

Ueber Nitro- und Amidoderivate des α Chlorcymols.

Von

Reinhold Luz.

(Vorgelegt durch Prof. Hilger am 18. November 1878.)

In den beiden grossen Abtheilungen organischer Verbindungen, den Fettkörpern und den aromatischen Körpern, finden sich bestimmte Körperklassen, welche wesentliche Unterscheidungsmerkmale beider bieten. So sind schon die einfachen Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe von denen der Grenzkohlenwasserstoffe dadurch unterschieden, dass sie im Allgemeinen viel resistenter sind gegen Agentien, welche eine Hydroxylsubstitution des Halogens bei den halogenisirten Aethanen veranlassen. Für die Synthese der Azo- und Diazokörper besitzen wir bei den aromatischen Verbindungen seit lange allgemeine einfache Methoden, während bei den Fettkörpern erst in allerneuster Zeit ziemlich complicirte Darstellungsverfahren der Analogen der aromatischen Diazoverbindungen bekannt wurden. Wir wissen, dass alle diese Unterschiede der beiden Hauptclassen der Kohlenstoffverbindungen bedingt sind durch eigenthümliche Differenzen in den Beziehungen der Kohlenstoffatome, — bei den Fettkörpern, den Methanderivaten, die offene Kette, bei den aromatischen Verbindungen, den Benzolderivaten, die geschlossene Kette. Dort die Möglichkeit einer leichten Spaltung der Kette durch Einwirkung energischer Agentien, hier die grössere Widerstandsfähigkeit gegen letztere, bedingt durch die Schwierigkeit der Lösung der Kette. Während eine Einwirkung von Salpetersäure z. B. auf Grenzkohlenwasserstoffe in der Regel einfach oxydirend und bei erhöhter Temperatur fast immer dabei kohlenstoffabspaltend wirkt und nur in vereinzelten ganz seltenen Fällen durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Fettkörper Nitrokörper entstehen (Nitroform, Chlorpikrin etc.), werden letztere sehr leicht aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch direkte Nitrirung erhalten. Zur Darstellung der echten Nitrokörper der Fettreihe besitzen

wir erst seit ganz kurzer Zeit eine allgemeine Methode, während ihre Isomeren, die Salpetrigsäureester, $X - O - NO$, längst bekannt sind. Bei den aromatischen Nitrokörpern nun gibt es Fälle, in denen sich die Nitrogruppe wie ein Salpetrigsäurerest verhält, so erhielt Laubenheimer ¹⁾ aus β Chlordinitrobenzol beim Behandeln mit Kalilauge Chlornitrophenol und bei Einwirkung von Anilin Chlornitrodiphenylamin. Nach P. T. Austen ²⁾ reagirt α Dinitroparadibrombenzol mit Ammoniak unter Bildung von Nitroparadibromanilin, ferner lässt sich die Nitrogruppe verschiedener Nitrohalogenderivate bei der Einwirkung von Cyankalium durch Cyan austauschen (v. Richter) ³⁾.

Was das Darstellungsverfahren der aromatischen Nitroverbindungen anbelangt, so lassen sich hierüber keine bestimmten Normen aufstellen, hiebei ist in erster Linie die Stabilität des zu nitirenden Körpers massgebend und muss dementsprechend die Concentration der zur Anwendung kommenden Säure und ebenso die Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfinden soll, berücksichtigt werden. Bei zu heftiger Einwirkung kann der Körper leicht gespalten oder theilweise oxydirt werden. Indess sind auch einige besondere Bildungsweisen von Nitrokörpern bekannt. Béchamp ⁴⁾ z. B. fand, dass beim Erhitzen des Anilinnitrats kleine Mengen von Nitroanilin entstanden. Bayer und Caro ⁵⁾ erhielten durch Oxydation des Nitrosophenols Nitrophenol. Ahrens ⁶⁾ bekam durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidotoluylsäure Nitrooxytoluylsäure. Sehr bemerkenswerth sind die verschiedenen Erscheinungen, welche das Nitriren begleiten. Hieher gehört die bei Anwendung eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure beobachtete Bildung einer Nitrosulfosäure, ferner die Abspaltung der Sulfogruppen verschiedener Sulfosäuren.

Sämmtliche Nitroverbindungen gehen unter Einfluss von nascirendem Wasserstoff in Amine über. Gelangen jedoch

1) Berl. Ber. Bd. VIII S. 1623 und Bd. IX S. 768.

2) Berl. Ber. Bd. 9 S. 622.

3) Berl. Berichte Bd. 8 S. 1421.

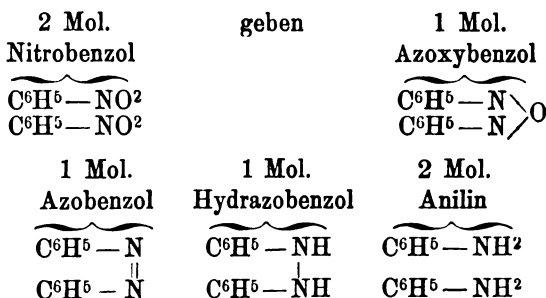
4) Compt. rend. 52. 660.

5) Berl. Ber. Bd. 7 S. 965.

6) Zeitschrift f. Chemie 1869 S. 102.

gelinder wirkende Reduktionsmittel, wie alcoholisches Kali, Zinkstaub etc. zur Anwendung, so entstehen die von Mitscherlich entdeckten Azoverbindungen. Als intermediäre Produkte bilden sich hiebei, wie Zinin bei der Wiederholung der Mitscherlich'schen Versuche nachwies, die Azoxykörper. Letztere sind noch weniger vollständig untersucht, auch sind zu ihrer Bildung die Nitroderivate, besonders wenn solche noch Halogenatome im Kern enthalten, nur theilweise befähigt, vergl. Heumann¹⁾ und Hoffmann und Geyger²⁾.

Als Uebergangsglied zwischen den Azo- und Amidoderivaten sind die Hydrazoverbindungen anzusehen, dieselben werden durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Schwefelammonium auf die Azo- und Azoxykörper dargestellt, entstehen aber auch wie letztere durch vorsichtig geleitete Oxydation von Anilin mit Kaliumhypermanganat. Nachstehende Formelausdrücke sollen die Bildungsweisen dieser Derivate veranschaulichen.



Die Amidoderivate wären somit als die Endprodukte der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Nitrokörper zu betrachten. Zu ihrer Darstellung sind die mannigfachsten Methoden bekannt. Marignac³⁾ wies zuerst nach, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Bleisalz einer Nitronaphtalinsäure eine Säure entstand, in der „ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Wasserstoff“ ersetzt war. Später benutzte Zinin⁴⁾ Schwefelammonium in alcoholischer Lö-

1) Berl. Ber. Bd. 5 S. 918.

2) Berl. Ber. Bd. 5 S. 915.

3) Annal. Chem. 38. 12.

4) Journ. pr. Chemie 27. 140.

sung; diese Reaction ist aber immer nur in beschränktem Maasse (bei der Darstellung der Nitramine) anwendbar. Eine vollständige Reduction wird bewirkt durch ein Gemisch von Zink und Schwefelsäure (Hoffmann), Eisenfeile und Essigsäure (Béchamp) oder nach Roussin Zinn in fein granulirtem Zustande und Salzsäure. Letztere Methode ist heute in den Laboratorien die gebräuchlichste und gelangte auch ich auf diesem Wege ohne Schwierigkeiten zu den in dieser Abhandlung beschriebenen Amidoderivaten. Als sonstige reducirende Agentien sind noch zuweilen im Gebrauch: arsenige Säure (Wöhler)¹⁾, Jodwasserstoff unter Zusatz von Phosphor oder Phosphortrijodid und Wasser, Schmelzen der Nitroverbindung mit Kali und Eisenfeile (Bayer und Emmerling)²⁾, alcalische Zinnoxidulösung und Natriumsulphhydrat (Böttger und Petersen)³⁾.

