

gischen Institutes hiesiger Universität mit der grössten Bereitwilligkeit zu Gebote gestellt hat.

Bei den Arbeiten an den Quellen hat mich Hr. J. Wambergis eifrigst unterstützen wollen.

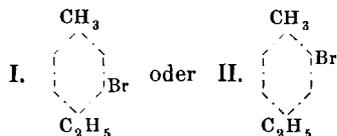
Athen, 17. Januar 1878.

46. H. N. Morse u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation des Aethyltoluols und ähnlicher Substitutionsprodukte.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir im Allgemeinen wissen, dass alle Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern sich gegen eintretende Gruppen oder Atome ähnlich verhalten, wissen wir nicht ob man zwischen dem Einfluss von einem Reste und dem eines anderen Agens einen Unterschied erkennen kann. Es existiren allerdings in der Literatur Angaben über Versuche, welche in naher Beziehung mit dieser Frage stehen, aber der Zusammenhang ist nicht angedeutet und der Schluss daher berechtigt, dass er nicht erkannt worden ist. Wir haben also nach einer vor Kurzem veröffentlichten Anzeige¹⁾ das Studium der angelegten Frage unternommen.

Wir haben zuerst eine Verbindung gewählt, in der die Gruppen CH_3 und C_2H_5 beide vorhanden sind, und zwar diejenige Verbindung, welche der Parareihe angehört, das Paraäthyltoluol. Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von substituierenden Körpern auf das entsprechende Paramethyltoluol nur ein Monosubstitutionsprodukt gebildet wird, und diese durch Versuche ziemlich sicher festgestellte Thatsache wird dadurch erklärt, dass man annimmt, die Verbindung habe eine symmetrische Structur. In der zur Untersuchung gewählten Verbindung aber haben wir ganz andere Verhältnisse, und durch Einwirkung von substituierenden Körpern könnten wir drei verschiedene Resultate bekommen. Nehmen wir an, dass Brom auf die Verbindung wirkt; das erhaltene Produkt könnte entweder die Structur



besitzen. Sollte die Gruppe CH_3 stärker abstossend auf das Brom wirken als die Gruppe C_2H_5 , so sollten wir augenscheinlich ein Produkt von der Formel I erwarten; während umgekehrt, wenn C_2H_5 stärker abstossend auf das Brom als CH_3 wirkt, sollten wir ein Pro-

¹⁾ Diese Berichte X, 1200.

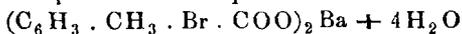
dukt von der Formel II erwarten. Es wäre aber noch der dritte Fall zu beachten, dass nämlich beide Gruppen CH_3 und C_2H_5 gleich stark auf das Brom wirken. In diesem Falle müssten wir die zwei genannten Produkte gleichzeitig erhalten.

Unsere Versuche liefern nun den Beweis, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Paraäthyltoluol die Structur besitzt, welche durch die zweite der oben angegebenen Formeln ausgedrückt wird.

Das Aethyltoluol wurde nach der üblichen Methode durch Behandlung eines Gemisches von Jodäthyl und Parabromtoluol mit Natrium in wasserfreiem Aether dargestellt. Die Ausbeute war klein, trotzdem wir die grösste Sorgfalt auf die Reindarstellung der angewandten Materialien verwendet haben. Das Aethyltoluol wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Brom in einem kleinen Kolben, der durch Eiswasser abgekühlt war, behandelt. Nach Beendigung der Reaction wurde das Produkt zur Abtreibung der Bromwasserstoffsäure und des überschüssigen Broms erhitzt und dann destillirt.

Das auf diese Weise erhaltene Bromsubstitutionsprodukt wurde nun mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch (Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser) behandelt. Es wurde während vierundzwanzig Stunden gelinde erwärmt. Das Bromprodukt war dann verschwunden, während das Oxydationsprodukt in der Form unregelmässiger Klumpen auf dem Boden des Kolbens gesammelt war. Diese Klumpen wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde nach dem Filtriren mit Salzsäure behandelt, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand.

