

127. O. Widman und J. A. Bladin: Ueber die Oxydation des Cymols und das sogenannte Nitrocymol.

(Eingegangen am 11. März.)

Der eine von uns (Widman) hat früher gezeigt, dass die Carboxylgruppe eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst, und zwar zur Bildung von Isopropyl prädisponirt. Um die Richtigkeit dieses Satzes in noch mehreren Fällen zu prüfen, haben wir das Cymol und das Nitrocymol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot C_3H_7$, in alkalischer Lösung mit Chamaleon oxydiren wollen. Vielleicht könnte dabei die Methylgruppe zuerst oxydirt werden, und dann sollte die normale Propylgruppe in Oxyisopropyl umgewandelt werden. Man hatte in solchem Falle zu erwarten, dass das Cymol die schon von R. Meyer¹⁾ dargestellte, bei 155—156⁰ schmelzende Oxypropylbenzoësäure, das Nitrocymol aber die von dem einen von uns²⁾ (Widman) schon beschriebene, bei 168⁰ schmelzende Orthonitrooxypropylbenzoësäure geben würde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung theilen wir im Folgenden kurz mit.

Oxydation des Cymols mit Chamäleon in alkalischer Lösung.

1 Theil Cymol³⁾ wurde mit der zehnfachen Menge Natronlauge (spec. Gewicht 1.25) gemischt und dazu concentrirte Kaliumpermanganatlösung nach und nach zugegossen. Die Reaction trat zuerst beim Erhitzen im Wasserbade ein und ging sehr langsam von Statten. Nachdem der Geruch nach Cymol ganz verschwunden war, wurde mit Alkohol entfärbt, der Manganniederschlag abfiltrirt, das Filtrat abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Dabei trübte sich die Lösung. Der in geringer Menge sich abscheidende Körper wurde nach dem Abfiltriren leicht als Terephtalsäure erkannt. Die filtrirte Lösung wurde mit Aether extrahirt, nach dessen Abdestilliren ein Oel zurückblieb, welches bald zu einer weissen Kry stallmasse erstarrte. Diese wurde aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt und schied sich dabei in langen, farblosen, bei 156—157⁰ schmelzenden Nadeln ab. Der Körper

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 234.

²⁾ Diese Berichte XIX.

³⁾ Das für diese Untersuchung angewandte Cymol war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und durch fractionirte Destillation bis auf ganz constanten Siedepunkt gereinigt.

zeigt alle von R. Meyer¹⁾ angegebenen Eigenschaften der Oxypropylbenzoesäure und ist auch wie diese zusammengesetzt.

Berechnet		Gefunden	
C ₁₀	66,67 pCt.	66,73	
H ₁₂	6,67	7,00	
O ₃	26,66	—	
	100,00 pCt.		

Ganz wie die aus der Cuminsäure dargestellte Oxypropylbenzoesäure geht unsere Säure beim Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure in die schwerlösliche, in kleinen Blättern kristallisierende, bei 160—161° schmelzende Propenylbenzoesäure über.

Ausser in Betreff der hier vorhergehenden Umlagerung der Propylgruppe ist dieser Vorgang der Oxydation auch in einer anderen Hinsicht bemerkenswerth. Wie zuerst Noack und nach ihm mehrere Forscher nachgewiesen haben, wird das Cymol von Salpetersäure oder Chromsäure in die Toluylsäure und Terephtsäure übergeführt, d. h. bei der Oxydation mit diesen sauren Agalien wird die Propylgruppe in erster Linie angegriffen, während, wie unser Versuch zeigt, bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Chamäleon die Methylgruppe zunächst oxydirt wird. In der letzteren Weise geht auch übrigens die Reaction vor sich beim Durchgang des Cymols durch den thierischen Organismus²⁾ und beim Schmelzen desselben mit Kalilauge und Luft³⁾. Der thierische Organismus wirkt somit wie ein alkalisches Oxydationsmittel.

Ueber das sogenannte Nitrocymol.

Landolph⁴⁾ und Fittic⁵⁾ haben gleichzeitig und in demselben Laboratorium die Nitroderivate des Cymols untersucht. Landolph ging von Campheroymol, Fittica von Psychotisoymol und Thymocymol aus. Beide erhielten und beschrieben zwei verschiedene Nitrocymole, ein flüssiges (α) und ein festes, bei 125° schmelzendes (β). Das flüssige soll die constitution $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot C_3H_7$ besitzen, und dieses haben wir in angegebener Weise oxydiren wollen. Nach Fittica's Beschreibung soll man auf folgende Weise operiren, um die beiden Nitrocymole gleichzeitig darzustellen:

1) Ann. Chem. Pharm. 219, 234.
 2) Diese Berichte V, 749; XI, 369; XII, 512.
 3) Diese Berichte XIV, 1144.
 4) Diese Berichte VI, 936.
 5) Ann. Chem. Pharm. 172, 313.

»Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht (150 bis 200 g zu 20 g Cymol), durch Untersalpetersäure orange gefärbt, wird auf 50° erwärmt; man lässt dann einige Tropfen Cymol zufließen. Sobald die nicht heftige Reaction beginnt, kühlt man das Gefäss so lange, bis sie zu Ende ist. Jetzt wird tropfenweise Substanz zugefügt, in Absätzen und unter stetigem Abkühlen. Später giebt es auch bei vorsichtigem Verfahren (besonders im Sommer) nicht selten eine heftige Reaction; die Masse wird dunkler und fängt an zu schäumen. Dies ist der Zeitpunkt, bei welchem man den Inhalt des Gefässes rasch in kaltes Wasser zu giessen hat.« Landolph nitrirte ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass er die Säure möglichst farblos nahm. Auf diese Weise soll man hauptsächlich flüssiges Nitrocymol erhalten.

»Nach dem Eingiessen in Wasser trennt man die oben schwimmende, dickflüssige, braune Masse von der sauren Flüssigkeit, wäscht die Nitrosäuren mittelst einer warmen, wässrigen Lösung von kohlen-saurem Natron aus und unterwirft das gewonnene Oel der Destillation in Wasserdampf. Mit den Dämpfen verdichtet sich in der Vorlage das flüssige Nitrocymol, das schon an dem ihm eigenthümlichen, an Bittermandelöl erinnernden, penetranten Geruch leicht zu erkennen ist.«

Ganz auf dieselbe Weise stellten wir ein Quantum » α -Nitrocymol« dar, welches die angegebenen Eigenschaften besass. Es wurde der Oxydation mit Chamäleon in oben angegebener Weise unterworfen. Das Permanganat wurde anfangs leicht selbst in der Kälte reducirt. Nach in der Wärme vollbrachter Reaction und Abfiltriren des Manganniederschlags wurden beim Zusatze von Salzsäure eine grosse, weisse Fällung erhalten, welche ganz stickstofffrei war und sich als nichts anderes als Terephtalsäure erkennen liess. Das Filtrat wurde mit Aether ausgezogen, welcher beim Abdestilliren einen Rückstand lieferte, der nach zwei Umkrystallisationen aus Alkohol bei 156—157° schmolz. Bei angestellter Stickstoffprobe mit metallischem Natrium wurde auch diese Säure ganz stickstofffrei befunden, und die Analyse zeigte, dass sie nichts anderes als Oxypropylbenzoësäure war.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$
C	66.96	66.67 pCt.
H	6.96	6.67 »

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, enthielt das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Cymol auch einen beträchtlichen Theil unangegriffenes Cymol, das die Entstehung der Oxypropylbenzoësäure veranlasst hatte.

Indessen konnten wir keinen stickstoffhaltigen Körper in dem Oxydationsproduct wiederfinden.

Dieses ganz unerwartete Ergebniss hat uns Anlass gegeben, die Versuche Cymol zu nitriren vielmals zu wiederholen. Wir sind dabei

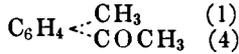
in vielen Versuchen peinlich genau den Angaben Fittica's gefolgt. Wir haben zuweilen das von Fittica erwähnte Schäumen abgewartet, in anderen Versuchen es ganz vermieden, wir haben rothe Salpetersäure und fast ganz farblose Salpetersäure angewandt, wir haben die Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen in überschüssiger Sodalösung und in reinem Wasser nach sorgfältigem Waschen des in Aether aufgenommenen Oeles ausgeführt. In allen Fällen ergab es sich, dass die weit überwiegende Menge des Destillats, welches aus einem schwach gelben, entfernt nach Nitrobenzol riechendem Oele bestand, kaum eine Spur Stickstoff enthält. Als das Oel für die Stickstoffprobe mit Natrium erhitzt wurde, destillierte es, ohne davon wesentlich angegriffen zu werden. Die Hauptmenge war im Wasserdampf leicht flüchtig, jedoch ging gegen das Ende der Destillation ein sehr kleiner Theil (nur einige Tropfen) sehr träge über, welcher einen anderen Geruch besass und stark stickstoffhaltig war. Diesen Körper haben wir der geringen Menge wegen nicht näher untersuchen können. Er stellt wahrscheinlich wirkliche Nitroderivate des Cymols dar.

