

449. V. v. Richter und G. Schüchler: Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol.

(Eingegangen am 13. August.)

Die im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 1462) erschienene Abhandlung von Bornemann »über die Etard'sche Reaktion etc.« veranlasst uns schon jetzt die ersten Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Paracymol mitzuteilen. Die, wie es scheint, bisher nur wenig berücksichtigte Reaktion von Etard bietet, wie das auch durch die Untersuchungen von Bornemann bestätigt wird, ein vorzügliches Mittel um Benzolkohlenwasserstoffe mit methylhaltigen Seitenketten in Aldehyde überzuführen. Es gelang uns nach diesem Verfahren leicht aus Toluol Benzaldehyd in nahezu theoretischer Menge zu gewinnen. Es sei hierbei hervorgehoben, dass es nicht nur methylirte Benzole sind, die nach der Reaktion von Etard zu Aldehyden oxydiert werden, sondern auch solche, welche längere Seitenketten erhalten. So erhielt Etard aus Aethylbenzol α -Toluylaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, mit Propylbenzol Phenylpropylaldehyd u. s. w.¹⁾

Es erschien von Interesse die Einwirkung von Chromylchlorid auf gew. Paracymol (mit normaler Propylgruppe) zu untersuchen, da hierbei die Bildung von *p*-Normalpropylbenzaldehyd $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CHO$ zu erwarten war, welcher sich voraussichtlich mit dem gewöhnlichen Cuminaldehyd (der sehr wahrscheinlich die Isopropylgruppe enthält) als isomer erweisen würde, und so eine völlige Aufklärung über die Isomerieverhältnisse in der Cuminreihe gegeben wäre.

Schon Etard hat die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol untersucht²⁾. Er giebt an, dass er hierbei zwei Cuminaldehyde $C_6H_4(C_3H_7)CHO$ erhalten habe, einen festen Isocuminaldehyd, welcher bei 81° schmilzt und bei 220° siedet, und einen flüssigen, bei 219—220° siedenden Terecuminaldehyd. Ersterer soll durch Oxydation eine bei 51° schmelzende Isocuminsäure, letzterer die bei 128° schmelzende sogenannte Terecuminsäure geben. Diese, mit unseren jetzigen Erkenntnissen nicht übereinstimmenden Angaben verlangten eine Prüfung, zumal da Paternò und Scichilone³⁾ aus Cymol keinen Aldehyd gewinnen konnten, sondern nur einen Körper, den sie für ein Keton halten.

¹⁾ Ann. chim. phys. (5) 22, 248 u. 254.

²⁾ L. c. S. 259 u. diese Berichte XVI, 2921.

³⁾ Diese Berichte XIV, 525.

Es sei schon hier im Voraus angeführt, dass nach unseren Untersuchungen aus einem Paracymol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{C}_3H_7 \end{matrix}$ nicht, wie Etard angiebt, ein Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CHO$ gebildet wird, sondern der bisher noch nicht bekannte isomere *p*-Tolylpropylaldehyd $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, indem es die Propylgruppe und nicht die Methylgruppe ist, welche zuerst durch Chromylchlorid angegriffen wird. Die abweichenden Angaben von Etard finden theilweise wohl darin Erklärung, dass er nicht von einem einheitlichen reinen Cymol ausging. Er stellte das von ihm angewandte Cymol aus Terpentinöl mittelst Brom dar; nach meinen Untersuchungen aber ist es wahrscheinlich, dass hierbei kein reines Cymol gebildet wird.

Wir gingen bei unserer Untersuchung vom reinen Paracymol aus, das wir durch Erhitzen von Kampher mit Phosphorsäureanhydrid darstellten, wobei, wie neuerdings von Armstrong und Miller bestätigt worden¹⁾, kein anderer Kohlenwasserstoff ausser Paracymol entsteht. Das Cymol wurde wiederholt über Natrium destillirt und siedete bei 174—175°.