Die Säure wurde durch Kochen mit Bariumcarbonat in das Bariumsalz verwandelt. Das Salz besass alle Eigenschaften des Bariumsalzes der Bromparatoluylsäure wie es von Jannasch und Dieckmann¹⁾ beschrieben wird. Die Analysen gaben 11.10 pCt. und 11.57 pCt. Wasser und 21.10 pCt. und 21.10 pCt. Ba. Die Formel



verlangt 11.30 pCt. H_2O und 21.50 pCt. Ba.

Das Calciumsalz wurde auch dargestellt und zeigte vollständige Uebereinstimmung mit dem von Jannasch und Dieckmann²⁾ beschriebenen Salze. Die Analyse gab 10.37 pCt. H_2O und 7.55 pCt. Ca. Die Formel $(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{COO})_2 \text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 10.67 pCt. H_2O und 7.66 pCt. Ca.

Ferner zeigte die freie Säure alle Eigenschaften, welche von früheren Beobachtern der reinen Bromparatoluylsäure zugeschrieben werden. Sie schmolz bei $203 - 204^\circ$. Sie wurde während einiger

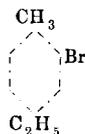
¹⁾ Annalen der Chemie 171, 84.

²⁾ Ebendasselbst.

Stunden mit Natriumamalgam behandelt. Dadurch wurde sie vollständig entbromt und das Produkt besass alle Eigenschaften der Paratoluylsäure.

Es lässt sich also nicht bezweifeln, dass das Bromprodukt, welches durch Einwirkung von Brom auf Aethyltoluol gebildet wird, durch Oxydation mit Chromsäure Bromparatoluylsäure liefert. Die Mutterlaugen von den ersten Krystallisationen des Bariumsalzes wurden sorgfältig untersucht, aber von einem zweiten Salze war nichts zu finden. Die Oxydationsgemische wurden auch untersucht und es wurde nur eine ganz geringe Spur einer Säure beobachtet, welche von Bromparatoluylsäure die kleinste Verschiedenheit zeigte. Diese Säure schmolz zwischen 195—200° und es scheint wahrscheinlich zu sein, dass sie nur unreine Bromparatoluylsäure ist.

Die Erklärung der beschriebenen Umwandlungen halten wir für eine einfache Sache. Die Untersuchungen über die Oxydation der Sulfosäuren des Mesitylens und des Xylols, welche in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, und die früheren Untersuchungen des Einen von uns über die Oxydation der Sulfosäuren des Toluols haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass, wenn eine substituierende Gruppe in der Orthostelle gegen einen Kohlenwasserstoffrest in einem Benzolkern vorhanden ist, der Kohlenwasserstoffrest dadurch vor der oxydirenden Einwirkung der Chromsäuremischung geschützt wird. Ist aber ein zweiter Kohlenwasserstoffrest in einer anderen Stelle vorhanden, so wird dieser in Carboxyl verwandelt. Ist dieser Schluss richtig, so haben wir als Ausdruck der Structur eines Bromäthyltoluols, welches durch Oxydation Bromparatoluylsäure liefert, die Formel



In einer solchen Verbindung würde das Bromatom die CH_3 -Gruppe schützen, während die C_2H_5 -Gruppe in COOH übergehen würde. Diese Methode des Beweises ist neu, aber wir halten sie für berechtigt und für ebenso zuverlässig wie die meisten unserer Methoden.

Durch diesen Versuch sind wir ferner scheinbar berechtigt eine weitere Annahme zu machen, nämlich die, dass die Gruppe C_2H_5 stärker auf das Bromatom wirkt als die Gruppe CH_3 . Denn wenn beide Gruppen wirklich abstossend auf das Bromatom wirken und die Metastellung wirklich relativ weiter entfernt als die Orthostellung ist, müsste das Produkt die angenommene Structur haben, wenn C_2H_5 stärker als CH_3 wirkt. Es wird aber kaum Jemand wagen die beiden für diesen Beweis nöthigen Postulate anzunehmen.

