einem orthonitrirten Paracresol ableiten.

Nitrocresol vom Schmelzpunkt 33° . Es wurde daher sofort reines Paracresol (aus reinem Paratoluidin dargestellt) nitriert und es bildete sich den Angaben von Armstrong und Thorpe entsprechend ein bei 33° schmelzendes Nitrocresol.

Dieses Nitrocresol liess sich nach der Reduction durch Destillation der Salzsäureverbindung des Amidocresols mit Ameisensäurem Natrium unschwer in eine Methenylverbindung überführen, die durch wiederholtes Umdestilliren in schönen, farblosen Krystallen erhalten wurden und den Schmelzpunkt 45° zeigten.

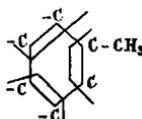
Der Geruch sowohl als die übrigen Eigenschaften characterisiren sie unzweifelhaft als eine Methenylverbindung, deren Zusammensetzung C_8H_7NO überdies durch die Elementaranalyse festgestellt wurde.

	Theorie	Versuch
C	72.18	71.53
H	5.26	5.67

Diese Methenylverbindung ist offenbar identisch mit derjenigen, welche aus flüssigem Nitroresol in geringer Menge erhalten wurde und es ist daher zweifellos, dass dem oben beschriebenen flüssigen Nitroresol etwas von dem bei 33° schmelzenden orthonitrierten Paracresol beigemischt war, eine Beimischung, die sich der Beobachtung würde entzogen haben, wenn sie sich nicht durch die Bildung der Methenylverbindung verrathen hätte.

Bei der Nitrirung von Paracresol tritt also die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in die Orthostellung. Ein zweites Nitroparacresol, in welchem sich Nitrogruppe und Hydroxylgruppe in der Metastellung zu einander befinden, scheint sich bei Nitrirung des Paracresols nicht zu bilden.

Dagegen konnten wir ausser dem orthonitrierten Paracresol noch Essigsäure und Propionsäure nachweisen, deren Entstehung man sich wohl kaum anders denken kann, als dass durch die Salpetersäure eine Sprengung des Benzolkerns etwa in folgender Weise stattgefunden hat:



Der Nachweis dieser Säuren wurde in der Weise geliefert, dass das wässrige Destillat von dem Nitroresol getrennt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleiben die Säuren zurück, welche destillirt und durch Silbernitrat fractionirt gefällt wurden.

	Theorie		Versuch
essigsäures Silber	propionsäures Silber		
Ag 64.67	59.67	Ag=1)	59.20, 2) 61.97, 3) 62.20, 4) 63.04

Es wäre dieses ein ähnlicher Fall, wie ihn Erlenmeyer¹⁾ bei der Oxydation von Salicylsäure und Metaoxybenzoesäure beobachtet hat.

Auch aus dem von Paracresol sich ableitenden Nitroresol wurde der Amidocresolmethyläther dargestellt. Es gelingt die Darstellung jedoch lange nicht so leicht, als bei den Nitroorthocresolen.

Die Röhren, welche Phenylat und Jodmethyl enthielten, mussten tagelang auf 140—150° erhitzt werden bis sich die Aetherbildung vollzogen hatte.

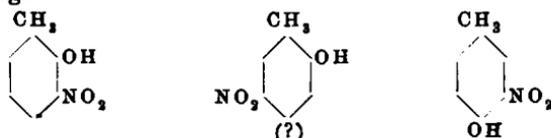
Der entstandene Aether ist krystallinisch und schmilzt bei 36—38°. Die Elementaranalyse führte zu der Formel



1) Erlenmeyer, diese Berichte IX, 278.

	Theorie	Versuch
C	70.07	70.08
H	8.03	8.26

Bei der Behandlung von käuflichem Cresol mit Salpetersäure vom Vol. Gew. (1.4) in eisessigsaurer Lösung, bilden sich demnach neben einem Dinitrocresol von unermittelter Constitution, drei Mononitrocresole, deren Constitution in dem folgenden Schema zum Ausdruck gelangt.



108. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf Aldehyde und Acetone bei Gegenwart von Natronlauge.

(Eingegangen am 5. März.)

In Band XIII, p. 2342 dieser Berichte theilte ich mit, dass durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Furfurol bei Gegenwart verdünnter Alkalilauge Furfuracrolein entsteht. Ich habe diese Reaction auch auf den Propylaldehyd ausgedehnt und so das höhere Homologe des Furfuracroleins, einen „Furfurcrotonaldehyd“, $C_8H_8O_2$, erhalten.

Zu seiner Darstellung löst man 1 Theil Furfurol und 2 Theile rohen Propylaldehyd in ca. 100 Theilen Wasser und setzt 5 Theile 10procentiger Natronlauge hinzu. Beim Erhitzen auf 20—30° trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein gelbes Oel als Emulsion aus. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder besser mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und derselbe verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung von beigemengtem Wasser und Furfurol langsam auf ca. 200° erhitzt. Dabei zersetzt sich ein kleiner Theil des Furfurcrotonaldehyds unter Bildung brauner Schmierer. Zur Entfernung derselben wird noch einmal mit Wasserdämpfen destillirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch längeres Digeriren auf dem Wasserbade der Aether vertrieben und dann mit Chlorcalcium entwässert.

Man erhält so den Furfurcrotonaldehyd als schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel, das stark nach Zimmt riecht.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_2$
C	70.85	70.29	70.59 pCt.
H	5.76	5.83	5.89 -