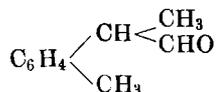


226. W. v. Miller und Rohde: Ueber die Oxydation des Cymols und Isopropylbenzols durch Chromylchlorid, ein Beitrag zur Cymolfrage.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlich technischen Hochschule in München.]

(Eingegangen am 30. April.)

In einer vor Jahresfrist¹⁾ von uns veröffentlichten Abhandlung über die Etard'sche Reaction theilten wir mit, dass wir bei der Oxydation des Cymols mittelst Chromylchlorid einen auf gleichem Wege schon früher von Richter und Schüchner²⁾ und Errera³⁾ erhaltenen Aldehyd gewonnen hatten, den wir auf Grund der von uns mittelst Silberoxyd daraus erhaltenen Säure als Paramethylhydratropaaldehyd:



angesprochen hatten. Neben dem Aldehyd war ein ebenfalls schon früher von Errera⁴⁾ auf gleichem Wege erhaltenes Keton entstanden, welches wir nach seinen Eigenschaften und der von Letzterem aufgestellten empirischen Formel⁵⁾ für Paratolyläthylketon halten mussten. Inzwischen ist dasselbe von Errera⁶⁾ unter Correction seiner früher gegebenen empirischen Formel als Paratolylmethylketon erkannt worden; bezüglich des Aldehyds kommt Errera neuerdings jedoch zu derselben Auffassung wie wir.

Die Entstehung des Paramethylhydratropaaldehyds erklärten wir durch eine im Cymol bei der Oxydation eingetretene theilweise Umlagerung der Propylgruppe in die Isopropylgruppe. Damit traten wir in einen Gegensatz zu Widman, welcher nach der von ihm und Anderen gemachten Erfahrungen geneigt schien, die Umlagerung von Propyl in Isopropyl an die gleichzeitige Oxydation von Paramethyl zu Carboxyl zu knüpfen⁷⁾ und eine sich erhaltende Paramethylgruppe — wie in unserem Falle — als ein die Umlagerung von Propyl in Iso-

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXIII, 1070 u. ff.

²⁾ Richter und Schüchner, diese Berichte XVII, 1930.

³⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff., sowie diese Berichte XXIII, 58c.

⁴⁾ Errera, loc. cit.

⁵⁾ Errera, loc. cit.

⁶⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1891, sowie diese Berichte XXIV, 211c.

⁷⁾ Widman, diese Berichte XXII, 2280.

propyl direct hinderndes Moment auffasste¹⁾. Um so mehr waren wir erstaunt, dass Widman in einer späteren Abhandlung²⁾ den Satz ausspricht, dass bisher kein einziger Fall einer Umlagerung von Propyl in Isopropyl bekannt sei, ohne dass gleichzeitig eine in Parastellung befindliche Methylgruppe oxydirt werde. Entweder hatte derselbe also unsere Arbeit übersehen, oder er legte den Resultaten derselben keine genügende Sicherheit bei. Um in letzterer Beziehung weitere Garantien zu bieten, beschlossen wir daher auch noch die Oxydation des Isopropylbenzols. Hierbei entstehen Acetophenon und Hydratropaldehyd. Da nun aus dem Cymol Paratolylmethylketon entsteht³⁾, so verläuft der Process bezüglich der Ketone in beiden Fällen analog. Mit grosser Wahrscheinlichkeit darf man daher annehmen, dass der Aldehyd aus Cymol, da er eine dem Aldehyd aus Isopropylbenzol entsprechende empirische Zusammensetzung hat, dessen Paramethyl-derivat, also Paramethylhydratropaaldehyd ist, und diese Wahrscheinlichkeit wird zur Gewissheit, wenn man berücksichtigt, dass für die aus diesem Aldehyd erhaltene Säure nach ihren Eigenschaften überhaupt nur die Paramethylhydratropasäure übrig bleibt.

