

	Künstliches Cinnamylcocaïn	Natürliches Cinnamylcocaïn
$a : c = (100) : (001) =$	$84^{\circ} 20'$	$84^{\circ} 41'$
$a : s = (100) : (101) =$	$42^{\circ} 35'$	$42^{\circ} 20'$
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{3}01) =$	19° —	$18^{\circ} 49'$
$c : r = (001) : (\bar{1}03) =$	$18^{\circ} 20'$	$18^{\circ} 24'$
$w : w = (\bar{1}\bar{3}\bar{3}) : (1\bar{3}\bar{3}) =$	$79^{\circ} 8'$	$79^{\circ} 14'$
$v : v = (\bar{3}\bar{3}1) : (\bar{3}\bar{3}\bar{1}) =$	$80^{\circ} 20'$	$79^{\circ} 59'$

Ueberhaupt erscheint nach der Reindarstellung der einzelnen Alkaloïde, deren Isolirung aus den amorphen Basen jetzt sehr erleichtert. So theilt mir Hr. Dr. Giesel mit, dass er aus einer Portion von 8—10 kg der Letzteren, mit Leichtigkeit 1 kg Truxillin isoliren konnte. Man wird dadurch wohl auch bald zur Kenntniss der relativen Mengen gelangen, in denen die einzelnen Alkaloïde in den Coca-blättern enthalten sind. Dies Verhältniss scheint übrigens bei Blättern verschiedener Herkunft ein recht variables zu sein.

482. Leo Sempotowski: Ueber isomere Derivate des Aethylbenzols.

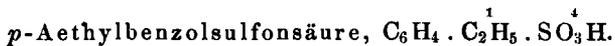
[Mittheilung aus dem Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung einer grösseren Menge von Aethylbenzol benutzte ich die Friedel-Crafts'sche Synthese. Folgendes Verfahren giebt die beste Ausbeute: 1 Theil Aethylbromid wird mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Benzol gemischt und nach und nach mit Aluminiumchlorid (15 pCt.) versetzt. Nach einer mehrtägigen Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gemenge im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis keine merkliche Gasentwicklung mehr stattfindet. Das mit Wasser gereinigte, über Chlorcalcium getrocknete Reactionsproduct wird nach Entfernung des grössten Theils des noch unersetzten Benzols durch Destillation in einem Kolonnenapparate der fractionirten Destillation unterworfen. Der Hauptantheil, das Aethylbenzol, siedet alsdann zwischen $133\text{—}135^{\circ}$, und die Ausbeute an demselben beträgt 33 pCt. des theoretischen. Ausserdem erhält man jedesmal als Nebenproduct noch zwei Antheile: der eine siedet um 180° und der andere über

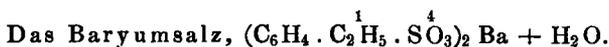
210°. Die Menge des Aethylbenzols verhält sich zu derjenigen des ersten und zweiten Nebenproductes wie 10 : 3 : 1. Zunächst untersuchte ich die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aethylbenzol.

Ich schicke für jeden der untersuchten Körper diejenige Constitutionsformel voraus, welche sich aus den später folgenden Resultaten als die richtige erwies.



Das Aethylbenzol löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure nur schwer, in warmer und namentlich in rauchender Schwefelsäure löst es sich sehr leicht auf. Um die gleichzeitige Bildung zweier Sulfonsäuren zu vermeiden, war ich bestrebt, die Bedingungen zu finden, unter welchen nur eine Sulfonsäure entsteht. Folgendes Verfahren ergiebt die *p*-Sulfonsäure allein ¹⁾, so dass keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Aethylbenzol bis zum Sieden und lässt allmählich ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene kalte, weingelbe Lösung wird vorsichtig mit wenig eiskaltem Wasser versetzt, und alsbald erstarrt sie zu einem farblosen Krystallbrei, der durch wiederholtes Absaugen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wird. Die *p*-Aethylbenzolsulfonsäure bildet farblose, lange, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die sich zu fächerartigen Aggregaten vereinigen. Sie hat einen herben Geschmack und stark saure Reaction; in Wasser ist sie leicht löslich.

Die beim Absaugen erhaltene Flüssigkeit wurde auf etwa vorhandene Sulfonsäure geprüft, indem eine Probe mit Baryumcarbonat gesättigt wurde. Das vom Baryumsulfat abfiltrirte Salz war identisch mit dem Baryumsalz der festen *p*-Sulfonsäure, also war in der Mutterlauge keine andere Sulfonsäure vorhanden. Die Mutterlauge gab auch durch Einwirkung von Winterkälte noch etwas fester Säure.



Es krystallisirt sehr leicht in farblosen, seideglänzenden, über 1 cm langen Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leicht löslich.

