

die Lage den Ausgangskörper darzustellen. Ich hatte dabei Gelegenheit Beobachtungen zu machen, die ein genaueres Studium der bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher stattfindenden Reaction wünschenswerth erscheinen liessen. In der Absicht, die Resultate der von mir mit Campherchlorid ausgeführten Versuche eingehender zu besprechen, sei hier nur folgendes kurz angeführt. Wird die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher bei Beginn und während des Verlaufes der Reaction unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung geleitet, indem man fein zerkleinerten Campher in kleinen Partien in das Phosphorchlorid unter Abkühlung einträgt, so entsteht ein nahezu reines Campherbichlorid. Dasselbe ist durch seinen gegen  $150-155^{\circ}$  gelegenen Schmelzpunkt (genaue Angabe vorbehalten) von dem durch Pfaundler beschriebenen, nach dessen Angabe bei  $70^{\circ}$  schmelzenden Campherbichlorid wesentlich verschieden und wäre diesem wohl als isomere Verbindung gegenüberzustellen.

Ich bin damit beschäftigt zur Vergleichung der Bichloride die nach Pfaundler's Angaben erhaltenen Verbindungen zu studiren und werde auch durch Anlagerung von Salzsäure zu dem von ihm beschriebenen Camphermonochlorid ein entsprechendes Bichlorid darzustellen suchen.

Ich will noch erwähnen, dass das höher schmelzende Bichlorid unter geeigneten Bedingungen an Wasser Salzsäure in reichlicher Menge abgibt und ist die genauere Ausführung dieser Reaction im Gange.

Wien, 14. Februar, Laboratorium des Prof. Lieben.

### 86. E. v. Gerichten: Ueber das Chlorcymol aus Thymol und damit in naher Beziehung stehende Körper.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. ang. Chemie d. Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer ersten Publication über Halogenderivate des Cymols<sup>1)</sup> erwähnte ich nebenbei eine Chlortoluylsäure aus Chlorcymol aus Thymol (durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  erhalten), indem ich mir die weitere Untersuchung derselben und ihrer Salze ausdrücklich vorbehielt. Sie wurde überhaupt nur genannt, um die Isomerie der beiden Chlorcymole, des direct aus Cymol erhalten und des aus Thymol, des Weiteren zu begründen, zu zeigen, dass beide Chlorcymole verschiedene Oxydationsprodukte liefern. Diese Säure wurde seither in grösserer Menge dargestellt und studirt, und es zeigte sich, dass sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1249.

keine Chlortoluylsäure, sondern eine ihrer empirischen Formel nach zwischen Chlorotoluylsäure und Chlorcymol stehende Säure ist.

Behandelt man Chloreymol aus Thymol, Sdp. 208—210° C., in mit Rückflusskühler versehener Retorte mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.24, so scheiden sich erst nach 8—14tägigem Kochen aus der erkalteten Flüssigkeit schöne Nadeln der für Chlortoluylsäure gehaltene Säure ab. Das isomere Chlorcymol, in gleicher Weise mit Salpetersäure von derselben Concentration behandelt, liefert schon nach 4—6stündigem Kochen beim Erkalten der Flüssigkeit einen dicken Krystallnadelbrei der Chlortoluylsäure (Schmp. 194—196°). Dabei ist die Ausbeute jener Säure aus Chlorcymol aus Thymol ziemlich schlecht. Die Säure wurde abfiltrirt, in verdünnter Kalilauge gelöst, durch ein vorher befeuchtetes Filter zur Entfernung anhaftenden, noch unoxydirten Oeles filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und nun ihr Bariumsalz dargestellt. Letzteres krystallisirt aus wenig concentrirter Lösung in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen in grossen Drusen zusammengewachsen. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate: H<sub>2</sub>O = 8.60, 8.83, 8.41, 9.11, 9.20 pCt. (bei 120—130° getrocknet; bei 160° war kein weiterer Gewichtsverlust bemerkbar); Ba = 25.86, 26.05, 25.74, 25.80 pCt. (auf wasserfreies Salz bezogen), chlortoluyls. Ba verlangt 28.78 pCt. Ba; ein etwa in der Art constituirtes Bariumsalz (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>.Cl.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>Ba oder (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.COO.Cl.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ba verlangt 25.80 pCt. Ba.