In neuester Zeit wurde die Reduction der Nitrokörper mit saurer Zinnchlorürlösung von H. Limpricht⁴⁾ als das beste Amidirungsverfahren empfohlen.

Wie bei der Bereitung der Nitrokörper sind auch bei der der Amidoverbindungen Fälle bekannt, in welchen tiefer eingreifende Umsetzungen stattfinden, namentlich solche, welche die Abspaltung gewisser Atome oder Atomgruppen im Gefolge haben. Sämmtliche in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen hier niederzulegen, würde jedoch zu weit führen.

Einige andere, mehr oder weniger allgemeine Reactionen der Nitrokörper mögen hier noch kurz Erwähnung finden, z. B. Substitution der Nitrogruppe durch Brom, Chlor etc., Ueberführung der Amidogruppe eines Nitramins in die Hydroxylgruppe, Einwirkung von Cyankalium auf Nitrophenole, Verhalten gewisser Nitrokörper gegen schwefligsaures Ammoniak. Eine Aufzählung der Détails will ich auch hier aus dem vorhin erwähnten Grunde unterlassen.

Von grosser Bedeutung sind die Veränderungen, welche die Halogensubstitutionsproducte durch den Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen in den Kern in ihrem chemischen Character erfahren, so lässt beispielsweise Chlorbenzol beim Behandeln

1) Annalen d. Chemie 102. 127.

2) Berl. Ber. Bd. II S. 679.

3) Berl. Ber. Bd. IV S. 228.

4) Berl. Ber. Bd. XI S. 35.

mit Ammoniak unter keinen Umständen sein Chloratom durch die Amidogruppe ersetzen, während Chlornitrobenzol bei höherer Temperatur, Dinitrochlorbenzol bei 100° und Trinitrochlorbenzol schon in der Kälte reagiren. In ähnlicher Weise ist eine Vertretung eines Halogenatom's durch die Hydroxylgruppe beim Behandeln mit wässrigen Alkalien nur dann möglich, wenn Nitrogruppen im Kern enthalten sind. Auch viele andere Erscheinungen, deren Ursachen auf die Gegenwart von Nitrogruppen zurückzuführen sind, sind schon beobachtet worden, doch muss hinwiederum constatirt werden, dass das Verhalten der Nitrokörper in manchen Fällen von dem ihrer Stammsubstanzen keinen Unterschied aufweist.

Die vorausgehenden Betrachtungen führen mich direkt zur Schilderung der Versuchsergebnisse, welche ich auf dem Gebiete der Nitroverbindungen unternommen.

Im Heft 9 des Jahrgangs XI der Berliner Berichte erschien von Herrn Dr. v. Gerichten eine kurze Veröffentlichung, in welcher bemerkt wurde, dass man beim Behandeln des α Chlorcymol's mit rauchender Salpetersäure als Produkt ein braunes Oel erhalte, das sich bei der Analyse vermuthlich als ein Chlornitrocymol erweisen würde, ferner dass bei Anwendung eines Gemenges von rauchender Schwefel- und Salpetersäure zwei Nitroderivate entstünden, ein flüssiges und ein festes, ausgezeichnet durch seine leichte Krystallisationsfähigkeit. Letzteres hat v. Gerichten durch Umcrystallisiren gereinigt, analysirt und als ein Dinitrochlorcymol erkannt.

Auf Anregung des Herrn Dr. v. Gerichten habe ich eine Wiederholung obiger Versuche unternommen, zunächst zu dem Zwecke, auch die flüssigen Nitroderivate in reiner Form darzustellen, ihre Zusammensetzung zu ermitteln und sie in die entsprechenden Amidoverbindungen überzuführen, weiter aber, um über die Stellung der Nitrogruppen Anhaltspunkte zu gewinnen. Eine vollständige und genaue Erforschung der Constitution dieser Nitroverbindungen, besonders der 2 Dinitrochlorcymole hatte ich hiebei nicht im Auge, eine derartige Aufgabe hätte einen viel bedeutenderen Aufwand an Zeit und Material erfordert und konnte nur Gegenstand einer grösseren Arbeit sein. Im vorliegenden Falle war mein Bestreben darauf gerichtet, diese Körper näher zu charakterisiren und das erste nothwendige Material zur Lösung der Constitutionsfrage derselben zu beschaffen.

α Chlorcymol.

Zur Darstellung desselben kam das bekannte Verfahren, dessen man sich stets bedient, wenn Chlor im Kern substituirt werden soll, in Anwendung.

Reines Camphercymol wurde mit dem 10. Theil seines Gewichtes Jod versetzt, in eine Eismischung gestellt und dann so lange Chlorgas eingeleitet, bis das berechnete Gewicht erreicht war. Das überschüssige Jod wurde durch Ausschütteln mit Kalilauge entfernt und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt, eine Operation, die ungemein rasch von statten gieng. Um das Chlorcymol von beigemengten höher siedenden Produkten zu trennen, wurde es noch einer fractionirten Destillation unterworfen und der zwischen 208—214° übergehende Antheil gesondert aufgefangen. Das hiebei plötzlich wieder auftretende Jod wird am einfachsten und schnellsten dadurch beseitigt, dass man in das Fractionirgefäss erst ein Stückchen festes Kalihydrat bringt und dann die Destillation vornimmt.

Aus 300 Gramm Cymol bekam ich 250 Gramm Chlorcymol. Hievon wurden 80 Gramm auf Chlornitrocymol, der Rest auf die beiden Dinitrochlorcymole verarbeitet.

Chlornitrocymol.

Reines Chlorcymol wurde in Portionen zu 20 Gramm in die 15fache Menge rauchender Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht tropfenweise und unter fortwährendem Umschütteln eingetragen und die sich ziemlich stark erhitzende Mischung durch zeitweises Einstellen in Eiswasser gekühlt. Es ist dies eine Vorsichtsmassregel, die man nicht verabsäumen darf, wenn eine gute Ausbeute erzielt und die Bildung von harzigen Produkten, sowie von Chlortoluylsäure möglichst vermieden werden soll. Nach Beendigung der Reaktion und Eingiessen des Gemisches in Wasser setzte sich ein braunes Oel zu Boden, das von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und behufs Entfernung der Chlortoluylsäure mehreremale mit Kalilauge und dann mit Wasser ausgewaschen wurde.

Dass beim Nitriren des Chlorcymols als Nebenprodukt in Wirklichkeit Chlortoluylsäure und zwar in nicht unbeträchtlicher

Menge entstand, konnte ich mich leicht überzeugen, denn die alkalische Waschflüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag, der durch Lösen in heissem verdünnten Alkohol und mehrmalige Behandlung mit Thierkohle weisse zu kleinen Häufchen vereinigte Nadeln lieferte, deren Schmelzpunkt zwischen 194—196° lag, also mit dem der reinen Chlortoluylsäure vollständig übereinstimmte.

Um das Chlornitrocymol von noch beigemengten harzigen Materien zu befreien, unterwarf ich es einer Destillation mit Wasserdämpfen und erreichte auch dadurch meinen Zweck, doch nahm die Operation wegen der Schwerflüchtigkeit dieses Körpers längere Zeit in Anspruch.

Da das auf diese Weise gereinigte Chlornitrocymol immer noch etwas freies Chlorcymol enthalten konnte, was das Resultat einer Elementaranalyse bedeutend beeinträchtigt hätte, so fing ich das hiezu in Anwendung kommende Quantum erst auf, nachdem die Destillation längere Zeit im Gang war, somit das leicht flüchtige Chlorcymol längst übergegangen sein musste.