Die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol erfolgte, nach dem Vorgang Etard's, in einer Lösung von reinem trockenen Schwefelkohlenstoff. Am zweckmässigsten erwies sich die Anwendung von 10procentigen Lösungen beider Substanzen. Es ist nothwendig, mit kleinen Mengen zu arbeiten und jede stärkere Erwärmung zu vermeiden, da sonst der Schwefelkohlenstoff plötzlich zu sieden beginnt und die Flüssigkeit explosionsartig hinausgeschleudert wird. Andererseits findet bei niederer Temperatur die Einwirkung nur sehr langsam statt. Gewöhnlich wurde auf je 15 g Cymol (1 Mol.), verdünnt mit 135 ccm Schwefelkohlenstoff, je 20 ccm = 34,2 g Chromylchlorid (2 Mol.) gelöst in 300 ccm Schwefelkohlenstoff angewandt. Die Chromylchloridlösung wird in kleinen Portionen zur Cymollösung hinzugefügt und stark geschüttelt, bis die Reaktion unter Erwärmen eingetreten. Es scheidet sich dabei ein brauner pulveriger Niederschlag aus, der sich bald absetzt, und die anfangs rothe Flüssigkeit wird farblos. Alsdann kann eine neue Portion Chromylchlorid zugegeben werden. Falls die Erwärmung zu stark wird (über 50°), ist es nöthig, das Gefäss von aussen mit Wasser zu kühlen. Die ganze Operation dauert bei den angegebenen Mengen gegen 4—5 Stunden. Nachdem der entstandene Niederschlag sich völlig abgesetzt, wozu man am besten die Flüssigkeit über Nacht stehen lässt, wird derselbe auf Glaswolle abgesaugt. Er bildet dann ein braunes Pulver, das aber noch viel Schwefelkohlenstoff eingeschlossen oder gebunden enthält. Von letzterem kann der Körper befreit werden, wenn man ihn in einem Kolben in

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2259.

Wasserbade erwärmt und Luft durchsaugt. So behandelt stellt die Chromylechloridverbindung ein hellchokoladenbraunes Pulver dar, das beim Liegen an der Luft rasch Wasser anzieht und sich zersetzt.

Zur Darstellung des Aldehydes wird die Chromylechloridverbindung in kaltes Wasser eingetragen. Es ist hierbei jedoch nicht nöthig, die getrocknete Verbindung anzuwenden; besser nimmt man den bloß abgeseugten, Schwefelkohlenstoff haltenden Niederschlag. Das sich in diesem Fall am Boden des Gefäßes abscheidende Oel enthält viel Schwefelkohlenstoff, von welchem es durch Destillation auf dem Wasserbade befreit wird. Die vom Oel abgetrennte wässrige Lösung enthält noch einen Theil des Oeles gelöst, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Das so erhaltene, von Schwefelkohlenstoff befreite, gelbgefärbte Oel wird zur Abscheidung des Aldehydes mit concentrirter Natriumbisulfidlösung stark geschüttelt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst es sich fast völlig auf, unter Rücklassung einer geringen Menge eines Oeles (a), das durch Filtriren durch ein nasses Filter abgetrennt wurde. Die wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei der Bisulfidverbindung des Aldehydes. Dieselbe löste sich in Wasser unter starker Trübung, enthielt noch einen Theil des Oeles (a) und wurde durch Ausschütteln mit Aether völlig von letzterem befreit. Dieses von mehreren Bereitungen in weniger Menge erhaltene Oel verbindet sich nicht mit Natriumbisulfid; es reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, aber ohne Spiegelbildung. Beim Destilliren zeigt es keinen constanten Siedepunkt; der grössere Theil ging bei 230—245° über, seine geringe Menge aber gestattete keine weitere Untersuchung.

Die durch Schütteln mit Aether gereinigte krystallinische Doppelverbindung des Aldehydes wurde aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich als völlig einheitlich, da alle Krystallfraktionen identisch waren, — während nach Etard zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden. Sie löst sich in bisulfithaltigem Wasser und in Alkohol völlig klar auf, und krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Eine Bestimmung des Natriumgehaltes entsprach genau der Formel: $C_{10}H_{12}O \cdot HNaSO_3$.

	Berechnet	Gefunden
Na	9.12	9.11 9.13 pCt.

Zur Abscheidung des Aldehydes wird die aus Alkohol krystallisirte Verbindung mit Natriumcarbonatlösung digerirt und im Dampfstrom destillirt. Es resultirt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das bei 222—223° siedet. Die Analyse ergab für dasselbe die Formel $C_{10}H_{12}O$:

	Gefunden	Berechnet
C	80.9	81.08 pCt.
H	8.5	8.10 »

Es besitzt einen eigenthümlichen, pfeffermünzölartigen Geruch, erstarrt nicht bis -15° und hat das specif. Gewicht 0.9941 bei 13° .

Während Etard zwei verschiedene Körper erhielt, einen flüssigen und einen festen (s. oben), konnten wir bei wiederholten Darstellungen nur den letzteren gewinnen.

