Ueber einige Cymolderivate.

Von

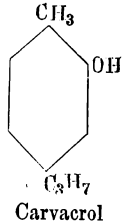
E. v. Gerichten.

(Vorgetragen am 14. Mai 1877.)

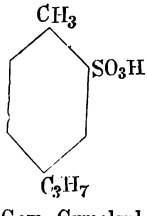
Bei Untersuchung der Bedingungen, unter welchen Halogensubstitution in Kern oder Seitenkette des Cymols stattfindet, wurde zunächst die direkte Darstellung der Chlorcymole versucht. Die Bildung eines der beiden möglichen Chlorcymole $C_6H_3Cl\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ erfolgt leicht bei Einwirkung von Chlor auf mit etwas Jod versetztes, gut gekühltes Cymol (Camphercymol). Nach der Reinigung stellt es eine schwach cymolartig riechende wasserhelle Flüssigkeit dar, Sdp. 208 - 211° spec. Gew. 1,014 bei 14° C. Bei Oxydation dieses Chlorcymols mit verd. Salpetersäure entsteht nur eine bei 194—195° schmelzende Chlortoluylsäure, demnach war auch das Chlorcymol ein einheitlicher Körper. Baryumsalz der Chlortoluylsäure $\left(C_6H_3Cl\begin{matrix}COO\\CH_3\end{matrix}\right)_2Ba + 4H_2O$. Calciumsalz $\left(C_6H_3Cl\begin{matrix}CH_3\\COO\end{matrix}\right)_2Ca + 3H_2O$. Aug. Kekulé und A. Fleischer[1]) haben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol ein Chlorcymol Sdp. 214° erhalten, das bei der Oxydation eine bei 184 — 186° schmelzende Chlortoluylsäure gab. Das einzig mögliche Isomere des Carvacrols ist das Thymol. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf letzteres habe ich das der Chlortoluylsäure (Schmp. 194—195°) entsprechende Chlorcymol erwartet, erhielt aber ein Chlorcymol, dem eine Chlortoluylsäure 120—121° Schmp. zukommt. Mit der Untersuchung letzterer Säure und ihrer Salze bin ich noch beschäftigt. Beim Schmelzen der Chlortoluylsäure (Schmp. 194—195°) mit Kalihydrat wurde eine Oxytoluylsäure erhalten, die sich mit Eisenchlorid intensiv violett färbt. Zu erwarten war eine der beiden

1) Berl. Ber. 6. 1090.

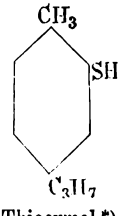
Oxyparatoluylsäuren von Flesch [1]) und von Fittica [2]). Beide geben aber keine Eisenchloridreaction. Wenn mein Chlorcymol isomer war mit dem von Kekulé und Fleischer, so musste ich die Fittica'sche Oxytoluylsäure Schmp. 183—184° erhalten. Es wurde nun weiter versucht die Fittica'sche Oxytoluylsäure auf anderem Wege darzustellen, und zwar mit Hülfe der isomeren Cymolsulfosäure aus festem Nitrocymol **):



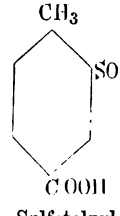
Carvacrol



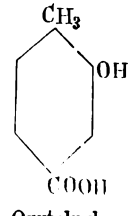
Gew. Cymolsulsäure



Thiocymol *)

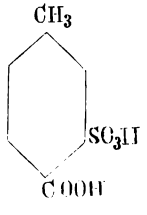


Sulfotoluylsäure Flesch u. Bechler

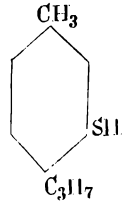


Oxytoluylsäure Flesch.

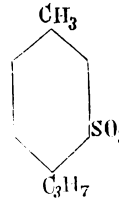
Thymol



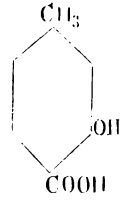
Cymolsulfosäure Fittica **)



Thymothiocymol Fittica 3)



Thymosulfotoluylsäure Fittica 3)



Oxytoluylsäure Fittica 2).

Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigtes Nitrocymol (Schmp. 124,5°) wurde allmählig in bis 50° erwärmte chem. reine Schwefelsäure sp. Gew. 1,824 eingetragen. Beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser scheiden sich Flocken einer vollständig schwefelfreien Säure aus, welche als pToluylsäure scharf characterisirt werden konnte (Schmp. 177 — 178°).

---

1) Berl. Ber. 6. 481.

2) ibid. 7. 928.

*) Flesch ibid. 6. 481. Roderburg ibid. 6. 669. Bechler J. f. pr. Chr. 8. 174.

**) cf. Fittica Berl. Ber. 7. 1360.

3) Ann. Ch. & Ph. 172. 327.

Diese Reaction wurde zu wiederholten Malen ausgeführt, immer mit demselben Resultate. Es bildet sich dabei keine Spur einer Cymolsulfosäure. Dabei ist aber die Reaction eine ziemlich complicirte, keine einfache Oxydation der Propylgruppe durch die Nitrogruppe. Nach längerem Stehen des Filtrates von der p. Toluylsäure bemerkt man das Auftreten eines intensiven Zimmtölgeruch's. Durch Ausschütteln mit Aether konnten zwei Körper isolirt werden, von denen der eine intensiv-rothviolette Eisenchloridreaction gab.

Nach derselben Methode, nach welcher das Chlorcymol aus Cymol dargestellt wurde, erhält man auch ein bei 240 - 244° siedendes Dichlorcymol. Dieses und die entsprechende Dichlortoluylsäure, ebenso wie die Oxytoluylsäure aus Brom-p-toluylsäure wird weiter untersucht. — An anderem Orte soll diese Arbeit in weiterer Ausführung gegeben werden.

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: 9

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

Artikel/Article: Ueber einige Cymolderivate. 128-130