

391. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber die Darstellung von Nitrocymol und seine Oxydationsproducte.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In mehreren vorbergehenden Mittheilungen hat der eine von uns (Widman) gezeigt, dass die Carboxylgruppe in einer aromatischen Verbindung eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst und zwar zur Bildung von Isopropyl praedisponirt. Um die Richtigkeit dieser Beobachtung in noch einem Falle zu prüfen, hat er gemeinschaftlich mit J. A. Bladin vor zwei Jahren¹⁾ Versuche gemacht das Nitrocymol darzustellen und durch Oxydation desselben eine Carbonsäure zu erhalten. Die Untersuchung führte jedoch in diesem Punkte nur zum Nachweis, dass die Verbindung, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben des ersten Entdeckers (Fittica) allgemein für Nitrocymol gehalten worden war, in der That nichts anders als *p*-Tolylmethylketon ist. Die Versuche aber, welche angestellt wurden um auf andere Weisen zu einem wahren Nitrocymol zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Da indessen eine Untersuchung mit diesem Zwecke von Interesse zu sein scheint, nicht nur in der oben angegebenen Hinsicht, sondern auch zur Beantwortung der Frage, ob andere in der Parastellung nicht befindliche Gruppen irgend einen (hemmenden oder befördernden) Einfluss auf die von der in der Parastellung vorhandenen Gruppe bewirkten Umlagerungen ausüben können, so haben wir diese Untersuchung wieder aufgenommen und können nun die positiven Ergebnisse, welche wir dabei erhalten, mittheilen.

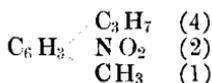
Zur Darstellung von Nitrocymol haben wir ein Verfahren angewendet, das in der Technik bei der Nitrirung leicht oxydirbarer Verbindungen gute Dienste leisten soll — laut einer gefälligen, brieflichen Mittheilung von Dr. R. Hirsch, Kirkheaton color works, Huddersfield, England.

Zu dem Kohlenwasserstoff, der in eine Retorte gefüllt und mit Wasser gut gekühlt wird, lässt man die berechnete Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewichte, gemischt mit dem anderthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, langsam in kleinen Portionen durch einen Tropftrichter unter beständigem Schütteln zulaufen. Die Temperatur wird anfangs bei 20—25° gehalten, zum Schluss lässt man sie aber auf etwa 40° steigen. Wenn die Flüssigkeit unter beständigem Schütteln von selbst kalt geworden, setzt man Wasser zu, trennt das Nitroproduct von der Säuremischung, wäscht es mit Wasser, verdünnter Sodalaug und dann wieder mit Wasser und destillirt mit

¹⁾ Diese Berichte XIX, 583

Wasserdämpfen. Hierbei geht anfangs eine beträchtliche Menge unangegriffenes Cymol über, welches zeigt, dass auch nicht auf diese Weise eine glatte Reaction stattfindet. Zufolge dessen haben wir bei mehreren Nitrirungen etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure angewendet, um auf diese Weise etwas grössere Ausbente an Nitrocymol zu bekommen. Nachdem indessen alles Cymol übergegangen ist, wird in dem Destillate ein gelbliches, wohlriechendes Oel erhalten, welches schwerer als Wasser ist. Dieses wird für sich gesammelt. Es enthält aber ausser Nitrocymol auch *p*-Tolylnmethylketon. Um diese zu trennen, haben wir die Mischung fractionirter Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei sich das Keton leichter als das Nitrocymol verflüchtigt. Zum Schluss geht ein stark stickstoffhaltiges, ziemlich schwer flüssiges Oel sehr langsam über, das wahrscheinlich aus Dinitrocymolen besteht.

Auf diese Weise haben wir indessen, zwar nicht ohne beträchtlichen Verlust von Material, schliesslich eine Fraction erhalten, welche folgenden analytischen Resultaten nach unzweifelhaft Nitrocymol:



darstellt, wenn auch mit einer geringen Beimischung von Tolylnmethylketon.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	67.04	67.65 pCt.
H ₁₃	7.26	7.20 »
N	7.82	7.49 »
O ₂	17.88	— »
	100.00	

Das analysirte Oel war schwach gelb gefärbt, roch aromatisch und hatte ein spec. Gewicht von 1.085 bei 15° C.

Cymidin [Carvacrylamin¹⁾]. Um noch sicherer entscheiden zu können, ob das erhaltene Product Nitrocymol war, haben wir dasselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt. Hierbei wird das allermeiste gelöst, ein geringer Theil aber bleibt als ein braungelbes, stickstofffreies Oel ungelöst. Nach dessen Wegschaffen wird Natronlauge zugesetzt und die Mischung mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei geht ein fast farbloses, sehr leicht flüchtiges Oel über, das leichter als Wasser ist, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan gelb färbt und einen unangenehmen, an Thymol erinnernden Geruch besitzt.

¹⁾ R. Lloyd, diese Berichte XX, 1261.

Cymidinhydrochlorat, $C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl$, krystallisirt bei dem Erkalten einer heissen, concentrirten Lösung in platten, fächerförmig zusammengewachsenen, stark glänzenden Nadeln. Im Exsiccator getrocknetes Salz ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{10}H_{13}NCl$		Gefunden
Cl	19.13	19.17 pCt.

Cymidinsulfat, $[C_{10}H_{13} \cdot NH_2]_2H_2SO_4 + H_2O$. Ein Salz von dieser Zusammensetzung scheidet sich nach dem Neutralisiren des Cymidins mit Schwefelsäure und Concentriren der Lösung in farblosen Blättern ab. Für die Analyse wurde das Salz im Exsiccator getrocknet. Das Krystallwasser entweicht bei 80° . Schon bei 100° fängt die Substanz an zersetzt zu werden und nimmt eine dunkle Farbe an.

Berechnet für $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4 + H_2O$		Gefunden
SO ₃	19.32	19.14 pCt.
H ₂ O	4.35	4.84 »

Die Oxydation des Nitrocymols. Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Nitrocymol wurde mit der zwanzigfachen Menge 25 procentiger Natronlauge vermischt und dazu concentrirte Kaliumpermanganatlösung allmählich unter Erwärmung im Wasserbade zugesetzt. Nachdem der Nitrocymolgeruch verschwunden war und die Chamaleonlösung nicht weiter entfärbt wurde, filtrirten wir die Manganfällung nach Entfärbung mit Alkohol ab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein weisser, aus Terephtalsäure bestehender Niederschlag entstand. Durch Aetherextractionen erhielten wir dann aus der Lösung ein leicht erstarrendes Oel, das sich ziemlich leicht in kochendem Wasser löste. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirten zu Ballen vereinigte dünne, keilförmige Nadeln aus, welche bei 168° schmelzen und alle die Eigenschaften und Reactionen zeigen, die der von Widman¹⁾ schon früher beschriebenen Orthonitroparaoxyisopropylbenzoësäure zukommen. Die Analyse ergab auch damit stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	53.33	53.27 pCt.
H ₁₁	4.89	4.90 »
N	6.22	6.37 »
O ₅	35.56	— »
	100.00	

Ausser der Orthonitrooxypropylbenzoësäure und der Terephtalsäure haben wir kein anderes Oxydationsproduct wahrnehmen können.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 271.