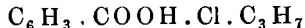
Aus dem Bariumsalze wurde nun die Säure isolirt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, langen Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher liegt, als der früher angegebene von 120—121°. Er wurde nach vielen Bestimmungen zu 122—123° gefunden. Ihre Analyse ergab: C = 59.9 pCt., H = 5.4 pCt., Cl = 17.9 pCt., verlangt wird für eine Säure

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>.Cl.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH oder C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.COOH.Cl.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>  
C = 60.4 pCt., H = 5.5 pCt., Cl = 17.8 pCt., für Chlortoluylsäure  
wird verlangt C = 56.30 pCt., H = 4.09 pCt., Cl = 20.82 pCt.

Die Säure ist demnach unzweifelhaft eine p-Methyl-o-chlorhydrozimmssäure



oder eine gechlorte nähere Isomere der Cuminsäure



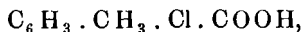
(im letzteren Falle natürlich angenommen, dass das Propyl in der Cuminsäure Isopropyl, im Thymol Normalpropyl ist). Dem Bariumsalze der Säure kommt die Formel: (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3H<sub>2</sub>O zu; (verl. 9.18 pCt. H<sub>2</sub>O gef. cf. oben).

Die Oxydationsvorgänge bei den beiden isomeren Chlorcymolen gestalten sich also in folgender Art. Das aus Cymol direct durch Chlorirung zu erhaltende Chloreymol, in welchem das Chlor zum Methyl

in Orthostellung tritt, wie ich in einer bei Gelegenheit der Münchener Naturforscher-Versammlung vorgelegten Arbeit<sup>1)</sup> bewiesen habe, liefert bei der Oxydation eine Chlortoluylsäure vom Schmp. 194—196° (corrigirt 199—201° C.), d. h. die Propylgruppe, die in entfernterer Beziehung steht zu Chlor als die Methylgruppe, wird vollständig carboxylirt. Fast umgekehrt ist es bei dem isomeren Chlorcymol aus Thymol. Hier steht das Chloratom in näherer Beziehung zur Propylgruppe als zum Methyl und es wird die Propylgruppe gar nicht und die Methylgruppe völlig carboxylirt oder die Methylgruppe nicht und die Propylgruppe nur theilweise. Wir stünden also folgenden Fällen gegenüber:



gibt bei der Oxydation

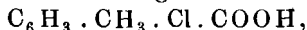


dagegen



gibt bei der Oxydation

$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , welche von letzten beiden Säuren vorliegt, vermag ich augenblicklich nicht zu entscheiden. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam werde ich entweder eine Cuminsäure mit Normalpropyl oder eine p-Methylhydrozimmssäure erhalten, bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat entweder die zweite mögliche Chlortoluylsäure



dann wäre die Constitution der Säure als Methylchlorhydrozimmssäure bewiesen, oder, was für die Beweisführung ziemlich irrelevant wäre, die Säuren

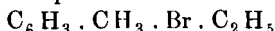
$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{COOH}$ . Zunächst soll durch Einwirkung von  $\text{PBr}_5$  auf Thymol die analoge gebromte Säure dargestellt und dann mit Zuhilfenahme genannter Reactionen die Constitution der Säure weiter klar gelegt werden.

Vor einigen Tagen erhielt ich durch No. 2 dieser Berichte eine Arbeit von H. N. Morse und Ira Remsen, in welcher dieselben gleiche Verhältnisse, wie die oben besprochenen, beim p-Methyläthylbenzol besprechen. Sie behandelten p-Aethyltoluol mit Brom und erhielten aus dem Monobromderivat die Bromparatoluylsäure vom Schmp. 204°. Zur Erklärung dieser Thatsache bedienen sie sich eines, meines Wissens von Ira Remsen zuerst ausgesprochenen Satzes<sup>2)</sup>, dass, wenn eine substituirte Gruppe in Orthostellung gegen

<sup>1)</sup> Amtl. Ber. d. 50. Vers. etc., S. 140.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1200.

einen Kohlenwasserstoffrest in einem Benzolkern vorhanden ist, letzterer dadurch vor der Einwirkung oxydirender Agentien geschützt wird. „Ist aber ein zweiter Kohlenwasserstoffrest an einer anderen Stelle vorhanden, so wird dieser in Carboxyl verwandelt.“ Daraus glauben sie vorerst den Schluss ziehen dürfen, dass im Bromparaäthyltholuol das Brom in Orthostellung steht zu Methyl, ebenso in der daraus erhaltenen Bromtoluylsäure. Mir scheint dieser Schluss nicht ganz gerechtfertigt, denn Ira Remsen wird mir gerne zugeben, dass jener von ihm zuerst ausgesprochene Satz, auf den sich die Beweisführung gründet, vorerst doch nur eine Hypothese, wenn auch eine durch andere Versuche sehr wahrscheinlich gemachte, aber keine experimentell genügend fundirte Thatsache ist und ich glaube nicht, dass es in der Chemie statthaft sein kann, einen Beweis anders als auf experimenteller Basis zu führen. Wenn ich Hrn. Ira Remsen am Schlusse seiner vorletzten in diesen Berichten veröffentlichten Arbeit recht verstanden habe, so wollte er doch zuerst den Beweis dafür liefern, dass ein Körper