0,165 Grm. Substanz gaben 0,087 H₂O und 0,344 CO₂.

Gefunden	Berechnet
C = 56,5 %	56,2 %
H = 5,8 „	5,6 „

Eine Chlorbestimmung ergab 16,6% Cl, verlangt sind 16,9%.

Das Chlornitrocymol ist in reinem Zustande ein hellgelbes, ziemlich dünnflüssiges Liquidum, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt und beim Stehen an der Luft, ebenso beim Erwärmen dunkel färbt. Es ist in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich und besitzt einen angenehm aromatischen Geruch.

Bevor ich zur Beschreibung und Darstellung der dem Chlornitrocymol entsprechenden Amidoverbindung übergehe, möchte ich hier kurz zweier Versuche Erwähnung thun, welche, wenn sie auch zu keinem bemerkenswerthen Ergebniss geführt, doch nicht ohne Interesse sind, insofern sie das Verhalten des Chlornitrocymols kennzeichnen und bald erkennen liessen, dass dasselbe ganz wie die später in dieser Abhandlung beschriebenen Derivate des Chlorcymols ein gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähiger Körper ist.

Zunächst bereitete ich mir eine Lösung von 15 Grm. übermangansaurem Kali in 200 Grm. Eisessig und setzte derselben

5 Grm. Chlornitrocymol, ebenfalls in Eisessig gelöst, unter Erwärmen allmählig zu. Die Mischung gerieth nach kurzer Zeit von selbst ins Sieden, die rothe Farbe verschwand rasch und schliesslich erfolgte Abscheidung von Braunstein. Die hievon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunstet. Es hinterblieb ein Rückstand, der in Kalilauge unlöslich war und theils aus unzersetztem Chlornitrocymol, theils aus einem schmierigen Harz bestand.

Bei einem zweiten Versuch wandte ich eine ganz verdünnte wässrige Lösung von Kaliumpermanganat an und liess dieselbe nur auf einen Gramm Chlornitrocymol einwirken. Erst nach achttägigem Erhitzen in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte war die rothe Farbe der Flüssigkeit nebst den darin umherschwimmenden Oeltröpfchen verschwunden. Durch Anschütteln der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Aether erhielt ich einige weissgelbe Kryställchen, die deutlich sauer reagirten, sich in Kalilauge leicht lösten, und einen der Benzoësäure ähnlichen, angenehmen Geruch besaßen. Die Menge derselben war jedoch so ungemein gering, dass von einer weiteren Verarbeitung von Chlornitrocymol auf diesen Körper als zu umständlich und zeitraubend Abstand genommen wurde.

Eine weniger grosse Widerstandsfähigkeit zeigt das Chlornitrocymol gegen Reductionsmittel, insbesondere gegen Zinn und Salzsäure. Die Ueberführung in die Amidoverbindung geht leicht von statten, hingegen ist dieselbe, sowie ihre Zinndoppelverbindung durch eine geringe Krystallisationsfähigkeit charakterisirt. In Nachstehendem folgt die Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften derselben.

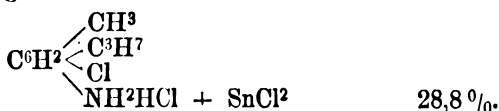
Zinndoppelsalz des salzsauren Choramidocymols.

Chlornitrocymol wurde in verdünntem Weingeist gelöst, die berechnete Menge Zinn und Salzsäure zugefügt und in einer Retorte mit vorgelegtem Rückflusskühler erhitzt. Da eine selbst nach mehrstündigem Erhitzen herausgenommene Probe sich noch immer nicht klar in Wasser löste, woran ohne Zweifel eine Verunreinigung mit Chlorcymol die Schuld trug, so wurde die Flüssigkeit von ungelöstem Zinn abgegossen und stark mit Wasser verdünnt. Nach längerem Stehenlassen und Filtriren erhielt ich

eine klare, wasserhelle Lösung, die behufs Gewinnung der Zinn-doppelverbindung sofort eingedampft wurde. Dass dieselbe ziemlich schwierig in Krystallen zu erhalten ist, ist oben schon erwähnt, es gelingt dies blos dann, wenn man die stark salzsaure Lösung soweit concentrirt, bis sie anfängt, das sehr leicht schmelzbare Zinndoppelsalz in Form eines gelben Oeles abzuscheiden und dann bei Seite stellt. Man erhält auf diese Art weisse glänzende Blättchen, die schon bei gelindem Erwärmen schmelzen und beim Abkühlen zu einer Masse von wachsartiger Consistenz erstarren. Sie sind in angesäuertem Wasser und in Aether löslich.

Zwei Zinnbestimmungen ergaben
28,6 % und 29,0 % Zinn.

Verlangt ist für die Formel



Salzsaures Chloramidocymol.

Behufs Gewinnung desselben wurde die ganze Menge der Zinnverbindung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, aus der erwärmten Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom ausgeschiedenen Schwefelzinn möglichst rasch abfiltrirte Flüssigkeit sofort unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff concentrirt. Mit letztgenannter Operation darf keinen Augenblick innegehalten werden, da die Lösung des salzsauren Chloramidocymols ein grosses Bestreben zeigt, sich unter Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs zu oxydiren und roth zu färben, somit ohne diese Vorsichtsmassregel kein reines Präparat darstellbar ist. Die Amidverbindung scheidet sich aus ihrer Lösung nicht in Krystallen ab, dieselbe muss vielmehr soweit concentrirt werden, bis der grösste Theil der Salzsäure verjagt ist, worauf sich ein schweres gelbes Oel zu Boden setzt, das beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrt.

Das salzsaure Chloramidocymol wird wie sein Zinnsalz schon bei gelindem Erwärmen flüssig, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich weisse, widerlich riechende, stark zum Husten reizende Nebel, die sich an einem darüber gehaltenen kalten Gegenstand

in Form eines voluminösen weissen Pulvers ansetzen. Es ist klar löslich in angesäuertem Wasser, beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung violettroth. Sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm.

Die Analyse ergab

einen Stickstoffgehalt von	6,6 %
„ Gesamtchlorgehalt von	31,9 „
„ Gehalt an extraradicalem Chlor	16,3 „

Berechnet ist für die Formel

$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \\ Cl \\ NH^2HCl \end{cases}$	N =	6,3 %
	Gesamt-Chlor =	32,2 „
	Extraradicales Chlor =	16,1 „

Durch die oben angeführten Zahlen wäre somit die Zusammensetzung des salzsauren Chloramidocymols, sowie seines Zinn- salzes unzweifelhaft festgestellt.

Wie alle Amidoverbindungen musste auch die eben bespro- chene sich durch Behandeln ihrer schwefelsauren Lösung mit salpetriger Säure und nachheriges Kochen mit Wasser in das entsprechende Phenol überführen, d. h. ihre Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzen lassen. Diese Umsetzung wurde vorgenommen, doch musste hiebei mit grosser Vorsicht zu Werke gegangen werden, da das Chloramidocymol ungemein bestrebt ist, bei Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure zu verharzen. Dem bei dieser Reaktion gebildeten Phenol will ich, so lange noch nicht entschieden ist, ob dasselbe als ein Chlorderivat des Thymols oder des Carvacrols betrachtet werden darf, den Namen

Chlorcymophenol

beilegen. Zur Darstellung desselben wurde salzsaures Chlor- amidocymol mit verdünnter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und nun sehr vorsichtig so lange salpetrige Säure (entwickelt aus arseniger Säure und Salpetersäure) eingeleitet, bis sich alles gelöst hatte. Sowie dieser Zeitpunkt gekommen ist, muss mit fernerm Einleiten aufgehört werden, da sich sonst sofort ein zähes Harz abscheidet und die Ausbeute an Phenol sehr gering oder gleich null ist. Die klare Lösung der Diazo- verbindung wurde mit Wasser verdünnt und gekocht, was als-

bald die Ausscheidung eines dickflüssigen, phenolartig riechenden Oeles zur Folge hatte. Dasselbe liess sich mit Wasserdämpfen destilliren und wurde auf diese Weise gereinigt.