Der Körper stellt einen Aldehyd dar, da er sich leicht mit Natriumbisulfit verbindet, ammoniakalische Silberlösung unter starker Spiegelbildung reducirt und durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violett färbt — gleich intensiv wie Benzaldehyd. Indessen stellt er nicht einen Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ dar, sondern, wie sich aus der Oxydation mit Salpetersäure ergibt, den isomeren *p*-Tolylpropylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$.

Durch Oxydation des Aldehydes mit Kaliumpermanganatlösung unter verschiedenen Bedingungen wurde stets nur Terephtalsäure erhalten. Beim Digeriren mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge fand Verharzung statt. Es wurde daher die Oxydation mit Salpetersäure ausgeführt. Bei längerem und wiederholtem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. mit 5 Th. Wasser) findet vollständige Oxydation des Aldehydes statt. Es resultirte eine Säure, die sich aus heissem Wasser in Flocken und Nadeln abschied und bei 180° grösstentheils schmolz. Sie enthielt aber noch etwas Terephtalsäure und wurde daher mit Wasserdampf überdestillirt. So gereinigt krystallisirte sie aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmolz bei $179-180^{\circ}$ und erwies sich als reine Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3).CO_2H$:

	Gefunden	Berechnet
C	70.5	70.59 pCt.
H	6.3	5.9 »

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand bestand aus Terephtalsäure und etwas Nitrosäure. Der Aldehyd giebt mithin durch Oxydation Paratoluylsäure, muss daher eine Methylgruppe enthalten und den *p*-Methylphenylpropylaldehyd oder *p*-Methylhydrozimmtaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$ darstellen, — da aus einem Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ eine Cuminsäure gebildet werden musste. Es ist bemerkenswerth, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Methyl- und Propylgruppe im Benzol letztere durch Chromylchlorid zuerst angegriffen wird; bekanntlich erhielt auch Etard aus Aethyl- und Propylbenzol die entsprechenden Aldehyde.

Der *p*-Tolylpropylaldehyd vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einer öligen Verbindung, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Mit Aceton findet bei Gegenwart von Kalilauge leicht Condensation statt; es entsteht zunächst ein fester Körper (wahrscheinlich durch Aldolcondensation), der bald ölig wird; die Analyse des durch

Lösen in Alkohol und Fällungen mit Wasser gereinigten Oeles entsprach sehr angenähert der Formel $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$.

Durch Oxydation der Propylaldehydgruppe des Aldehydes ist die Bildung der *p*-Tolylpropionsäure oder *p*-Methylhydrozimmtsäure $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$ zu erwarten. Die Einwirkung von Silberoxyd auf den Aldehyd findet, auch bei Anwesenheit von verdünnter Natronlauge, nur schwierig statt; es wurde hierbei eine theilweise ölig bleibende Säure erhalten.

Nach längerem, mehrmonatlichem Stehen des Aldehydes an der Luft scheidet sich eine krystallinische Säure ab, in welcher voraussichtlich die reine Tolylhydrozimmtsäure vorliegt.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Breslau.

450. Julius Schiff: Ueber das Safrol¹⁾.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Safrol ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von *Sassafras officinalis* Nees. Es wird als eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystallmasse erhalten, wenn man die zwischen 228° und 235° C. siedende Fraktion des Oeles bis zu einer Temperatur von -25° C. abkühlt. Das Safrol krystallisirt nach den Messungen des Hrn. Prof. Arzruni²⁾ im monoklinen System. Für die Achsenverhältnisse und den Neigungswinkel fand er die Werthe

$$a : b : c = 0.31658 : 1 : 0.57834 \text{ und } \gamma\beta = 111^\circ 59.5'.$$

Das Safrol schmilzt bei +8° C. und bildet bei mittlerer Temperatur ein farbloses, klares Oel von scharfem Geschmack und dem charakteristischen Geruch des Sassafrasöls, welches bei 18° C. das specifische Gewicht von 1.0956 besitzt. Da es erst bei -25° C. erstarrt, so bleibt es, bis 30° unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt, nach flüssig. Es ist neutral, optisch inaktiv und siedet bei 232° C., in Alkohol und Aether ist es löslich, in Natronlauge unlöslich, es löst Jod leicht auf und bildet beim Erwärmen mit Salpetersäure ein rothes Harz.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Breslau 1882.

²⁾ Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie Bd. 158, S. 244.