Ueber Derivate des p. Cymols und der p. Toluylsäure.

Von

E. v. Gerichten.

(Vorgetragen am 29. Juli 1878.)

In Folgendem seien die Resultate kurz zusammengestellt, die in Weiterführung einer im vorigen Hefte dieser Berichte p. 128 veröffentlichten Arbeit seitdem erhalten wurden. Die aus Cymol resp. pToluylsäure durch direkte Einwirkung von Cl, Br, SO_4H_2 oder NO_3H entstehenden Monoderivate mögen als α Derivate bezeichnet sein.

α Chlorcymol Sdp. 212—214° C. gibt bei der Oxydation eine α Chlortoluylsäure Schp. 196° C.; ebenso gibt α Bromcymol Sdp. 228—230° eine α Bromtoluylsäure Schp. 204° C. Beide α Derivate der Paratoluylsäure nun liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat eine und dieselbe Oxytoluylsäure Schp. 203—204° C. (corrig. 206—207°). Diese Oxyparatoluylsäure ist identisch mit der Oxyparatoluylsäure, welche Flesch vor Jahren aus der Sulfotoluylsäure, die dem Carvacrol, also nach unserer Bezeichnungsweise dem α Oxycymol, entspricht, durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten hat. Damit ist aber auch unser α Chlorcymol, α Bromcymol, α Chlortoluylsäure und α Bromtoluylsäure in Beziehung gebracht zu dem Carvacrol, d. h. es muss in diesen Körpern das Chlor resp. Brom in derselben Beziehung stehen zur Methylgruppe, wie im α Oxycymol die Hydroxylgruppe. Da nun die Constitution des Carvacrols ziemlich sicher ist, so wäre damit für jene in den Kern des Cymols resp. der p. Toluylsäure eintretenden negativen Atome die Orthostellung zu Methyl anzunehmen. Ganz sicher wird dieselbe dann wenn sich beim näheren Studium obiger Oxyparatoluylsäure ihre völlige Identität mit der von dem

Orthokresol resp. der Metaoxybenzoesäure ableitbaren α Oxyparatoluylsäure herausstellen sollte. Diese Oxytoluylsäure wurde nun auf meine Veranlassung näher studirt von Herrn W. Rössler. Sie liefert bei Destillation ihres Calciumsalzes mit Aetzkalk Orthokresol, färbt Eisenchlorid nicht, kann durch HCl nicht gespalten werden, ist unlöslich in Chloroform; sie ist demnach sicher α Oxyparatoluylsäure mit Hydroxyl zu Methyl in der Orthostellung. Weiter habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Rössler nachgewiesen, dass die Nitrotoluylsäure vom Schp. 190°, welche die Amidotoluylsäure vom Schp. 164° liefert, sehr leicht in diese α Oxyparatoluylsäure übergeführt werden kann, entgegen den unrichtigen Angaben Fittica's, welcher behauptete, dass diese Nitroparatoluylsäure einer neuen Oxyparatoluylsäure Schp. 183—184° entspreche. Durch die Richtigstellung der Constitution der Flesch'schen Oxyparatoluylsäure ist mithin die Constitution einer ganzen Reihe von Körpern bekannt, die durch leichte Uebergänge mit der erstern verknüpft sind. Auf der andern Seite findet der Satz, den ich früher a. a. O. ausgesprochen habe, dass Chlor und Brom bei direkter Einwirkung auf Paracymol bei Gegenwart von Jod immer zur Methylgruppe in Orthostellung treten, seine natürliche Erweiterung dahin, dass überhaupt negative Atome oder Atom-Gruppen, wie Cl, Br, SO_3H oder NO_2 bei direkter Einwirkung von Cl, Br, SO_4H_2, NO_3H, Wasserstoff im Kerne des Paracymols oder der Paratoluylsäure substituirend, zur Methylgruppe in Orthostellung treten. Da dieses aber nicht nur bei Paracymol der Fall ist, sondern wahrscheinlich überhaupt bei paradialkylsubstituirten Benzolen, wie z. B. die Einwirkung von Brom auf Paramethylaethylbenzol beweist (H. N. Morse und Jra Remsen), der Fall sein dürfte, so dürfte obiger Satz wohl auch allgemein bei allen paradialkylsubstituirten Benzolen, in denen das eine substituirende Alkyl Methyl ist, ebenso wie für die zugehörige Paratoluylsäure Gültigkeit haben.

Das mit dem α Chlorcymol isomere β Chlorcymol wurde dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thymol. Die erhaltene durchaus nicht theoretische, sondern ganz geringe Ausbeute des bei 208—210° siedenden β Chlorcymols wurde mit Salpetersäure oxydirt und so eine Säure vom Schp. 122—123° erhalten, die nur eine Methylhydrozimmtsäure oder eine gechlorte p. Propylbenzoesäure sein kann. Während also in den

Fällen, wo in paradialkylsubstituirten Benzolen das negative Atom z. B. Chlor in näherer Beziehung zu dem Alkyl A steht, dieses Alkyl vor der Oxydation ganz oder theilweise geschützt ist, tritt der umgekehrte Fall ein, wenn das negative Atom in näherer Beziehung steht mit dem Alkyl B, anstatt mit dem Alkyl A; dann ist das Alkyl B ganz oder theilweise vor Oxydation (Carboxylirung) gewahrt. Mit dem Studium der Einwirkung von Natriumamalgam auf die durch Oxydation des β Chlorcymols entstehende gechlorte Säure bin ich momentan noch beschäftigt.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf α Chlorcymol und α Bromcymol entsteht α Chlordinitrocymol Schp. 108—109° und α Bromdinitrocymol Schp. 97—98° C. Ausserdem wurden noch andere Nitroprodukte erhalten, mit deren Studium momentan Herr R. Luz beschäftigt ist.

Das sogenannte feste Nitrocymol Schp. 124° ist entgegen den Angaben Fittica's kein Nitrocymol. Dagegen spricht die Analyse desselben und sein Verhalten gegen kochende Kalilauge. Im letzteren Falle liefert es Paratoluylsäure und andere Körper, die augenblicklich in Arbeit genommen sind.

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: 1875-1878

Band/Volume: 10

Autor(en)/Author(s): Gerichten E. von

Artikel/Article: Ueber Derivate des p. Cymols und der p. Toluylsäure. 201-203