Das Chlorcymphenol stellt in reinem Zustande ein hellgelbes, thymolähnlich riechendes Oel dar, das sich mit Leichtigkeit in Kalilauge löst und sich bei 245—250° C. unzersetzt destilliren lässt. Auf eine niedere Temperatur, etwa — 18° bis 20° abgekühlt nimmt es eine feste wachsartige Consistenz an, wird aber nicht krystallinisch, sondern bleibt durchscheinend.

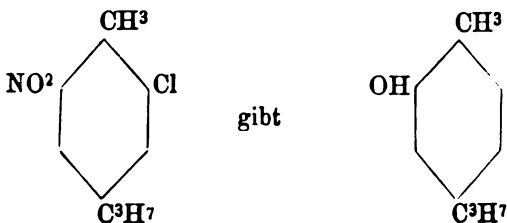
Eine Analyse hatte folgendes Resultat:

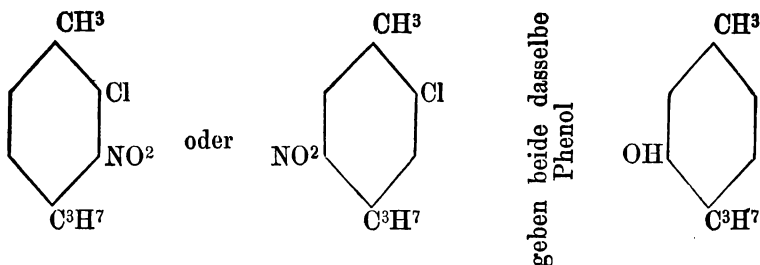
0,166 Substanz gaben 0,105 H²O u. 0,393 CO²
 0,202 " " 0,160 AgCl.

Gefunden	Berechnet für C ⁶ H ² CH ³ · C ³ H ⁷ · Cl · OH
C = 64,65 %	65,04 %
H = 7,0 "	7,0 "
Cl = 19,5 "	19,2 "

Ich beabsichtigte nun weiterhin das Chloratom durch Behandeln mit Natriumamalgam zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu einem der zwei sich vom Cymol ableitenden Phenole, dem Thymol oder dem Carvacrol, zu gelangen und auf diese Weise Aufschluss über die Stellung der Nitrobeziehungsweise Amidogruppen zu erhalten.

Wie nachstehende Formeln versinnlichen, ist für die Nitrogruppe in Bezug auf die Alkyle im Chlornitrocymol nur zweierlei Stellung denkbar, entweder steht sie zum Methyl in Ortho- und zum Propyl in Metastellung oder umgekehrt.





Wird nun die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe und das Chloratom durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so muss im ersten Fall Carvacrol, im letzteren Thymol resultiren und wäre dann nach Feststellung der Identität des gebildeten Phenols die Frage über die Constitution der bisher angeführten Cymol-derivate gelöst.

Leider gelang mir diese Ueberführung nicht. Ich habe wiederholt und unter längerem Kochen Natriumamalgam auf Chlorcymophenol einwirken lassen, erhielt aber stets wieder ein chlorhaltiges Produkt. Eine hiemit ausgeführte Verbrennung lieferte sogar Zahlen, 65,3% C u. 7,2 H, die ganz genau auf unberührt gebliebenes Chlorcymophenol stimmten. Zudem hatte sich das in meinen Händen befindliche Material, dessen Menge in Folge der schlechten Ausbeute aus Chloramidocymol ohnedies nicht bedeutend war, nunmehr derart verringert, dass ein Weiterarbeiten damit zur Unmöglichkeit wurde.

Indessen behalte ich mir eine Wiederholung der eben beschriebenen Versuche vor. Ich hoffe dann nach Darstellung eines grösseren Quantums Chlorcymophenol durch eine energischere Einwirkung von Natriumamalgam das diesem zu Grunde liegende Phenol rein zu erhalten, um dann die Frage über die Stellung der Nitrogruppe im Chlornitrocymol in befriedigender Weise zu erledigen.

Festes Dinitrochlorcymol.

Die Darstellung desselben geschah wie die der meisten mehrfach substituirtten Nitroderivate durch direkte Einwirkung eines Gemenges von gleichen Theilen rauchender Schwefel- und Salpetersäure auf die zu nitrirende Substanz. Chlorcymol wurde in die zwanzigfache Menge des Säuregemisches allmählig einge-

tragen und, um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen, zeitweise durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Nach Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser erfolgte Abscheidung eines braunen Oeles, das erst mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und dann in kochendem Alcohol gelöst wurde. In der erkalteten Lösung setzte sich zuerst wieder das Oel zu Boden, nach längerem Stehen schieden sich aber auch noch reichlich Krystalle ab. Letztere wurden auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alcohol gereinigt.

Das reine Dinitrochlorcymol besteht aus langen gelblich-weissen Prismen, besitzt einen dem Moschus sehr ähnlichen Geruch und färbt sich beim Stehen an der Luft braun. Es ist leicht löslich in Aether und kochendem Alcohol, schwieriger in kaltem. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108° C.

Wie mit dem Chlornitrocymol wurden auch mit dem Dinitrochlorcymol Oxydationsversuche vorgenommen, deren Resultat aber ebensowenig ein günstiges genannt werden kann. Es gelang mir zwar, bei Anwendung kleinerer Mengen Dinitrochlorcymol und vorsichtigem Behandeln derselben mit in Eisessig gelöstem Kaliumpermanganat einige weisse geruchlose Kryställchen zu erhalten, die eine saure Reaktion zeigten und sich in Kalilauge unter Gelbfärbung leicht lösten, doch war die Ausbeute zu gering, um eine weitere Darstellung derselben als erfolgreich erscheinen zu lassen.

Weitere Versuche, die bezwecken sollten, das Chloratom im Dinitrochlorcymol durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, waren auch nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Während eine grössere Anzahl von aromatischen Verbindungen, die neben einem Halogenatom noch Nitrogruppen im Kern enthalten, sich beim Behandeln mit wässriger Kalilauge in ein Phenol überführen lassen, wird das Dinitrochlorcymol nur schwierig und blos unter Bildung von harzigen Produkten angegriffen. Ich habe dasselbe wiederholt mit Kalilauge der verschiedensten Concentration in geschlossenen Röhren erhitzt, konnte aber blos bei Anwendung einer concentrirten Lösung von Kalihydrat und bei hoher Temperatur (etwa 200° C.) eine Einwirkung bemerken und dann war das Produkt ein dunkelbraunes, weiches Harz, aus dem sich weder durch langsames Verdunstenlassen seiner

alcoholischen Lösung, noch durch Sublimation ein krystallinischer Körper gewinnen liess.