Gegen unseren Beweis für die Structur der Bromparatoluylsäure und des Bromäthyltoluols könnte folgender Einwand gemacht werden. Vorausgesetzt, dass der Schluss in Betreff des schützenden Einflusses des in der Orthostelle sich befindenden Bromatoms richtig ist, so würde es doch möglich sein die Bromparatoluylsäure durch Oxydation einer Verbindung von der Structur



zu erhalten. Denn die Gruppe CH_3 könnte in COOH und die Gruppe C_2H_5 durch die zersetzende Wirkung des Oxydationsgemisches in CH_3 verwandelt werden. Dieses scheint nicht wahrscheinlich; aber durch Oxydation des Bromparadiäthylbenzols können wir leicht Aufschluss über diesen Punkt erreichen. Je nachdem die Gruppe C_2H_5 durch den Einfluss des Chromsäuregemisches in der angedeuteten Weise gespalten wird oder nicht, muss das Produkt der Oxydation des Bromparadiäthylbenzols entweder Bromparaäthylbenzoësäure oder Bromparatoluylsäure sein. Wir beabsichtigen diesen Versuch gleich auszuführen und werden so bald als möglich über die erhaltenen Resultate berichten.

Unter Versuchen, welche von anderen Chemikern ausgeführt worden und welche in naher Beziehung mit unserem Versuch stehen, mögen diejenigen Erwähnung finden, welche ergeben haben, dass durch Oxydation der Monosubstitutionsprodukte des Cymols Derivate der Paratoluylsäure gebildet werden. Landolph hat gezeigt¹⁾, dass Monobromcymol Bromparatoluylsäure liefert. Fittica²⁾ hat denselben Versuch mit demselben Resultat ausgeführt. Fittica³⁾ hat auch gezeigt, dass durch Behandlung von Cymol mit concentrirter Salpetersäure Nitroparatoluylsäure erhalten wird, welche mit der Säure aus Paratoluylsäure und mit der durch Oxydation des Paranitroxylols erhaltenen identisch ist. Es muss aber erwähnt werden, dass Landolph und Fittica zwei Mononitroderivate des Cymols erhielten und nach Fittica liefern die zwei Derivate durch Oxydation verschiedene Nitrosäuren. Wir werden im Laufe dieser Untersuchung die zwei Nitrosäuren darzustellen versuchen.

Ferner ist es Flesch⁴⁾ gelungen das Thiocymol durch Oxydation in Sulfoparatoluylsäure zu verwandeln. Bechler⁵⁾ hat auch mittelst derselben Reaction eine Sulfotoluylsäure erhalten; während Fittica⁶⁾

1) Diese Berichte V, 267.

2) Annalen der Chemie 172, 303.

3) Ebendasselbst.

4) Diese Berichte VI, 481.

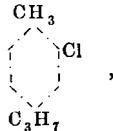
5) Journal für praktische Chemie 116, 167.

6) Annalen der Chemie 172, 328.

behauptet, dass die Sulfotoluylsäure, welche durch Oxydation des Thiothymocymols mittelst Salpetersäure gebildet wird, mit der von Flesch und von Bechler beschriebenen Säure nicht identisch ist.

Gänzlich neulich hat v. Gerichten¹⁾ einige Versuche beschrieben, welche ohne weiteres nicht leicht verständlich sind. Er behandelte Cymol mit Chlor und erhielt ein Monochlorsubstitutionsprodukt, welches durch Oxydation nur eine Chlortoluylsäure lieferte. — Diese Säure schmolz bei 194°. Schon früher aber hatten Kekulé und A. Fleischer²⁾ durch Oxydation eines Chlorcymols (aus Carvacrol durch Einwirkung von PCl_5) eine Chlortoluylsäure erhalten, welche den Schmelzpunkt 184—186° zeigte. Danach sind diese zwei Säuren isomerisch. Aber v. Gerichten erwähnt einer dritten Chlortoluylsäure welche aus Thymol mittelst derselben Reactionen erhalten wurde, die Kekulé und Fleischer gebrauchten, um ihre Säure aus Carvacrol darzustellen. Diese dritte Säure schmilzt bei 120—121°.