Für ein näheres Studium von dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheil des Reactionsproductes haben wir im Ganzen 100 g Cymol in beschriebener Weise mit Salpetersäure behandelt. Das Destillat wurde mit Aether extrahirt und die Aetherlösung mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Nach Abdestilliren des Aethers im Wasserbade wurden 60 g gelbes Oel erhalten. Dieses wurde nun einer systematischen, fractionirten Destillation unterworfen. Ausser Alkohol und noch vorhandenem Aether wurden eine bei etwa 175° siedende Fraction, aus unangegriffenem Cymol bestehend, und eine bei 222.5—224° siedende Fraction erhalten. Zwischen diesen Temperaturgraden ging nur eine sehr unbedeutende Menge über. Oberhalb 230—250° destillierte noch ein Theil über, der nicht auf einen constanten Siedepunkt gebracht werden konnte. Diese Fraction färbte sich an der Luft bald roth. In dem Destillationsgefäss blieb ein wenig schwarzer Theer übrig. Das erhaltene Cymol betrug etwa 20 g, die zwischen 220° und 230° übergegangenen Fractionen etwa 15 g, wovon ungefähr die Hälfte bei 222.5—224° siedete.

Die Fraction 222.5—224° stellt ein farbloses Oel dar, das sich an der Luft allmählich gelb färbt und einen angenehmen, sehr an Acetophenon erinnernden Geruch besitzt. Es reducirt weder alkalische Kupferlösung noch Silberoxyd, gelöst in Ammoniak, giebt aber mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin krystallisirende Verbindungen und charakterisirt sich dadurch als ein Keton. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_9H_{10}O$ ziemlich gut stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C ₉	79.91	80.60 pCt.
H ₁₀	7.71	7.46 „
O	—	11.94 „
		<hr/> 100.00 pCt.

Die Verbindung muss demnach als Paratolylmethylketon



aufgefasst werden. Sie ist zweifellos mit dem Tolylmethylketon identisch, welches Michaelis¹⁾ und auch A. Claus nach einer Mittheilung in dem uns eben zugegangenen Hefte dieser Berichte (234) aus Toluol und Essigsäureanhydrid (resp. Chloracetyl) bei der Anwesenheit von Aluminiumchlorid erhalten haben. Die Angaben über den Siedepunkt stimmen zwar nicht ganz gut überein, indem Michaelis ihn bei 217°, Claus bei 220° und wir bei 222.5—224° fanden, der Unterschied ist aber nicht grösser als er von den Ungenauigkeiten der Thermometer abhängen kann. Nach dem von uns benutzten Thermometer liegt der Siedepunkt des Cuminols bei 229—230°. Da der corrigirte Siedepunkt des Cuminols gewöhnlich als bei 236° liegend angegeben wird, sollte somit der wahre Siedepunkt des Paratolylmethylketons bei 229—230° liegen. Die Identität geht übrigens deutlich aus dem

Dibromderivate hervor. Das Oel wurde mit einem Ueberschuss an Brom übergossen. Bei schwachem Erwärmen trat eine heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach beendeter Reaction wurde das Product mit schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung scheidet sich dabei in grossen, dünnen, farblosen, bei 99° schmelzenden Blättern aus. Nach Michaelis liegt der Schmelzpunkt bei 100°.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₈ Br ₂ O
N	55.06	54.89 pCt.

Methyltolylacetoxim, CH₃—C::NOH—C₇H₇.

Das Keton wurde mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem, freiem Hydroxylamin (aus dem Hydrochlorat und 10procentiger Sodaauslösung bereitet) und dann mit Alkohol versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Die Mischung wurde 24 Stunden in Ruhe gelassen und dann eine Weile erwärmt. Als der Alkohol darauf im Wasserbade verdampft wurde, erhielten wir ein Oel, das leicht und vollständig erstarrte. Die Krystalle wurden mit Wasser ausgewaschen und dann durch Umkrystallisationen aus Petroleumäther gereinigt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 185.