Eine andere Probe Dinitrochlorcymol, die ich behufs Vertretung des Chloratoms durch die Amidogruppe mit alcoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° erhitzte, lieferte ein ähnliches Ergebniss. Es hatte zwar eine Einwirkung stattgefunden, denn der Röhreninhalt war in viel concentrirter Salzsäure klar löslich, aber der hieraus mittelst Aether extrahirte Körper besass die gleiche Beschaffenheit wie der beim vorhergehenden Versuch erhaltene. Auch die Einwirkung von alcoholischem Kaliumsulfhydrat verläuft ganz anders wie bei dem analog zusammengesetzten Dinitrochlorbenzol. Aus letzterem erhielten Beilstein und Kurbatow¹⁾ ein wohlkrystallisirtes Tetranitrophenylsulfid, das Dinitrochlorcymol hingegen lieferte ein dickflüssiges, dunkelbraunes Oel, das sich bei der qualitativen Prüfung als nicht schwefelhaltig erwies. Es ist wohl möglich, dass bei dieser Reaction eine, wenn nicht vollständige, so doch theilweise Reduction der Nitrogruppen stattfand, wie dies gewöhnlich beim Behandeln von Nitroverbindungen mit alcoholischem Schwefelwasserstoff oder Kaliumsulfhydrat der Fall zu sein pflegt. Von einer Darstellung dieses Körpers in grösserem Maassstabe betreffs eingehender Untersuchung wurde abgesehen.

Durch die oben angeführten Versuche charakterisirt sich das Dinitrochlorcymol als ein sehr schwer reaktionsfähiger Körper, und wäre ich gezwungen gewesen, ein weiteres Studium desselben aufzugeben, wenn nicht glücklicherweise sein Verhalten gegen reducirende Agentien zu einem anderen Resultate geführt hätte. Hier verläuft die Reaction ganz glatt und ohne Bildung harziger Nebenprodukte, auch ist das dabei entstandene salzsaure Diamidochlorcymol, sowie sein Zinnsalz durch leichte Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Zinndoppelsalz des salzsauren Diamidochlorcymols.

Krystallisirtes Dinitrochlorcymol wurde in Alcohol gelöst, die erforderliche Menge Zinn und Salzsäure zugesetzt und in einer mit aufwärts gerichtetem Kühler versehenen Retorte so lange erhitzt, bis die anfänglich dunkel gefärbte Flüssigkeit

1) Berl. Berichte Bd. X S. 1992.

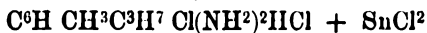
wieder hell geworden und eine herausgenommene Probe sich klar in Wasser löste. Aus der vom ungelösten Zinn abgessenen concentrirten salzsauren Lösung schieden sich nach kurzem Stehen nadelförmige Krystalle ab, die von der Mutterlauge getrennt und zwischen Fließpapier getrocknet wurden.

Zwei Zinnbestimmungen ergaben

27,7 % und 28,1 % Zinn.

Der Gesammtchlorgehalt wurde gefunden zu 32,4 %, der Gehalt an extraradicalem Chlor zu 25,3 %.

Verlangt ist für die Formel



ein Gehalt von 27,9 % Sn

ein Gesammtchlorgehalt von 32,2 %

ein Gehalt an extraradicalem Chlor von 25,1 %.

Das Zinnsalz crystallisirt in langen weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich in heissem angesäuertem Wasser ziemlich leicht wieder lösen.

Salzsaures Diamidochlorcymol.

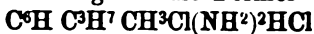
Wurde dargestellt durch Auflösen des Zinnsalzes in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff. Aus der vom Schwefelzinn heiss abfiltrirten Flüssigkeit hatten sich nach 24stündigem Stehen in einem wohlverschlossenen Gefäss weisse glänzende quadratische Blättchen abgeschieden, die sorgfältig gesammelt und getrocknet wurden.

Eine Analyse lieferte folgendes:

0,207 Substanz gaben 0,389 CO² u. 0,131 H²O

0,310 „ „ „ 0,375 AgCl.

Verlangt für die Formel



Gefunden

C = 51,0 %

H = 6,8 „

Cl = 30,2 „

51,3 %

7,0 „

29,9 „

Das salzsaure Diamidochlorcymol ist in gut getrocknetem Zustande sehr beständig und lässt sich unverändert aufbewahren, dagegen färbt sich seine Lösung beim Stehen an der Luft rasch scharlachroth. Auch die von den Krystallen abgessene Mutterlauge nahm beim Concentriren trotz dem ununterbrochenen Durch-

leiten von Schwefelwasserstoff allmählig diese Farbe an, und dergleichen die hieraus noch gewonnenen Krystalle. Mit Eisenchlorid gibt die Lösung des salzsauren Diamidochlorcymols einen voluminösen Niederschlag, der in Alkohol und Aether mit prachtvoll grüner Farbe löslich ist.

Werthvolle Anhaltspunkte über die Stellung der Nitro-, beziehungsweise Amidogruppen musste das Verhalten des Diamidochlorcymols gegen oxydirend wirkende Agentien liefern, gleichviel ob dasselbe, wie ein von Ladenburg¹⁾ dargestelltes isomeres, in ein Oxydationsproduct überzugehen im Stande war oder nicht. Beides musste, wie aus einer späteren Betrachtung zu entnehmen ist, ein gleich hohes Interesse bieten. Am erfolgreichsten glaubte ich nach dem von Ladenburg eingeschlagenen Verfahren, der aus seinem Dinitrochlorcymol (dargestellt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dinitrothymol) nach vorheriger Amidirung bei der Destillation mit verdünnter Chromsäuremischung ein Gemenge von Oxythymochinon und Chloroxythymochinon erhielt, operiren zu sollen, bemerkte aber, dass ich mich hierin getäuscht. Ich habe auf diesem Wege nie ein Chinon erhalten können, das Destillat war farb- und geruchlos. Ganz anders gestaltete sich die Sache, als ich dem Beispiele Carstanjen's²⁾ folgend statt der Chromsäuremischung eine Eisenchloridlösung in Anwendung brachte und nun mit Wasserdämpfen destillirte. Gleich bei Beginn der Operation setzten sich am untern Theile des Kühlrohres dunkelrothe Nadeln an, die einen durchdringenden Chinongeruch besaßen. Leider trat auch hier wieder diese lästige schon öfters erwähnte Neigung der Derivate des Chlorcymols, bei der Einwirkung chemischer Agentien in ein Harz überzugehen, zu Tage, was die Ausbeute an Chinon ganz bedeutend beeinträchtigte. Im Destillationsgefäss schied sich bald, nachdem die Operation im Gang war, eine zähflüssige, grünlich schimmernde Masse aus deren Bildung sich auf keine Weise vermeiden liess, auch dann nicht, als ich eine möglichst verdünnte Eisenchloridlösung benützte und mit derselben die vorher in Wasser gelöste Amidoverbindung vorsichtig mischte.

Die mit den Wasserdämpfen übergegangenen rothen Krystallflocken wurden sorgfältig gesammelt und in heissem Alcohol

1) Berl. Ber. Bd. XI S. 1218.

2) Journ. f. pr. Chemie Bd. XV (zur Kenntniss der Chinone).

gelöst. Nach kurzem Stehen der Lösung hatten sich einige hellgelbe Blättchen abgeschieden, die sofort von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und getrocknet wurden. Bei der qualitativen Prüfung erwiesen sie sich als chlorhaltig. Ihr Schmelzpunkt wurde eigenthümlicherweise wie der des Ladenburg'schen Chloroxythymochinons zu 120—121° gefunden, denn dass letzterer Körper hier vorlag, war kaum anzunehmen. Ihre Zusammensetzung zu ermitteln war wegen Mangel an Material nicht möglich. Aus der von den gelben Blättchen abgegossenen Flüssigkeit krystallisirten nach längerem Stehen im Exsiccator lange dunkelrothe Nadeln aus, die gesammelt und getrocknet wurden. Da kein Grund vorhanden war, der mich zu der Annahme, es liege hier kein einheitliches Produkt vor, hätte verleiten können, überdies die in meinen Händen befindliche Menge keine weiteren Versuche gestattete, so schritt ich zu einer Elementaranalyse. Dieselbe lieferte denn auch Zahlen, die ganz genau auf ein Chloroxythymochinon passten und somit diese Annahme vollständig bestätigten.