1.5 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° erhitzt 0.051 g Wasser.

1.449 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,667 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	27.02	27.07 pCt.
H ₂ O	3.43	3.40 »

¹⁾ cf. Constitution.

Das Calciumsalz, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2 Ca$.

Es bildet farblose, stark silberglänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen. Das Salz ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem, so dass seine kalt gesättigte Lösung sich beim Kochen ausscheidet. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Das Kupfersalz, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2 Cu + 4\frac{1}{2} H_2O$.

Das Salz bildet hellblaue, glänzende Blätter, die in Wasser leicht löslich sind. Ueber 170° erhitzt, zersetzt es sich.

1.172 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 170° erhitzt 0.1855 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	15.76	15.83 pCt.

Das Cadmiumsalz, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2 Cd + 7 H_2O$.

Das Salz krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, grossen, durchsichtigen, vierseitigen und stark glänzenden Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

1.765 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 150° erhitzt 0.352 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	20.07	19.94 pCt.

Das Kaliumsalz, $C_6H_4 C_2H_5 SO_3 K + \frac{1}{2} H_2O$.

Das Salz bildet farblose, perlmutterglänzende Blätter, welche leicht löslich sind. Beim Erhitzen über 150° zersetzt es sich.

1.458 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 140° getrocknet 0.055 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.86	3.77 pCt.

p-Aethylbenzolsulfamid, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 SO_2 NH_2$.

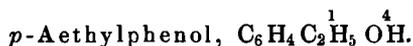
Das durch Zusammenreiben von dem trockenen Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid gewonnene *p*-Aethylbenzolsulfonchlorid, welches eine gelbe, schwere ölige Masse bildet, wird mittelst concentrirten Ammoniaks in das Sulfamid übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden, flachen Prismen. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich leicht ölig ab und ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 109° .

Constitution der Aethylbenzolsulfonsäure.

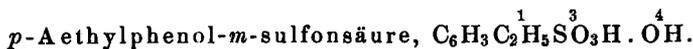
Um zu ermitteln, ob in dem durch Versetzen mit Eiswasser erhaltenen Krystallbrei nur eine oder mehrere Sulfonsäuren enthalten seien, unterwarf ich die Lösung des Baryumsalzes einer sorgfältigen fractionirten Krystallisation, welche die Anwesenheit nur eines gleichartig

krystallisirenden Salzes feststellte. Weiter bestätigte sich das, als ich das zuerst auskrystallisirte Baryumsalz in das Kaliumsalz, ebenso die letzte, sechste Mutterlauge nach starkem Einengen in das Kaliumsalz überführte. Beide Kaliumsalze erzeugten dasselbe charakteristische Sulfamid mit dem Schmelzpunkte 109° ; die Mutterlaugen der Salze gaben ebenfalls dasselbe Sulfamid. Nachdem so bewiesen war, dass nur eine Sulfonsäure vorlag, schritt ich zur Constitutionsbestimmung derselben mittelst Oxydation in der Kalischmelze. 20 g des getrockneten und gepulverten Kaliumsalzes wurden mit der 5fachen Menge Aetzkali so lange geschmolzen, bis die ölige Aethylphenolkaliumschicht verschwand und sich eine homogene Masse bildete. Die mit Salzsäure angesäuerte Schmelze wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung des Aethylphenols und der Oxysäure wurde mit kohlensaurem Ammonium behandelt, welches die Säure aufnahm. Das eingeengte Ammoniumsalz wurde mit Salzsäure versetzt, die abgeschiedene Säure von der anhaftenden Flüssigkeit abgesogen, in heissem Wasser gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der in platten, glänzenden Prismen krystallisirenden Säure lag bei 210° , ihre wässrige Lösung erzeugte mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich war. Die Mutterlauge ergab ebenfalls Krystalle vom Schmelzpunkte 210° .

Es lag also die Paroxybenzoësäure vor und die untersuchte Sulfonsäure war die *p*-Aethylbenzolsulfonsäure.



Das aus dem *p*-äthylbenzolsulfonsauren Kalium durch die Kalischmelze dargestellte *p*-Aethylphenol ist fest und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, hygroskopischen, sehr langen Nadeln, welche sich zu Büscheln vereinigen oder eisblumenähnliche Gebilde zeigen. Das über Schwefelsäure getrocknete Phenol siedet constant bei 213 bis 214° und zeigt einen Schmelzpunkt von 45 — 46° , wobei es sich zu einer klaren, phenolartig riechenden, stark lichtbrechenden Flüssigkeit umwandelt. Mit Aether und Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser ist sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettgraue Färbung, mit Bromwasser einen gelblichweissen Niederschlag.



