

### 136. L. Barth: Ueber einige Thymolderivate.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Hinblick auf ähnliche Arbeiten, die in anderen Laboratorien im Gange sind, erlaube ich mir kurz aus einer demnächst zu publicirenden ausführlicheren Untersuchung mitzutheilen, dass aus Thymol durch schmelzendes Kali vier Säuren gebildet werden. Zwei davon sind bereits bekannt: Oxybenzoësäure und die jüngst von Burkhardt beschriebene Oxyterephthalsäure. Eine dritte Säure hat die Formel  $C_{10}H_{12}O_3$ , krystallisirt in hübschen, farblosen, etwas spröden, ziemlich schwerlöslichen Nadeln, schmilzt bei  $143^{\circ}$  und giebt wohlcharakterisirte Salze. Ich will sie Thymoloxycuminsäure nennen. Eine Säure von gleicher Zusammensetzung hat Cahours (Ann. Chem. Pharm. Bd. 109, S. 20) aus Amidocuminsäure dargestellt, die dürftigen Angaben darüber gestatten jedoch keinen Vergleich mit der von mir erhaltenen. Auch Crumpelik hat eine Notiz über Oxycuminsäure mitgetheilt (diese Ber. III, 476) ohne später nochmals darauf zurückzukommen. Die Säure Crumpelik's ist aber jedenfalls von den beiden oben genannten dadurch unterschieden, dass sie das Hydroxyl in der Propylgruppe enthält. — Endlich erhält man auch in nicht bedeutenden Mengen eine vierte Verbindung, die wie es scheint der Formel  $C_{10}H_{10}O_5$  entspricht. Diese Säure ist sehr schwierig rein zu erhalten, leicht löslich in Wasser und aus dieser Lösung durch Bleizucker fällbar. Sie giebt mit Eisenchlorid eine äusserst intensive, rothe Farbenreaction. Nach den Analysen ihrer Salze ist sie zweibasisch. Ich bezeichne sie als Thymolsäure. In Bälde hoffe ich, wie gesagt, über diese Substanzen eingehender berichten zu können.

Wien, den 15. März 1878.

### 137. F. Allihn: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther.

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zahlreiche im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche hatten den Zweck, Analogien in dem Verhalten des Carbonylchlorides und Sulfurylchlorides nachzuweisen. U. a. hat Behrend<sup>1)</sup> Sulfurylchlorid auf Alkolole einwirken lassen und gefunden, dass es sich dabei dem Carbonylchlorid vollkommen analog verhält. Bei der Untersuchung des Verhaltens von Sulfurylchlorid gegen Ketone habe ich bis jetzt keine positiven Resultate erhalten. Sulfurylchlorid wirkt zwar auf Aceton sehr energisch ein unter Entbindung von Schwefligsäure-Anhydrid und Chlorwasserstoff, indessen gelang es mir nicht hierbei reines

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 2, 15, 23.

Monochloraceton oder Dichloraceton zu bekommen. Die analytischen Resultate, sowie die Eigenschaften des Reactionsproduktes lassen vermuthen, dass dasselbe ein Gemisch von Mono- und Dichloraceton gewesen ist.

Die Beobachtung, dass Sulfurylchlorid hiernach chlorirend auf die Ketone einwirkt, machte es wahrscheinlich, dass auch die Ketonsäureäther, welche in mehrfacher Beziehung einen ausgesprochenen Ketoncharakter zeigen, durch dasselbe gechlort worden. Um dies festzustellen, untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Ehrlich die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther.