Das Befremdende, was die Entstehung von Paramethylhydratropaaldehyd und Paratolylmethylketon aus Cymol mit Rücksicht auf den völlig abweichenden Verlauf der Oxydation von Normalpropylbenzol⁴⁾ haben muss, so lange das Cymol als Normalpropylverbindung aufgefasst wird, ist seit der jüngst von Widman⁵⁾ veröffentlichten Arbeit über das Cymol geschwunden, und es darf das Verhalten des Cymols bei der Oxydation mit Chromylchlorid direct als eine Stütze für die Auffassung desselben als Isopropylverbindung herangezogen werden⁶⁾. Die Bildung des Aldehyds stellt sich jetzt dar als directe Oxydation eines Methyls der Isopropylgruppe des Cymols, während das Paratolylmethylketon durch die Oxydation des tertiären Kohlenstoffs der gleichen Seitenkette unter Abspaltung einer Methylgruppe zu Stande kommt.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Isopropylbenzol.

Das Isopropylbenzol stellten wir, wie Widman⁷⁾, nach der von L. Sempotowski⁸⁾ für das Aethylbenzol gegebenen Vorschrift her.

1) Widman, diese Berichte XIV, 253 und 254, vgl. ausserdem Widman, diese Berichte XIV, 2781.

2) Widman, diese Berichte XXIII, 3087.

3) Errera, Gazz. chim. ital. 1891, sowie diese Berichte XXIV, 212 c.

4) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXIII. 1070 u. ff.

5) Widman, diese Berichte XXIV, 439 u. ff.

6) vgl. in letzterer Beziehung auch die von Widman noch nicht citirte wichtige Synthese des Cymols aus Geraniumaldehyd von Semmler diese Berichte XXIV, 204.

7) Widman, diese Berichte XXIV, 450.

8) L. Sempotowski, diese Berichte XXII, 2662,

Aus 80 gr Isopropylbromid und 130 gr Benzol erhielten wir hierbei 28.5 gr eines zwischen 148—151° siedenden Productes, von dem der wesentlichste Theil zwischen 149—150° übergegangen war (Therm. ganz in Dampf; Bar. 718 mm).

Die Einwirkung des Chromylchlorids auf das Isopropylbenzol und die Behandlung des hierbei als reichlicher schwarzbrauner Niederschlag resultirenden Chromylchlorid-Additionsproductes erfolgte genau wie beim Cymol und Normalpropylbenzol. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir daher auf unsere früheren Versuche¹⁾.

Die Zersetzung des Niederschlages mit Wasser lieferte ein gelbes, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Oel, welches nach dem Abtreiben des ersteren mit Wasserdampf destillirt und dann in ätherischer Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit mehrere Stunden geschüttelt wurde. Auf diese Weise wurde das Oel in zwei Theile zerlegt, einen mit Bisulfit combinirbaren Antheil, welcher sich nach einigem Schütteln in weissen, fettglänzenden Schüppchen auszuscheiden begann und durch Filtration vom Uebrigen getrennt wurde, und einen 2. in Bisulfit unlöslichen Antheil, welcher im Aether gelöst blieb.

I. Mit Natriumbisulfit combinirbarer Antheil.

Derselbe wurde aus der getrockneten und darauf sorgfältig mit wasserfreiem Aether ausgewaschenen Bisulfitverbindung mittelst Soda-lösung frei gemacht und in der üblichen Weise durch Aufnehmen mit Aether etc. isolirt. Hierbei resultirten aus 28 gr Isopropylbenzol 8.5 gr eines noch etwas ätherhaltigen, gelblichen, beweglichen Oeles. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen. Durch mehrfache Wiederholung derselben erzielten wir etwas über 4 gr eines zwischen 197—206° übergehenden Productes, von welchem der wesentlichste Antheil zwischen 202—205° übergang. Der mittlere Siedepunkt der Substanz dürfte daher zwischen 203—204° liegen (Therm. ganz in Dampf; Bar. 716 mm).

