

451. E. v. Gerichten: Ueber β -Chlorcymol aus Thymol.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

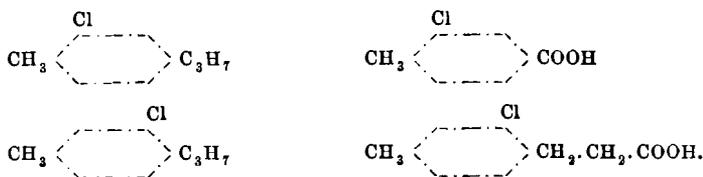
Dieses Chlorcymol lieferte bei der Oxydation eine Säure, der entweder die Formel: $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot C_2H_4 \cdot COOH$ oder: $C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot Cl \cdot COOH$ zukam, d. h. sie musste angesehen werden als eine p-Methyl-o-hydrozimmtsäure oder als eine gechlorte nähere Isomere der Cuminsäure. Während also in dem Falle, wo das Chlor in näherer Beziehung zum Methyl, als zum Propyl im α -Chlorcymol ($CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1 : 2 : 4$) steht, in letzterem die Propylgruppe bei Oxydation carboxylirt und die Methylgruppe durch das Chlor geschützt wird, wird auf der anderen Seite im β -Chlorcymol ($CH_3 : Cl : C_3H_7 = 1 : 3 : 4$), wo das Chlor in näherer Beziehung steht zu Propyl als zu Methyl, ersteres vollständig oder theilweise vor Oxydation gewahrt. (Cf. diese Ber. XI, S. 364.) Um die Constitution der aus dem β -Chlorcymol entstehenden Säure aufzuklären, wurde versucht, das dem β -Chlorcymol entsprechende β -Bromcymol darzustellen, ein Versuch, der misslang. Die Ausbeute aus ca. $\frac{1}{2}$ kg Thymol (mit PBr_5) war sehr gering, ausserdem konnte dieses Bromcymol, dessen Siedepunkt schliesslich bei $224 - 226^\circ C.$ ziemlich constant blieb, nicht rein erhalten werden, und die daraus erhaltene Säure gab allerdings ein in ähnlichen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Bariumsalz, wie die entsprechende gechlorte Säure, aber die geringe Menge machte ein weiteres Studium unmöglich. Die Möglichkeit der Isopropylnatur der C_3H_7 -Gruppe im Thymol in Betracht ziehend, hatte ich gehofft, diese Säure vielleicht identificiren zu können mit der direct aus Cuminsäure mit Brom entstehenden Bromcuminsäure; in dieser war das Brom zu Propyl in Orthostellung zu erwarten. Letztere wurde durch directe Einwirkung von Brom auf Cuminsäure gewonnen; das Bariumsalz, in schönen Blättern krystallisirend, gab bei 100° getrocknet: 22.5 pCt. Ba, verlangt 22.1 pCt. Ba; Schmelzpunkt der mehrmals umkrystallisirten Säure, $151 - 152^\circ C.$ (uncorr.) Sie ist jedenfalls identisch mit der Bromcuminsäure von Naquet und Louguinine (Jahresber. 1866, 371); letztere geben aber den Schmelzpunkt 146° an.

Bei Behandlung der gechlorten Säure aus β -Chlorcymol mit Natriumamalgam wurde eine chlorfreie Säure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den constant bleibenden Schmelzpunkt $103^\circ C.$ zeigte. Sie krystallisirt in langen, weissen Nadeln, unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. In verschiedenen Parthien dargestellt, wurde aus jeder das Ammonsalz und aus diesem durch Fällungen mit Silbersalpeter das Silbersalz gewonnen, letzteres mit kaltem

Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und analysirt: 39.8 pCt., 39.3 pCt., 40.1 pCt. Ag, verlangt sind für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_4 \cdot COO$ Ag oder $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COO$ Ag: 39.9 pCt. Ag.