Als ich Acetessigäther mittelst eines Hahntrichters langsam zu Sulfurylchlorid (in äquivalenten Mengenverhältnissen) zufließen liess, trat sofort eine starke Erwärmung des letzteren ein, und Ströme von Schwefligsäure-Anhydrid und Chlorwasserstoff entwichen. Die Gasentwicklung hörte auf, als etwa die Hälfte des Acetessigäthers zuge tropft war. Beim Zusatz der zweiten Hälfte war gar keine Einwirkung mehr bemerkbar. Es liess sich hieraus schliessen, dass zur Beendigung der Reaction zwei Moleküle Sulfurylchlorid erforderlich sein würden. Als deshalb eine weitere Portion Sulfurylchlorid hinzugefügt wurde, trat sogleich die Gasentwicklung wieder ein und dauerte fort, bis genau zwei Moleküle Sulfurylchlorid auf ein Molekül Acetessigäther verbraucht waren. Die resultirende, gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde durch Erwärmen von dem gelösten Schwefelsäure-Anhydrid und Chlorwasserstoff befreit und aus dem Oelbad destillirt, wobei fast alles zwischen 205<sup>0</sup> und 208<sup>0</sup> überging.

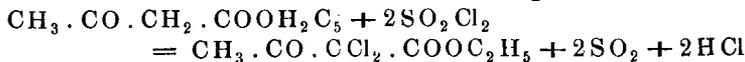
Die farblose, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit entspricht in ihren Eigenschaften vollkommen dem von Conrad<sup>1)</sup> durch Einleiten von überschüssigem Chlor in Acetessigäther dargestellten Acetdichloressigäther. Die Analyse bestätigte, dass diese Verbindung vorlag.

Verbrennung: 0.3803 Gr. Substanz gaben 0.5045 Gr. CO<sub>2</sub>, entspr. 35.9 pCt. C und 0.1490 Gr. H<sub>2</sub>O, entspr. 4.3 pCt. H.

Chlorbestimmung: 0.1775 Gr. Substanz gaben 0.2513 Gr. AgCl, entspr. 35.0 pCt. Cl.

Die Formel des Acetdichloressigäthers C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangt 36.2 pCt. C, 4.0 pCt. H und 35.6 pCt. Cl.

Der Prozess verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Conrad zieht aus den Ergebnissen seiner Untersuchung<sup>2)</sup> der halogensubstituirten Acetessigäther den Schluss, dass bei der Einwirkung der Halogene sofort beide Wasserstoffatome der Gruppe CH<sub>2</sub> substi-

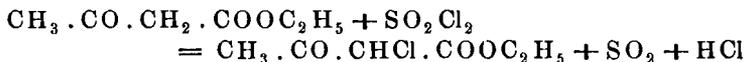
1) Liebig's Annalen d. Chemie 186, 161.

2) Ebendasselbst.

stürzt werden. Ich hielt es indessen für wahrscheinlicher, dass zunächst nur die einfach halogensubstituirten Derivate entstehen und versuchte dementsprechend die Darstellung des einfach gechlorten Acetessigäthers.

#### Darstellung von Acetmonochloressigäther.

Statt wie bei dem vorigen Versuche zwei Moleküle Sulfurylchlorid auf ein Molekül Acetessigäther wirken zu lassen, verwandte ich in diesem Falle nur ein Molekül Sulfurylchlorid. Der Prozess entsprach dann der Gleichung:



Die Ausführung der Reaktion wurde diesmal insofern modificirt, als nicht, wie beim vorigen Versuche, der Acetessigäther zum Sulfurylchlorid, sondern umgekehrt das Sulfurylchlorid zum Acetessigäther zutropfen gelassen wurde.

Die hierbei erhaltene, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde aus dem Oelbad destillirt und ging fast vollständig zwischen 193° und 195° über. Die Analyse des Destillates ergab, dass dasselbe Acetmonochloressigäther war.

Verbrennung: 0.2235 Gr. Substanz gaben 0.3580 Gr. CO<sub>2</sub>, entspr. 43.7 pCt. C und 0.1145 Gr. H<sub>2</sub>O, entspr. 5.7 pCt. H.

Chlorbestimmung: 0.2880 Gr. Substanz gaben 0.2505 Gr. AgCl, entspr. 21.5 pCt. Cl.