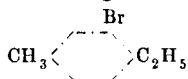


mit Br in Orthostellung zu Aethyl (Aethyl und Methyl in Parastellung) eine Säure



und derselbe Körper mit Br in Orthostellung zu Methyl eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{COOH}$  geben müsse.

Ich habe zuerst die Darstellung eines Bromäthyltoluols



und Oxydation des letzteren zu

$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  erwartet. Das wäre für die Richtigstellung obigen Gedankens von durchschlagender Bedeutung gewesen. Denn dass im Bromparaäthyltoluol die Aethylgruppe deshalb bei Einwirkung oxydirender Agentien carboxylirt wird, weil das Bromatom seinen beschützenden Einfluss mehr auf das Methyl als auf das Aethyl ausübt, kann nur durch den umgekehrten Fall meiner Ansicht nach streng bewiesen werden; denn im p-Aethyltoluol, wie im Cymol, wird ja auch der kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffrest zuerst carboxylirt, ohne dass irgend ein negatives Atom das Methyl vor gleichzeitiger Oxydation bewahrt. Meine Beweisführung für obigen Satz von Ira Remsen über den schützenden Einfluss negativer Atome auf Kohlenwasserstoffreste, die sich übrigens rein zufällig neben dem Hauptzwecke meiner Arbeit, welche wesentlich das Studium der Halogensubstitution im Kern und Seitenkette der Cymole betrifft, ergeben hat, scheint mir wenigsten für die Chlor- und Bromcymole haltbar zu sein.

Zunächst wurde dargethan, dass Chlor sowohl als Brom bei Eintritt in den Cymolkern in dieselbe Beziehung träten zu Methyl und zu Propyl; dieses geschah durch Ueberführung des durch directe Chlorirung resp. Bromirung des Cymols erhaltenen Chlor- und Bromcymol in Chlor- und Bromparatoluylsäure. Letztere gaben beim Schmelzen mit Aetzkali eine und dieselbe Oxytoluylsäure<sup>1)</sup>. Diese Oxytoluylsäure wurde aber schon früher dargestellt von Flesch und zwar aus einer Sulfotoluylsäure, deren Sulfosäuregruppe in derselben Stellung zum Methyl steht, wie die Hydroxylgruppe im Carvacrol. Da nun im Carvacrol wohl unzweifelhaft (selbst Verschiedenheit der Propylgruppen im Carvacrol und Thymol zugegeben) die Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Methyl steht, so wurde daraus geschlossen, dass auch in obiger Oxytoluylsäure und in der oben genannten Chlor- und Bromparatoluylsäure ebenso das Br und das Cl in Orthostellung zu Methyl stehe. Das wäre der erste Theil des Beweises. Der zweite ist der, dass, wenn Cl in Orthostellung steht zu Propyl, letzteres vor oxydirenden Einflüssen ganz oder theilweise geschützt ist und das wurde oben am Chlorcymol aus Thymol experimentell durchgeführt. Die Darstellung zweier Chlorcymole allein konnte natürlich nicht genügen, um für das eine Chlor die Ortho- und für das andere Chlor die Metastellung zu Methyl anzunehmen, da die Isomerie derselben sehr leicht durch Verschiedenheit der Propylreste bedingt sein konnte. Für das Cymol wird allerdings meist Normalpropyl angenommen nach der Fittica'schen Synthese desselben, aber eine Bestätigung letzterer wäre unter allen Umständen von grösster Wichtigkeit, da durchaus nicht alle für Isopropyl sprechenden Thatsachen aus dem Wege geräumt sind, so die interessante, jüngst von G. Gustavson<sup>2)</sup> mitgetheilte, dass Cymol bei Einwirkung von Br bei Gegenwart von  $Al_2Br_6$  glatt gespalten wird in Pentabromtoluol und Isopropylbromür, ferner die Angabe von Nencki und Ziegler über das Verhalten des Cymols im Organismus, die Bildung von Cuminsäure aus Cymol<sup>3)</sup>. Entscheidend für