Da die Schmelzpunkte der beiden bekannten Säuren der Formel $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COOH$ viel höher liegen (Cuminsäure Schmelzpunkt 114° , p-Normalpropylbenzoësäure (Paternò) mit noch ca. 20° C. höherem Schmelzpunkte als Cuminsäure), so bleibt für meine Säure aus β -Chlorcymol nur die Auffassung als eine paramethylirte Hydrozimmtsäure übrig: $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, was, wenn es gestattet ist, constante Schmelzpunktsdifferenzen homologer u. s. w. Körper als entfernteres Beweismaterial heranzuziehen, auch dadurch bestätigt wird. So verhält sich die Benzoësäure, Schmelzpunkt 121° , zur Hydrozimmtsäure, Schmelzpunkt 47° , wie die p-Toluylsäure, Schmelzpunkt 177° , zur p-Methylhydrozimmtsäure, Schmelzpunkt 103° ; in beiden Fällen ist die Schmelzpunktsdifferenz genau dieselbe 74° . Natürlich soll das nicht als absolut stichhaltiger Beweis gelten für die Constitution der Säure, aber solche constante Schmelzpunktsdifferenzen finden sich sehr oft. Der schlagendste Beweis für die obige Auffassung der Säure vom Schmelzpunkt 103° wäre ihre Darstellung aus p-Tolylaldehyd mit Zuhülfenahme der Perkin'schen Reaction. Aus der so entstehenden p-Methylzimmtsäure müsste sich leicht die Hydrozimmtsäure gewinnen lassen. Ich werde versuchen dieses zu bestätigen.

Während also α -Chlorcymol bei der Oxydation α -Chlortoluylsäure liefert, wird im β -Chloreymol die Propylgruppe nicht ganz, wie Ira Remsen meinte, sondern nur theilweise vor der Oxydation durch die Nähe des Chloratoms geschützt:



Wie die Entstehung der p-Methylhydrozimmtsäure aus Thymol als Beweis gilt für die Normalstruktur des Propyls im Thymol, so ist damit auch der erste stichhaltige Beweis erbracht für jene von Ira Remsen zuerst ausgesprochene Ansicht vom schützenden Einflusse negativer Atome auf benachbarte Alkylgruppen bei Einwirkung oxydirender Agentien. — Was nun noch die Bemerkung Ira Remsen's ¹⁾ zu meiner hier bezüglichen Abhandlung auf S. 364 dieses Jahrgangs anbelangt, so gipfelt dieselbe wesentlich in der Abweisung eines Einwandes, den ich nicht sowohl gegen die Art einer Beweisführung Ira Remsen's für den Satz, dass negative Atome oder

¹⁾ Diese Berichte XI, 921.

Atomgruppen benachbarte Alkylgruppen vor Oxydation schützen, sondern vielmehr gegen die Benützung dieses durch kein exactes Experiment bisher absolut bewiesenen „Principes“ zur Feststellung der Struktur gerade jenes dort behandelten Brom-p-äthyltoluols erhoben hatte.

Er sagte: „Unsere Versuche liefern den Beweis, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Paraäthyltoluol die Struktur besitzt“: $\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 2 : 4$. Nun erhält er aus letzterem Bromtoluylsäure und wendet nun jenes durch Untersuchungen über die Oxydation der Sulfosäuren des Mesitylens, Xylols u. s. w. nur wahrscheinlich gemachte „Princip“ an zur Festsetzung der obigen Struktur des Bromäthyltoluols. „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.“ Dagegen hatte ich auf S. 366 dieses Jahrgangs Einwand erhoben; den letzten Satz dieser Besprechung benutzt Ira Remsen, um mir klar zu machen, dass Xylol, p-Aethyltoluol u. s. w. bei weiter gehender Oxydation Terephtalsäure, die Halogenderivate derselben aber nur halogenisirte p-Toluylsäure liefern. Darauf kommt es aber hier gar nicht an, sondern es handelt sich darum, ob z. B. im Brom-p-äthyltoluol das Aethyl oder das Methyl zuerst vom oxydirenden Agens angegriffen wird. Wird das Aethyl carboxylirt, so ist das eigentlich nicht auffallend, denn auch im p-Aethyltoluol wird die längere Seitenkette zuerst bei Oxydationen angegriffen. Es kann das Bromatom im Brom-p-äthyltoluol gerade so gut in näherer Beziehung stehen zu Methyl, wie zu Aethyl. Oder hat vielleicht Ira Remsen einen sicheren Beweis dafür erbracht, dass im Bromäthyltoluol ($\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3 : 4$) das Aethyl nicht zuerst oxydirt wird? Es ist das allerdings jetzt nach meinen Erfahrungen beim β -Chloreymol höchst unwahrscheinlich, zur Zeit aber, als Ira Remsen die Constitution seines Bromäthyltoluols festsetzte, war die Möglichkeit wohl in Betracht zu ziehen, dass auch im Bromäthyltoluol ($\text{CH}_3 : \text{Br} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3 : 4$) das Aethyl allenfalls zuerst oxydirt werden könnte und dieses durch exacte Versuche zu widerlegen.