Die Formel des Acetmonochloressigäthers C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>3</sub> verlangt 43.7 pCt. C, 5.5 pCt. H und 21.6 pCt. Cl

	Berechnet	Geunden
C	43.7 pCt.	43.7 pCt.
H	5.5 -	5.7 -
Cl	21.6 -	21.5 -
O	29.2 -	— -

Der Acetmonochloressigäther ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.19 bei 14° gegen Wasser von 17.5° und besitzt einen ähnlichen, die Augen heftig angreifenden Geruch wie die zweifach gechlorte Verbindung.

Conrad fand, dass sich der Acetdichloressigäther bei der Verseifung mit Alkalien wesentlich anders verhält, als der Acetessigäther. Der letztere zerfällt hierbei, wie schon Geuther<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, in Aceton, Kohlensäure und Alkohol. Gleichzeitig findet aber auch, sowohl bei dem Acetessigäther wie bei seinen Alkylsubstitutionsprodukten, eine Spaltung des Aethermoleküls in zwei Moleküle organischer Säuren statt. Der Acetessigäther liefert bei dieser Zersetzung zwei Moleküle Essig-

<sup>1)</sup> Jahresbericht f. Chemie u. s. w. 1865, 302.

säure, die alkylsubstituirten Aether aber gaben ein Molekül Essigsäure und ein Molekül der entsprechenden alkylsubstituirten Säure.

Nach Conrads Angabe findet nun bei der Verseifung des Acetdichloressigäthers mit Kalilauge gar keine Kohlensäure-Ketonspaltung statt, sondern lediglich die Spaltung in organische Säuren.

Es war zu erwarten, dass der Acetmonochloressigäther ein analoges Verhalten zeigen würde. Setzt man zu demselben alkoholische Kalilauge hinzu, so tritt sogleich eine beträchtliche Erwärmung des Gemisches ein, und nach einiger Zeit ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Bei dessen Auflösung in heissem Alkohol bleibt nur ein geringer Rückstand, welcher aus kohlenurem Kalium und Chlorkalium besteht. Von der beim Erkalten ausgeschiedenen Salzmasse wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine Kaliumbestimmung und eine Verbrennung gemacht.

Kaliumbestimmung: 0.1785 Gr. Substanz gaben 0.1175 Gr.  $K_2SO_4$ , entspr. 29.5 pCt. K,

Verbrennung: 0.1630 Gr. Substanz gaben 0.0275 Gr.  $H_2O$ , entspr. 1.8 pCt. H und 0.1110 Gr.  $CO_2$ , entspr. 18.5 pCt. C.

Diese Zahlen passen auf die Formel des monochloressigsäuren Kaliums. Dieselbe verlangt 29.5 pCt. K, 18.1 pCt. C und 1.5 pCt. H.

Es bestätigt sich mithin, dass der Acetmonochloressigäther bei der Verseifung gleichfalls eine abweichende Erscheinung zeigt, indem er fast ausschliesslich der Spaltung in organische Säuren unterliegt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das Verhalten des Acetmonochloressigäthers auch nach anderen Richtungen zu untersuchen und hoffe in nächster Zeit hierüber weitere Mittheilungen vorlegen zu können.

Leipzig, den 18. März 1878.

Physikalisch-chemisches Laboratorium.

### 138. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

#### II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich am Schluss meiner letzten Mittheilung angab, bildet sich aus dem Paraxylenol bei anhaltendem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei  $174^0$  (uncorrig.) schmelzende Oxytoluylsäure und Oxyterephthalsäure.

Die Reindarstellung dieser Säuren lässt sich ganz in derselben Weise durchführen, wie diejenige der aus dem flüssigen Metaxylenol entstandenen, nur verflüchtigt sich die hier zu beschreibende Oxytoluylsäure mit den Wasserdämpfen viel langsamer, als die bei  $151^0$  schmel-