Wenn die Angaben von v. Gerichten und von Kekulé und Fleischer alle richtig sind, so haben wir es hier offenbar mit drei isomeren Chlorparatoluylsäuren zu thun. Die Formeln der drei Säuren lassen sich nicht leicht ableiten. Das Chlorcymol aus Carvacrol hat die Structur



die isomere Verbindung aus Thymol ist



Wenn unsere Vorstellungen über das Verhalten solcher Verbindungen bei der Oxydation mittelst Chromsäure richtig sind, so sollte das Chlorcymol aus Carvacrol eine Chlorparatoluylsäure liefern, während das andere Chlorcymol eine Chlorparapropylbenzoësäure liefern sollte. Oder aber es könnte im letzteren Falle die Propylgruppe zerstört und in Methyl verwandelt werden. Das Produkt wäre dann dieselbe Chlorparatoluylsäure, welche aus dem ersten Chlorcymol entsteht.

Für unsere Untersuchung ist es von der grössten Wichtigkeit, ganz sicher zu entscheiden ob die Säure, welche v. Gerichten direct aus Cymol erhielt, wirklich verschieden von der Säure aus Carvacrol ist. Unsere Betrachtungsmethode führt uns auf dieselbe Formel für beide Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1249.

²⁾ Ebendas. VI, 1090.

In Betreff der Säure vom Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$ wagen wir nicht eine Meinung auszusprechen. Analysen der Säure und ihres Salzes werden nicht erwähnt. Ist es möglich, dass sie nicht eine Chlorparatoluylsäure sei? Wir warten mit Interesse auf weitere Mittheilungen über diese Reihe merkwürdiger Thatsachen.

47. Malvern W. Iles u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren.

II. Mittheilung.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ haben wir die Trennung der Sulfamide besprochen, welche mittelst der bekannten Reaction aus gewöhnlichem Steinkohlentheerxylool entstehen. Zwei krystallinische Verbindungen wurden erwähnt, wovon die eine in unreinem Zustande bei 132° schmolz, während die zweite bei 110° schmolz. Wir haben seitdem diese beiden Verbindungen in reinem Zustande erhalten und können im Allgemeinen die späteren Angaben von Jacobsen²⁾ bestätigen. Das erste Amid schmilzt nach unseren Beobachtungen bei $137.5-138^{\circ}$; für das zweite Amid haben wir niemals einen niedrigeren Schmelzpunkt als 100° beobachtet, während Jacobsen³⁾ $95-96^{\circ}$ als den richtigen Schmelzpunkt für diese Verbindung angiebt. In unserer ersten Mittheilung wurde ferner die Bildung eines dritten Amids erwähnt. Es wurde als eine in warzigen Massen sich absetzende Verbindung, vom Schmelzpunkt 143° , beschrieben. Wir haben diesen Körper nicht rein erhalten, haben aber den Beweis geliefert, dass er sich vom Paraxylool ableitet. Der Körper, den wir als ein mögliches viertes Amid betrachteten, erwies sich als das erste Amid (Schmelzpunkt $137.5-138^{\circ}$). Die drei erwähnten Verbindungen waren die einzigen, die wir als Produkte der Reactionen finden konnten. Wir haben mit grossen Quantitäten gearbeitet und die grösste Sorgfalt darauf verwendet, alle Produkte, die vorhanden waren, zu isoliren. Wir haben aber, wie gesagt, durchaus nicht mehr als die drei Amide finden können.

In einer vor Kurzem veröffentlichten Notiz⁴⁾, wird die Bildung einer Säure verschieden von der Sulfaminmetatoluylsäure kurz besprochen. Wir haben jetzt eine grössere Menge dieser Säure durch Oxydation des dritten Amids erhalten. 7.5 Gr. Amid wurden mit

¹⁾ Diese Berichte X, 1042.

²⁾ Ebend. X, 1015.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1200.