Die Verbindung ist in Alkohol äusserst leicht löslich, selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, in warmem Petroleumäther leicht, in kaltem schwer löslich. Aus dem letzten Lösungsmittel krystallisirt der Körper in farblosen, glänzenden, wohl ausgebildeten, mehrflächigen, kurzen Krystallen, die bei 88° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C ₉	72.61	72.48 pCt.
H ₁₁	7.87	7.38 »
N	9.51	9.40 »
O	—	10.74 »
		100.00 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung, $\text{C}_7\text{H}_7 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, wurde nach dem von Reisenegger¹⁾ beschriebenen Verfahren für Darstellung der entsprechenden Acetophenonverbindung dargestellt. Nach Umkrystallisationen aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen, glänzenden, farblosen Prismen, die bei 97° schmelzen. Beim Stehen an der Luft zersetzen sich die Krystalle ziemlich schnell. Nach einigen Stunden war die Verbindung in eine dunkelbraune Flüssigkeit verwandelt. Zuzufolge der Zersetzlichkeit der Substanz ergab auch die Analyse nur annähernd richtige Zahlen.

Die Einwirkung der Salpetersäure (spec. Gew. 1.40) auf das Cymol ist somit zum grössten Theil eine oxydirende, statt einer nitrirenden²⁾. Der Verlauf dieser Reaction macht es wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des Cymols mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure die Bildung des Paratolylmethylketons der Entstehung der Paratolylsäure vorangeht. Das Keton wird nämlich nach Michaelis von Salpetersäure zu Paratolylsäure oxydirt. Der leichte Uebergang der normalen Propylgruppe in eine Acetylgruppe:



ist übrigens sehr auffallend. Die Reaction wäre bei einem Isopropyl-derivate viel leichter verständlich.

Unsere oben mitgetheilten Beobachtungen dürften hinlänglich genau darthun, dass die Substanz, welche sowohl Landolph als Fittica für Nitrocymol hielt, in weit überwiegender Menge etwas ganz anders ist und im glücklichsten Falle nur äusserst wenig Nitrocymol enthält.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 662.

²⁾ Das bei der Destillation des Reactionsproducts mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, sogenannte feste β -Nitrocymol besteht in der That zum grössten Theil aus Paratolylsäure (v. Gerichten, diese Berichte XI, 1092).

Dass diese Chemiker bei den Analysen ziemlich gut mit den berechneten Werthen stimmende Zahlen erhalten konnten (Fittica fand z. B. 7.05 pCt. Stickstoff statt 7.82 pCt.), ist uns ganz unerklärlich. Wie wollen jedoch daran erinnern, dass auch das von denselben Herren beschriebene und analysirte sogenannte feste Nitrocymol nach Untersuchungen von v. Gerichten¹⁾ gar kein Nitrocymol ist. Fittica hatte hier z. B. in zwei Analysen 7.12 und 7.10 pCt. Wasserstoff (berechnet für Nitrocymol 7.26 pCt.) erhalten, während v. Gerichten nur 4.5, 4.7, 4.6, 4.5 pCt. Wasserstoff finden konnte.

Um auf andere Weise zu einem Nitrocymol zu gelangen, haben wir einen Versuch gemacht, das Cymol mit Salpeterschwefelsäure zu nitriren. Cymol wurde tropfenweise und unter stetem Umrühren sehr langsam in eine mit Kältemischung stark abgekühlte Mischung von concentrirter Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter eingegossen. Die Reaction verlief ruhig, gegen das Ende der Nitrirung wurde jedoch die Mischung stark dunkelroth gefärbt. Bei dem Destilliren des Products im Wasserdampfstrom erwies es sich, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil Cymol unangegriffen, dass aber ein anderer Theil höher nitrirt worden war. Da auch Dinitrocymole mit Wasserdämpfen wenn auch schwer flüchtig sind, konnte ein reines Mononitrocymol auch nicht auf diese Weise dargestellt werden.

Man hat somit noch keine Methode ein wenn auch nur annähernd reines Mononitrocymol darzustellen, und die wahren Eigenschaften dieses Körpers sind noch unbekannt.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1886.

128. Samuel Rideal: Bemerkung über Isodimorphismus.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Die allgemeinste Beziehung, welche man bei den specifischen Volumen fester Verbindungen beobachten kann, ist die, dass isomorphe Verbindungen gleiche specifische Volumina besitzen. Dimorphe Verbindungen, welche zwei verschiedene Krystallformen mit verschiedenen specifischen Gewichten haben, zeigen auch zwei verschiedene specifische Volumina. Es schien daher von Interesse, festzustellen, ob eine Beziehung zwischen den specifischen Volumen isodimorpher Substanzen existirt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1092.