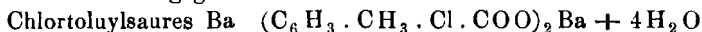
<sup>1)</sup> Diese Oxytoluylsäure färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Meine frühere diesbezügliche Angabe wäre demnach zu berichtigen; sie wurde veranlasst durch eine Verunreinigung der Säure mit Oxyterephthalsäure. Die Darstellung dieser Oxytoluylsäure, die wohl Malvern W. Hles und Ira Remsen auch aus Sulfaminparatoluylsäure erhalten werden, gelingt am besten auf folgende Art. Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Schmelze mit Aether, die wässrige Lösung des Verdunstungsrückstandes fast neutralisiren mit  $NH_4OH$ , in der Wärme versetzen mit  $(\bar{A})_2Pb$ , filtriren, Filtrat etwas concentriren, beim Erkalten bilden sich schöne Drusen des prachtvollen Bleisalzes der Oxysäure. Letzteres wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Ich bin soeben in Gemeinschaft mit einem Bekannten mit dem Studium der weiteren Derivate dieser Oxysäure beschäftigt und behalte mir Mittheilungen darüber vor.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X. 1101.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst X, 1274.

diese Frage wird vielleicht die Arbeit von R. Meyer <sup>1)</sup> über das Cymol aus Cuminol sein.

Dagegen weist H. N. Morse und Ira Remsen mit Recht darauf hin und ich gebe das gerne zu, dass, wenn im Carvacrol OH zu CH<sub>3</sub> in Orthostellung steht, Kekulé und A. Fleischer aus ihrem Chlorcymol aus Carvacrol dieselbe Chlortoluylsäure hätten erhalten müssen, die ich direct aus Cymol bekam. Die Chlortoluylsäure aus Carvacrol soll nach Kekule und A. Fleischer den Schmp. 184 bis 186° C. haben, die von mir dargestellte zeigt den Schmp. 194 bis 196° C. Gerade im Hinblick auf jene Chlortoluylsäure aus Carvacrol wurde der Schmelzpunkt meiner Chlortoluylsäure sehr oft und sehr sorgfältig bestimmt, aber immer, wie angegeben, gefunden. Ich zweifle kaum daran, dass jene Schmelzpunktsangabe von Kekulé und A. Fleischer, die überhaupt diese Chlortoluylsäure nur ganz kurz nebenbei erwähnen, durch einen Druckfehler zu erklären ist. Zur allenfalsigen Identificirung meiner Chlortoluylsäure direct aus Cymol mit der aus Carvacrol, zu welcher mir das Material völlig abgeht, von anderer Seite mögen in Folgendem die analytischen Resultate des Bariumsalses gegeben sein:



	Gefunden.		Verlangt.
H <sub>2</sub> O	12.62	12.3 pCt.	13.13 pCt.
Ba	28.83	28.89 -	28.78 -

Zunächst aber stimmen meine Ansichten über die Constitution der Bromparatoluylsäure Schmp. 204° und Carvacrol und Chlortoluylsäure aus Cymol mit denen von H. Morse und Ira Remsen wohl völlig überein und der schöne Gedanke des letzteren über den Einfluss negativer Atome auf die Oxydirbarkeit von Kohlenwasserstoffesten im Benzolkern findet seine weitere Erläuterung durch die Oxydationsverhältnisse des Chlorcymols aus Thymol. Im Uebrigen ist derselbe ein einzelner Fall jenes allgemeinen Satzes, den Wislicenus auf der letzten Münchener Naturforscher-Versammlung ausgesprochen hat, des Satzes, „dass alle ein Molekül bildenden Atome, auch wenn sie nicht direct mit einander verbunden sind, noch chemische Anziehung auf einander ausüben“.

Erlangen, den 18. Februar 1878.

<sup>1)</sup> Anh. f. exp. Pathol. u. Pharm. 1873, 65. Diesen Versuch von Nencki und Ziegler habe ich in Gemeinschaft mit einigen Bekannten im letzten Herbst wiederholt und kann die Resultate genannter Forscher völlig bestätigen. Angewandt wurde reines Camphercymol vom Sdp. 173—175° C. Die erhaltene Cuminsäure schmolz genau bei 114°. Bei Anwendung desselben Thermometers schmolz reine Cuminsäure ebenfalls genau bei 114°. Auch die Bariumsalses beider Säuren stimmen überein. Toluylsäure konnte nicht aufgefunden werden.