Neben diesem Producte scheinen primär noch geringe Mengen eines sich bei der Destillation zersetzenden zweiten Körpers zugegen zu sein, denn beim erstmaligen Fractioniren stieg das Thermometer nach Uebergang der Hauptmenge rasch von 210° bis über 270°, während im Kölbchen ein dickes, dunkelbraunes Oel zurückblieb.

Für die Analyse wurde eine zwischen 203—204° übergegangene Portion des erhaltenen Productes benutzt. Dieselbe ergab

I. bei Anwendung von 0.2032 g Substanz 0.1378 g H₂O und 0.5988 g CO₂,

II. bei Anwendung von 0.1465 g Substanz 0.1015 g H₂O; die Kohlensäurebestimmung verunglückte.

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXIII, 1070 u. ff.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{10}O$
	I.	II.	
C	80.36	—	80.59 pCt.
H	7.53	7.69	7.46 »

Das erhaltene Oel war fast farblos und erinnerte im Geruch an das aus Cymol unter den gleichen Bedingungen erhaltene Product. Mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam giebt es keine Färbung in rothviolett (der gleiche Versuch war beim Aldehyd aus Cymol nicht angestellt worden); dagegen färbt es fuchsin-schweflige Säure nach einigem Schütteln schön veilchenfarbig und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. An der Luft scheint es sich nicht, oder doch nur äusserst langsam zu oxydiren. Mit Phenylhydrazin gab es wie der Aldehyd aus Cymol nur ein Oel.

Diese Eigenschaften machten es uns im Verein mit den Ergebnissen der Analyse und dem Siedepunkte von vornherein sehr wahrscheinlich, dass in dem erhaltenen Product das Analogon des Aldehyds aus Cymol vorlag, also nach der von uns vertretenen Ansicht Hydratopaaldehyd. Um das aber noch weiter sicher zu stellen, unternahmen wir es, den Aldehyd zur entsprechenden Säure zu oxydiren.

Die Oxydation wurde wie beim Aldehyd aus Cymol in der von W. v. Miller und Kinkelin¹⁾ beim α -Methylzimtaldehyd beschriebenen Weise ausgeführt. Sie lieferte neben einer gewissen Menge eines indifferenten Oeles, welches ausser unverändertem Aldehyd etwas Acetophenon (?) zu enthalten schien, eine ölige Säure, die bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 255—260° (uncorr.) und nach zweimaliger Wiederholung derselben im Wesentlichen zwischen 255 bis 257° oder corr. zwischen 263—265° (Bar. 717 mm) übergieng. Die destillierte Säure stellte ein fast farbloses Oel von der Consistenz etwa des Glycerins dar. Für die Analyse wurde die Substanz dem zwischen 255—260° oder corr. zwischen 263—268° Uebergegangenen entnommen.

0.1959 g dieser Fraction lieferten 0.1183 g H_2O und 0.5156 g CO_2 .

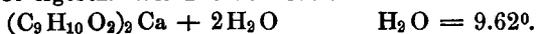
	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:
	I.	II.	
C	71.78		72 pCt.
H	6.71		6.66 pCt.

Die Säure hat also die Zusammensetzung der Hydratropasäure und entspricht derselben auch bezüglich des Siedepunktes. Gern hätten wir es unternommen, dieselbe noch weiter zur Atrolactinsäure zu oxydiren, zumal Errera bei dem Paramethylderivat der Hydratropasäure nicht die entsprechende Atrolactinsäure erhalten hat, sondern

¹⁾ W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte 19, 527.

eine Säure, die er als α -Methylhomoterephtalsäure auffasst¹⁾. Da wir aber zu wenig Substanz für die Oxydation hatten, so suchten wir unsere Säure durch das Kalksalz des Weiteren mit der Hydratropasäure zu identificiren. Das Kalksalz der letzteren krystallisirt nach Fittig und Wurster²⁾ aus der conc. heissen, wässrigen Lösung mit zwei Mol. Wasser, aus verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aber mit drei Molekülen. Das Kalksalz unserer Säure erhielten wir bei der Krystallisation aus heisser, wässriger Lösung, ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser. Dasselbe kam in seidenglänzenden, seitlich verwachsenen Nadelchen heraus, und gab das Wasser schon bei 110° ab.