0,122 Substanz gaben 0,058 H₂O u. 0,249 CO₂.

Gefunden	Berechnet
C = 55,6 %	55,9 %
H = 5,2 „	5,1 „

Zu einer Bestimmung des Chlorgehaltes war das noch übrig gebliebene Chinon nicht mehr ausreichend.

Das Chloroxythymochinon gibt mit Kalilauge die gleiche charakteristische violette Färbung wie das Oxythymochinon. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82—83°. Es ist leicht löslich in Alcohol, noch leichter in Aether; seine Lösungen besitzen ein ungemeines Färbungsvermögen.

Das bei der Oxydation des Diamidochlorcymols mit Eisenchlorid als Nebenprodukt entstandene Harz besitzt in der Kälte eine brüchige Beschaffenheit und lässt sich leicht zu einem Pulver zerreiben. In Alcohol und Aether ist es mit wunderschön grüner Farbe löslich. Krystalle erhielt ich aus demselben, nie, weder durch langsames Verdunstenlassen seiner Lösung, noch durch Sublimation. Wird es stark erhitzt, so entweichen gasförmige übelriechende Produkte.

Die aus der Fähigkeit des Diamidochlorcymols, bei der Oxydation ein Chinon zu liefern, sich ableitenden Consequenzen werde ich unten näher beleuchten.

Flüssiges Dinitrochlorcymol.

Wie bereits erwähnt erhielt ich beim Behandeln des Chlorcymols mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Menge ein braunes Oel, das von den ausgeschiedenen Krystallen durch Filtration getrennt wurde. Es lag die Vermuthung nahe, dass sich hier ein isomeres Dinitrochlorcymol gebildet und musste ich mir dasselbe zum Zwecke einer Elementaranalyse in möglichst reiner Form zu beschaffen suchen. Da sich das Oel direkt nicht unzersetzt destilliren liess, unterwarf ich es einer Destillation mit Wasserdämpfen und erhielt es auch in der That auf diese Weise in der gewünschten Reinheit, doch musste bei der Schwerflüchtigkeit dieses Körpers die Destillation beinahe zwei Tage lang fortgesetzt werden, bis ich endlich eine genügende Menge (circa 1,5 Grm.) unter den Händen hatte. Das ganze mir zu Gebot stehende Quantum auf diese Art zu reinigen, gab ich auf, da dies einen Zeitaufwand von mehreren Monaten erfordert hätte und nach Ermittlung seiner Zusammensetzung nicht absolut nothwendig war.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,254 Substanz gaben 0,099 H²O u. 0,435 CO²

0,371 " " 0,205 AgCl.

Berechnet für	Gefunden
<u>C⁶H C³H⁷CH³Cl(NO²)²</u>	
C = 46,4 %	46,6 %
H = 4,2 "	4,3 "
Cl = 13,7 "	13,5 "

Das flüssige Dinitrochlorcymol stellt in reinem Zustande ein hellgelbes, dickes Oel von intensivem Moschusgeruch dar. Es ist nur theilweise löslich in Alkohol, vollständig in kochendem und in Aether.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das flüssige Dinitrochlorcymol vollständig der krystallisirten Modification. Kalihydrat löste dasselbe beim Kochen schon grösstentheils auf, das Resultat war aber ganz das nämliche. Da auch die Erfolglosigkeit der übrigen Versuche, wie solche mit dem festen Dinitrochlorcymol vorgenommen wurden, vorauszusehen war, unterliess ich die Ausführung derselben und schritt sofort zur Ueberführung in die entsprechende Amidoverbindung.

Das Darstellungsverfahren ist dasselbe wie das der früher beschriebenen isomeren Modification. Flüssiges Dinitrochlorcymol wurde in Weingeist gelöst und mit Zinn und Salzsäure so lange erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe sich nicht mehr trübte. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft. Krystalle der reinen Zinndoppelverbindung zu erhalten gelang mir jedoch nicht. Aus der sehr concentrirten syrupsdicken Lösung schieden sich wohl nach längerem Stehen undeutliche crystallinische Massen ab, dieselben liessen sich aber von der dickflüssigen Mutterlauge nur schwierig trennen und ergaben die hiemit vorgenommenen Zinnbestimmungen ungenaue Resultate. Mit einer Reindarstellung des Zinnsalzes glaubte ich mich nicht aufhalten zu sollen, zumal dieselbe aus den erwähnten Gründen keineswegs leicht zu bewerkstelligen gewesen wäre und zersetzte ich deshalb die ganze Menge mit Schwefelwasserstoff, dampfte das klare wasserhelle und wie es schien von harzigen Materien vollständig befreite Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom ein, bekam aber die salzsaure Amidoverbindung ebensowenig in reiner krystallisirter Form. Die stark eingeeengte Lösung erstarrte allerdings beim Erkalten zu einem Krystallbrei, beim Versuch aber, die Krystalle zwischen Fliesspapier abzapressen, zerflossen dieselben vollständig. Ich trocknete dieselben nun im Wasserbade so weit ein, bis sie sich zu einem trockenen gelbbraunen Pulver zerreiben liessen. Dasselbe besass einen unangenehmen Geruch und war äusserst hygroscopisch. Wegen dieser Eigenschaft lässt es sich selbst in einem wohlverschlossenen Gefäss nicht längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Lösung färbt sich wie die der sämmtlichen bisher besprochenen Amidoderivate des Chlorcymols beim Stehen an der Luft violettroth. Die mit der scharf ausgetrockneten Amidoverbindung ausgeführten Chlor- und Stickstoffbestimmungen lieferten Zahlen, die mit den auf die Formel $C^6HCH^3C^3H^7Cl(NH^2)^2HCl$ berechneten um 1—2 Procente differirten, ein Beweis, dass noch immer kein reines Präparat vorlag, doch kann trotz dieser Unterschiede kein Zweifel mehr über die Zusammensetzung dieses Körpers obwalten. Da ein Versuch zur Reinigung des Diamidochlorcymols wegen dessen leichter Zersetzbarkeit schwerlich den gewünschten Erfolg gehabt hätte, hielt ich es für gerathener, nunmehr sein Verhalten gegen Oxydationsmittel kennen zu lernen. Als oxydirendes Agens benutzte ich wieder eine Eisenchloridlösung und destillirte unter

Einleiten von Wasserdämpfen. Auch hier entstand nur zum kleinsten Theil Chinon, der bei weitaus grösste Theil wurde gleich bei Beginn der Destillation in Harz verwandelt, das aber nicht mit grüner, sondern mit rothbrauner Farbe in Alkohol und Aether löslich war. Die Ausbeute an Chinon betrug gerade so viel, dass sie zur Erkennung desselben ausreichte.

In seinem Aussehen und seinen sonstigen Eigenschaften ist das aus dem flüssigen Dinitrochlorcymol dargestellte Chloroxythymochinon dem früher beschriebenen ganz ähnlich, nur war sein Geruch etwas penetranter und dann besass es einen höheren Schmelzpunkt, derselbe lag bei 101—102° C.

Bei der Analyse erhielt ich folgendes Resultat:

0,157 Substanz gaben 0,081 H²O und 0,327 CO²

0,105 „ gab 0,066 AgCl.