Dass negative Atome überhaupt die Einwirkung oxydirender Agentien erschweren, ja sogar eine Methylgruppe vor Oxydation zu schützen vermögen, ist längst durch andere Arbeiten über Bromcymol, Bromxylol, Chloreymol u. s. w. bewiesen und wird auch wieder durch die Oxydation des Bromparaäthyltoluols bestätigt. Hier handelt es sich aber darum, zunächst zu entscheiden, in welcher Beziehung das

negative Atom zu den beiden Alkylgruppen in Paradialkylderivaten des Benzols stehen muss, um das eine oder andere Alkyl vor dem ersten Angriffe oxydirender Agentien zu bewahren.

Erlangen, im September 1878.

452. H. Baker: Ueber einige Fluorverbindungen des Vanadins.

(Eingegangen am 9. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obschon weder Fluoride noch Oxyfluoride des Vanadins beschrieben worden sind, so liess sich doch von dem allgemeinen Verhalten des Metalls auf eine Reihe von Oxyfluoriden schliessen, analog den von Marignac entdeckten Niobverbindungen. (Compt. rend. LX, 234. 1355. Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 49. CXXXVI, 295. Archives des Sciences Physiques et Naturelles XXIII, 278.)

Die folgende Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, die Bildungsweise und die Eigenschaften der Fluoxyvanadate festzustellen.

A. Kaliumfluoxyvanadate.

1) Blätteriges Kaliumfluoxyvanadat $6KF.V_2O_5.2VOF_3.2H_2O$. Vanadpentoxyd löst sich leicht und unter bedeutender Temperaturzunahme in Wasserstoffkaliumfluoridlösung. Beim Erkalten setzen sich aus der Lösung gelbe, krystallinische Kügelchen ab, die aus Anhäufungen von wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen bestehen, welche man in keiner deutlicheren Krystallform zu erhalten im Stande ist. Das Salz löst sich in Wasser und liefert eine tiefgelbe Flüssigkeit mit saurer Reaction. Das trockne Salz riecht nicht nach Flusssäure, greift auf Glas gelegt das Letztere nur langsam an; es ist unlöslich und wird von concentrirter Schwefelsäure nicht zerlegt.

Das Fluor wurde in fast allen Verbindungen, die hier beschrieben werden, auf folgende Weise bestimmt. Eine abgewogene Menge wurde in Wasser gelöst, kohlen-saures Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt, mit Chlorcalciumlösung gefällt und das Ganze zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand wurde sodann mit Essigsäure behandelt, der Ueberschuss von Säure verjagt, und der Niederschlag, der sich nach Aufnahme des Rückstandes mit Wasser abgeschieden, abfiltrirt und gewaschen. Der Calciumfluorid und Vanadinpentoxyd enthaltende Niederschlag wurde sodann getrocknet und mit starker Schwefelsäure erhitzt, die Flüssigkeit mit ein wenig Wasser verdünnt und dann Alkohol hinzugefügt. Nachdem man eine Zeit lang hatte stehen lassen, wurde das Calciumsulfat gesammelt, gewogen und schliesslich das Fluor daraus berechnet. — In einem anderen Theile des Salzes wurde das Kalium auf die Weise bestimmt, dass man die