0.4427 g verloren 0.0425—0.0431 g Wasser, woraus sich Werthe von 9.60—9.73 pCt ergeben. Die Theorie fordert für:



Das zweite Kalksalz suchten wir durch Verdunsten einer wässrigen Lösung des vorigen Salzes unter der Luftpumpe zu erhalten. Dies Verfahren führte aber nicht zum Ziel; wir erhielten vielmehr wiederum ein Salz mit 2 Mol. Wasser, welches in kleinen, radial gebauten, seidenglänzenden Wäzchen auskrystallisirte.

0.2287 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf ca. 110° 0.0223 g Wasser = 9.75 pCt. Theorie 9.62, resp. 13.77 (für 3 Mol.).

Auch als wir das Salz langsam an der Luft auskrystallisiren liessen, fanden wir nur 2 Mol. Wasser.

Diese abweichenden Ergebnisse veranlassten uns, Hydratropasäure nach V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 250, S. 123 darzustellen. Dieselbe entsprach in ihren äusseren Eigenschaften, im Siedepunkt, sowie bezüglich des Silbersalzes ganz unserer Säure. Die unter den obigen Bedingungen (durch Verdunsten) dargestellten Kalksalze der Säure enthielten aber, obwohl sie äusserlich den Salzen aus unserer Säure glichen, 3 Mol. Wasser.

Hierin liegt eine Auffälligkeit, die wir vorläufig nicht erklären können. Nach der Provenienz unserer Säure ist indessen jeder Zweifel ausgeschlossen, dass ihr eine andere Structur als der Hydratropasäure und somit die Formel $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ zukommt. Aber es ist möglich, dass vielleicht unter den obigen Bedingungen das Kalksalz der Hydratropasäure bald mit 2, bald mit 3 Mol. Wasser je nach der zufälligen Zusammensetzung des ersten Krystallkeims krystallisirt. Andernfalls müsste man annehmen, dass unsere Säure — modern gedacht — geometrisch isomer mit der Hydratropasäure ist. Weniger wahrscheinlich ist, dass Spuren einer fremden Säure eine Krystallisation des Kalksalzes mit 2 Mol. Wasser bedingen.

1) Errara, Gazz. chim. ital. 1891, 76—94, sowie diese Berichte 24, 212 c.

2) Fittig und Wurster, Ann. 195, 165.

II. In Natriumbisulfit unlöslicher Antheil.

Derselbe war nach dem Ausschütteln der bisulfitlöslichen Bestandtheile in Aether gelöst zurückgeblieben und wurde, nachdem die Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen worden war, durch Abdestilliren des Aethers in Form eines gelben Oeles erhalten. Die Menge desselben betrug einschliesslich eines geringen Restes von Aether ca. 6 g. Während aber vorher beim Verdunsten kleiner Mengen der ätherischen Lösung der süsse Geruch des Acetophenons in unverkennbarer Weise zur Wahrnehmung gekommen war, wurde derselbe jetzt durch einen unangenehm stechenden Geruch stark verdeckt.

Bei der Destillation ging der grössere Theil des erhaltenen Productes, nämlich 3.5 g zwischen 195—210° über (Faden ganz im Dampf, Bar. 714 mm). Der Rest destillirte unter Zersetzung und fortwährendem Steigen des Thermometers zwischen 210 bis über 320°.

Die Fraction 195—210° wurde noch ein zweites Mal destillirt, wobei die Hauptmenge bei 205° übergang. Zwischen 205—210° destillirten nur einige Tropfen. Der Kolbenrückstand war ebenfalls geringfügig.