Berechnet für

C⁶ CH³ C³ H⁷ Cl O O OH

Gefunden

C = 55,9 %

56,7 %

H = 5,1 „

5,6 „

Cl = 15,6 „

16,5 „

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich lag das Chloroxythymochinon noch nicht in völlig reiner Form vor, vermuthlich enthielt dasselbe etwas Oxythymochinon beigemischt, wenigstens liessen sich auf diese Ursache die Schmelzpunktverschiedenheiten zurückführen. Bedauerlich ist, dass die geringe Ausbeute auch hier keine weiteren Versuche gestattete. Die Darstellung eines Bioxythymochinons, welches sich aus dem Chloroxythymochinon durch Behandeln mit Kalilauge unschwer hätte erhalten lassen und Vergleichung desselben mit einem von Ladenburg auf anderem Wege dargestellten wäre keinesfalls uninteressant geblieben. Nicht unerwähnt möchte ich noch lassen, dass aus der alkoholischen Lösung des Chloroxythymochinons nach kurzem Stehen ebenfalls einige jener hellgelben bei 120° schmelzenden Blättchen auskrystallisirten.

Ladenburg erhielt bei der Oxydation eines dem meinigen isomeren Diamidochlorcymols ein Gemenge von Chloroxythymochinon und Oxythymochinon und glaubte auch ich das nämliche Resultat erwarten zu dürfen. Um nun ein Vergleichsobjekt unter den Händen zu haben, ferner um mich zu überzeugen, ob die hiebei stattfindenden Umsetzungen glatt und ohne Bildung

harziger Nebenprodukte, wie solche bei meinen bisherigen Arbeiten stets auftraten, verlaufen würden, hielt ich es für angebracht, mir eine Quantität Oxythymochinon darzustellen.

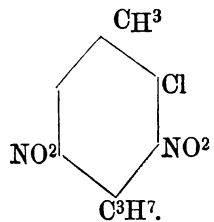
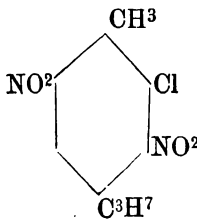
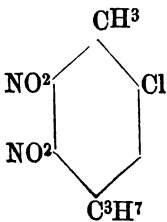
Ich verfuhr hierbei im Wesentlichen nach den von Carstanjen ¹⁾ gemachten Angaben. Als Ausgangspunkt diente das Thymol. Dasselbe wurde fein zerrieben mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Broi angerührt und die Mischung, um die Bildung der Thymolsulfosäure zu begünstigen, erwärmt. Hierauf wurde die Masse in Wasser gelöst, das unberührt gebliebene Thymol entfernt und der Flüssigkeit so lange Baryumcarbonat zugesetzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar war. Die vom gebildeten Schwerspath abfiltrirte Lösung von thymolsulfosaurem Baryum wurde vorsichtig mit Schwefelsäure zersetzt und die so erhaltene wässrige Thymolsulfosäure mit concentrirter Salpetersäure vermischt. Die Mischung trübte sich nach kurzer Zeit und schliesslich erfolgte unter schwacher Erwärmung die Abscheidung von Dinitrothymol in Form eines gelben Oeles, das nach längerem Stehen crystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde sofort mit Zinn und Salzsäure behandelt und das entstandene Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten, im Schwefelwasserstoffstrom stark eingeengten Flüssigkeit schied sich das salzsaure Diamidothymol in weissen blättrigen Massen ab. Beim Eintragen in eine concentrirte Eisenchloridlösung löste es sich mit prachtvoll violetter Farbe vollständig auf und ging bei der unter Einleiten von Wasserdämpfen nun folgenden Destillation die Umsetzung leicht von statten. Ein Auftreten von amorphen harzigen Materien habe ich bei dieser Arbeit nie beobachten können und war in Folge dessen die Ausbeute von Oxythymochinon eine sehr befriedigende zu nennen. Auch die von Carstanjen gemachten Wahrnehmungen kann ich hier bestätigen, obgleich ich nicht, wie er, mit grösseren Mengen arbeitete. Zu Anfang der Destillation giengen erst dunkelroth gefärbte Krystallflocken über, während gegen das Ende der obere Theil des Kühlrohrs dicht mit hellrothen, beinahe gelb zu nennenden Nadeln besetzt war. Eine Trennung durch Sublimation, wie dies Carstanjen ausgeführt, hielt ich im vorliegenden Fall für überflüssig, zumal

1) Journ. f. pract. Chemie Bd. XV.

der Erfolg derselben doch fraglich gewesen wäre und löste ich deshalb alles zusammen in möglichst viel Alkohol und überliess es der Krystallisation. Der zuerst auskrystallisirte Antheil zeigte einen Schmelzpunkt von 164° C., der der folgenden Krystallisationen lag je um 1 Grad niedriger. Es stimmt dies mit den Angaben Carstanjen's nicht völlig überein, denn der niedrigste von ihm beobachtete Schmelzpunkt der dunkelrothen Nadeln lag bei 165° und der von ausgelesenen helleren zwischen 190° und 210° , es hätte somit hier, wo ich ein Gemenge dieser Krystallindividuen in Händen hatte, ein zwischen 180° und 190° liegender Schmelzpunkt erwartet werden dürfen. Indess konnten diese Verschiedenheiten die Identität des Oxythymochinons nicht mehr in Frage stellen, da sich dasselbe durch seine sonstigen Eigenschaften und Reaktionen hinlänglich als solches charakterisirte.

Es erübrigt somit blos noch, auf die aus der chinonbildenden Eigenschaft der beiden Dinitro- bzw. Diamidochlorcymole zu ziehenden Schlüsse etwas näher einzugehen.

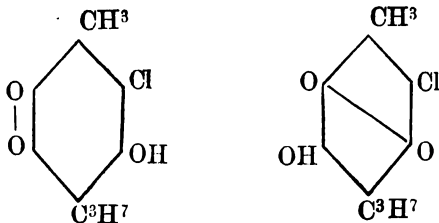
Der Theorie nach sind folgende 3 Dinitro α chlorcymole möglich:



Da nun bei der Chinonbildung die Sauerstoffatome an Stelle der beiden Nitrogruppen getreten sind und die Hydroxylgruppe das letzte im Kern befindliche Wasserstoffatom ersetzte, eine Metastellung der Sauerstoffatome aber unbedingt ausgeschlossen ist, so können mir nur die beiden ersten Dinitrochlorcymole vorgelegen haben und müsste demnach die Constitution des von mir erhaltenen Chloroxythymochinons einer der zwei nebenstehenden Formeln entsprechen.

Welche von diesen hier die richtige ist, lässt sich natürlich nicht ohne weiteres entscheiden.

Die Resistenz des festen Dinitrochlorcymols gegen Kalilauge (vergl. Laubenheimer, Berl. Ber. Bd. IX S. 1826) macht es aber wahrscheinlich, dass in ihm kein Ortho- sondern ein Para-dinitrochlorcymol vorliegt.



Ueber das sogenannte feste Nitrocymol.

In der Eingangs dieser Arbeit schon erwähnten Notiz hat E. von Gerichten¹⁾ auf das eigenthümliche Verhalten dieses von Fittica seiner Zeit dargestellten und Nitrocymol genannten Körper aufmerksam gemacht, und zugleich durch die mit angeführten Analysen bewiesen, dass demselben die Zusammensetzung eines Nitrocymols überhaupt nicht zukommt, indem wohl der Kohlenstoffgehalt auf ein solches stimmte, der Wasserstoffgehalt dagegen stets um beinahe 3 Procente zu niedrig gefunden wurde. Weiterhin wurde an der gleichen Stelle noch bemerkt, dass dasselbe eine den einfachen Nitrokörpern ganz abgehende Eigenschaft zeigt; es löst sich nämlich ebensowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in erwärmter Kalilauge vollständig auf. Aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz einer Säure reichlich Paratoluylsäure ab und aus dem Filtrat hievon lässt sich mit Aether ein Körper extrahiren, der mit Eisenchlorid eine Rothfärbung gibt, einen angenehm aromatischen Geruch und säureähnliche Eigenschaften besitzt. Zur Aufgabe stellte ich mir nun, das auffallende Verhalten dieses sogenannten Nitrocymols nochmals genauer zu controliren, hauptsächlich aber den beim Auflösen in Kalilauge neben Para-Toluylsäure als Spaltungsprodukt auftretenden Körper einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Erforderlich hiezu war in erster Linie die Darstellung einer grösseren Menge des vermeintlichen Nitrocymols und verwandte ich zu diesem Zwecke 180 Grm. reines Camphercymol. Dasselbe wurde in kleineren Portionen der 15fachen Menge erwärmter rauchender Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. allmählig zugesetzt,

1) Berl. Ber. Bd. XI S. 1091.

wobei die Mischung von selbst und unter reichlicher Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen in heftiges Kochen gerieth. Diese Wärmeentwicklung darf aber keineswegs durch Abkühlen gemässigt oder gar verhindert werden, da sonst fast ausschliesslich flüssiges Nitrocymol gebildet wird. Nach Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser erfolgte Abscheidung einer rasch fest werdenden gelben Masse, die nach vorherigem Auswaschen mit verdünnter Kalilauge durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist feine, weisse, sternförmig gruppirte und bei 124° schmelzende Nadeln lieferte. Die Ausbeute betrug ein Sechstel der angewandten Menge Cymol.

Die ganze Quantität wurde nun mit Kalilauge übergossen und erwärmt. Die Lösung erfolgte ziemlich rasch und, was sehr bemerkenswerth ist, unter Ammoniakentwicklung. Auf Zusatz von Salzsäure entstand ein weisser voluminöser Niederschlag, der, wie v. Gerichten hinlänglich bewiesen, lediglich aus Paratoluylsäure bestand. Das gelblich gefärbte Filtrat hievon wurde nun mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und der Aether im Wasserbade abdestillirt; es hinterblieb eine gelb gefärbte krümelige Masse von angenehmem, dem der Blüthen von *Spiraea ulmaria* sehr ähnlichen Geruch; die Menge desselben betrug übrigens kaum einen Gramm. Um den Körper zu reinigen, kochte ich ihn mit viel Wasser und filtrirte von etwas ungelöst gebliebenem Harz siedend heiss ab. Aus dem Filtrate schieden sich sofort weissgelbe Flocken ab, die getrocknet ein krystallinisches Pulver vorstellten. Die Mutterlauge dampfte ich behufs weiterer Gewinnung ein, bemerkte aber, dass sich auffallender Weise aus derselben kein fester Körper, sondern ein braunes Oel ausschied, das beim Erkalten eine zähe fadenziehende Masse bildete. Das auf die eben beschriebene Weise erhaltene krystallinische Pulver besass noch kein reines Aussehen und suchte ich dasselbe durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen, machte hiebei aber die Wahrnehmung, dass es mit Wasserdämpfen flüchtig war.

Da die nach diesem Reinigungsversuch übrig gebliebene Quantität blos noch etwa 2 Decigramm betrug und eine hiemit ausgeführte Elementaranalyse Zahlen (70,1 % C und 7,1 % H) lieferte, aus denen sich vorerst keine Formel berechnen liess, so hielt ich es für's gerathenste, eine neue Menge dieses Spaltungsproduktes darzustellen und nitrirte ich zu diesem Behufe 280 Grm.

Cymol. Beim Auflösen des hieraus gewonnenen Nitrokörpers (circa 45 Grm.) beobachtete ich wieder eine nicht unbedeutende Ammoniakentwicklung. Da der aus dem Filtrate der Toluylsäure durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Körper sich wegen seiner Flüchtigkeit nicht ohne Verlust aus heissem Wasser umkrystallisiren liess, glaubte ich diesmal erfolgreicher zu verfahren, indem ich ihn einer Destillation mit Wasserdämpfen unterwarf. Dieser Versuch war, wenn auch nicht vollständig, so doch theilweise von Erfolg gekrönt. Das Destillat reagirte sauer, zeigte den charakteristischen Blumengeruch, färbte sich aber nicht mit Eisenchlorid. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren erhielt ich etwa 3—4 Decigramm der Säure in pulveriger Form. Dieselbe liess selbst unter dem Microscop keine deutlichen Krystallformen erkennen. Ich brachte nun eine Probe zwischen zwei Uhrschaalen und erhitzte gelinde, in kurzer Zeit war die ganze Menge, fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in langen, weichen, weissgelben Nadeln sublimirt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 163° C. In kaltem Wasser waren sie schwer löslich, leichter in heissem und in Alcohol und Aether. Bei der qualitativen Prüfung erwiesen sie sich als stickstoffhaltig. Mit salpetersaurem Silber gab die Lösung einen weissen, in der Siedehitze löslichen Niederschlag. Auf einem Filter gesammelt schwärzte er sich rasch und beim Erwärmen verpuffte er. Aus dem nach eintägiger Destillation verbliebenen, geruchlosen Rückstand hatten sich beim Erkalten gelbe Flocken abgeschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gesammelt und getrocknet wurden. Bei der behufs ihrer vollständigen Reinigung vorgenommenen Sublimation trat plötzlich der charakteristische Blumengeruch wieder auf und zeigte sich, dass das Sublimat sowohl in Krystallform, Schmelzpunkt, als auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem mit Wasserdämpfen übergegangenen Körper völlig identisch war. Aus der Mutterlauge, die allein noch mit Eisenchlorid eine Rothfärbung gab, erhielt ich beim Eindampfen nichts als die schon oben erwähnte zähe fadenziehende Masse und diese lieferte weder bei gelindem noch stärkerem Erhitzen einen durch äussere Merkmale charakterisirten Körper.

Die Analysen, sowohl der mit Wasserdämpfen übergegangenen, als auch aus dem Destillationsrückstände erhaltenen Säure, führten zu folgendem Ergebniss:

- I. 0,166 Substanz gaben 0,094 H²O und 0,418 CO²
Gefunden: C = 68,6 %, H = 6,2 %.
- II. 0,147 Substanz gaben 0,082 H²O und 0,371 CO²
C = 68,8 %, H = 6,1 %.
- III. 0,139 Substanz gaben 0,079 H²O und 0,352 CO²
C = 68,6 %, H = 6,3 %.

Die mir noch übrig gebliebene Menge war zu gering, um mit derselben eine volumetrische Stickstoffbestimmung vornehmen zu können und führte ich dieselbe deshalb in das Baryumsalz über.

0,231 bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,125 BaSO⁴.

Gefunden: 32 % Baryum.

Aus diesen Zahlen eine einem Cymolderivat entsprechende Formel abzuleiten ist demnach für diesen Körper momentan unzulässig. Die leichte Bildung der Toluylsäure beweist, dass die stickstoffhaltigen Reste in die Propylgruppe, jedenfalls unter theilweiser Spaltung derselben eingetreten sind.

Weitere Anhaltspunkte über die Constitution des vermeintlichen Nitrocymols wird wohl bald Herr August Reuter in Rostock liefern können, der gegenwärtig mit dem Studium der Oxydationsproducte desselben beschäftigt ist.

Damit schliesse ich diese Arbeit, die vollständige Lösung der Frage nach der relativen Stellung der in das α -Chlorcymol allmählig eintretenden Nitrogruppen einer späteren Zeit überlassend.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1878-1880

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Luz Reinhold

Artikel/Article: [Ueber Nitro- und Amidoderivate des "Chlorcymols". 5-30](#)