Die Fraction 195—205° wurde einige Zeit in Schnee gestellt, um sie zur Erstarrung zu bringen. Da dies aber nicht gelang, so wurde sie noch einmal fractionirt destillirt und in Fractionen von 195—189°, 198—200° und 200—205° gesondert aufgefangen. Die einzelnen Fractionen wurden wieder in Schnee gestellt, erstarrten jedoch auch diesmal nicht ohne Weiteres. Als aber nunmehr eine Spur festes Acetophenon unter Umrühren mit einem Platinspatel in die Fraction 200—205° eingeführt wurde, trat fast momentane Erstarrung ein. Die beiden anderen Fractionen konnten sogar durch blosses Umrühren mit einem Platinspatel fest erhalten werden; die früher zwischen 205—210° übergegangenen Antheile aber erst nach der Impfung. Hieraus geht hervor, dass der grösste Theil des zwischen 195—210° übergegangenen Productes aus Acetophenon bestand.

Um dasselbe von den beigemengten öligen Bestandtheilen zu trennen, trugen wir dasselbe auf einen gekühlten Thonteller auf. Durch öfteres Andrücken und Verreiben erhielten wir es so weiss und rein und mit dem charakteristischen süssen Geruch. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab 20—21°. Das Hydrazon wurde in weissen Nadelbüscheln erhalten, die unter geringer vorheriger Sinterung bei 105° schmolzen und mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid eine violblaue Färbung gaben.

Die Bildung des Acetophenons aus Isopropylbenzol entspricht vollkommen der von Paratolylmethylketon aus Cymol¹⁾. Der Menge

¹⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 21, 76—94, sowie diese Berichte XXIV, 212c.

nach trat das Keton bei unserem Versuche etwas gegen den Aldehyd zurück.

Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass wir aus der zum Ausschütteln des Aldehyds verwendeten Bisulfitlösung, nach Abscheidung der festen Bisulfitverbindung und wiederholtem Waschen mit Aether mittelst Sodalösung eine kleine Menge eines gelben, nach Phenyläthylaldehyd und Bittermandelöl riechenden Oeles frei machen konnten, welches beim Stehen an der Luft rasch verharzte. Benzaldehyd schien in demselben trotz des Geruches nicht enthalten zu sein, denn das Product lieferte uns weder beim Stehen an der Luft Benzoësäure, noch gab es mit Phenylhydrazin das charakteristische Hydrazon jenes Aldehyds. Eine nähere Untersuchung des Körpers war in Folge seiner geringen Menge nicht möglich.

227. Oskar Widman: Zur Geschichte des Cymols.

(Eingegangen am 30. April.)

In dem mir soeben zugegangenen Hefte¹⁾ dieser Berichte lese ich unter obigem Titel einige Bemerkungen von R. Meyer betreffend meine Abhandlung über die Constitution des Cymols, welche ich mit einigen Worten beantworten möchte.

R. Meyer sagt, dass ich »ohne jeden Anlass« seine Arbeiten in die Frage hineingezogen habe. Ich glaube, dass ich nicht nur dazu Anlass gehabt habe, sondern dass ich mich berechtigtem Tadel ausgesetzt hätte, wenn ich den Namen R. Meyer's aus einer geschichtlichen Darstellung der Untersuchungen über die Natur der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen ausgeschlossen hätte. Ich brauche wohl nicht R. Meyer selbst an seine klassischen Arbeiten über die Propylgruppe der beiden Propylbenzoësäuren, welche mit der Geschichte des Cymols auf das Engste verbunden sind und welchen ich bei verschiedenen Gelegenheiten²⁾ volle Anerkennung gewidmet habe, oder an seine schöne Hydroxylierungsmethode durch directe Oxydation, welche ich selbst vielfach bei meinen hierher gehörenden Arbeiten benutzt habe, zu erinnern.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 000.

²⁾ Siehe z. B. »Studien in der Cuminreihe«, Nova Acta Rec. Soc. Sc. Ups.: 1885, p. 22. Diese Berichte XIX, 245.