Um zu untersuchen, ob das *p*-Aethylphenol beim Sulfoniren je nach der Temperatur 2 Isomeren liefert, wurde ein Theil der reinen *p*-Aethylphenolkrystalle unter Eiskühlung mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt bis zur völligen Lösung, die eine goldgelbe Flüssigkeit darstellte. Es wurde das Baryumsalz

der Sulfonsäure dargestellt, welches charakteristische, sechsseitige, glänzende Tafeln bildete. Die fractionirte Krystallisation constatirte die Anwesenheit ein und desselben Salzes.

Ein anderer Teil des *p*-Aethylphenols wurde mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, [die Lösung in das Baryumsalz übergeführt, welches jedoch dieselbe Krystallform besass und auch sonst genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie das Salz der in der Kälte bereiteten Säure. Die freie Säure, welche aus dem Baryumsalze durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure gewonnen wurde, bildet einen röthlichen, phenolartig riechenden Syrup von stark saurer Reaction, welcher in Wasser leicht löslich ist. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine kornblumenblaue Färbung, die selbst bei sehr verdünnter Lösung auftritt. Dieselbe Reaction zeigen ihre Salze.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^1\text{HSO}_3^4\text{O}^3)_2\text{Ba}$.

Das Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden, sechsseitigen, platten Tafeln, die in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem leicht löslich sind. Die Krystalle enthalten kein Wasser, zersetzen sich leicht unter Phenolgeruch schon bei 120° , geben mit neutraler Bleiacetatlösung einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Charakteristisch ist die Bildung eines unlöslichen, basischen Salzes beim Kochen mit Baryumhydrat.

1.372 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.592 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.42	25.38 pCt.

Das Kaliumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^1\text{H}^4\text{SO}_3^3\text{K})$

Das Salz krystallisirt wasserfrei in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich netzartig vereinigen. Es ist leicht wasserlöslich und viel beständiger als das Baryumsalz.

Das Calciumsalz.

Es bildet farblose, glänzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Constitution der *p*-Aethylphenolsulfonsäure.

Es wurden 30 g des staubtrockenen Kaliumsalzes in der Kalischnmelze oxydirt.

Die aus dem Ammonsalze, wie bei der Constitutionsbestimmung angegeben, abgeschiedene Säure wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, wobei ein Krystallbrei zurückblieb. Derselbe

wurde auf einer porösen Thonplatte getrocknet, in heissem Wasser gelöst, woraus die Säure in warzenähnlichen Gebilden auskrystallisirte. Sie war in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid eine stahlgrüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Soda blau, auf Zusatz von mehr Soda bordeauxroth wurde. Mit neutralem Bleiacetat gab sie einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Ihr Ammonsalz gab mit Eisenvitriol eine schön violette Reaction. Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag zwischen 197—198°. Es war also die Protocatechusäure entstanden und die beim Sulfoniren des *p*-Aethylphenols entstandene Säure ist die *p*-Aethylphenol-*m*-sulfonsäure.

In der Mutterlange fand ich, nach Entfernung der Protocatechusäure mit Bleizucker und nach dem Entbleien des Filtrats durch Schwefelwasserstoff, kleine Mengen von Paroxybenzoësäure, die ich durch den Schmelzpunkt von 210° nachwies.



Das durch Schmelzen des *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsauren Kaliums mit Aetzkali dargestellte Reactionsproduct gab beim Destilliren zwei Fractionen. Der grössere Antheil siedete nach sorgfältigem Fractioniren um 240° herum, der kleinere bei 295°. Beide Antheile erstarrten selbst bei —20° nicht und zeigten Phenolgeruch. Der primäre Antheil war sehr wenig wasserlöslich, der secundäre hingegen leichter. Die wässrige Lösung beider gab mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Bordeauxroth überging. Ich verwandelte das primäre Product in die Sulfonsäure und ihr Baryumsalz, welches mit Eisenchlorid eine violette Färbung zeigte. Beim stärkeren Eindampfen des Salzes begann sich die Lösung zu schwärzen und es trat ein starker Phenolgeruch auf; es war nicht möglich, das Salz zum Krystallisiren zu bringen. Das pulverartige Salz zeigte einen niedrigeren Baryumgehalt als das *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsaure Baryum.

Der bei 295° siedende Antheil war ein an der Luft sich röthlich färbender Syrup. Folgende Reactionen: seine Löslichkeit in Wasser, die grüne Färbung der Lösung mit Eisenchlorid, welche durch allmählichen Zusatz von Soda durch Blau in Bordeauxroth überging, die bei der Oxydation resultirende Protocatechusäure wiesen auf das Vorhandensein des *m*-*p*-Dioxyäthylbenzols hin.

Der um 240° siedende Antheil war jedenfalls ein Gemenge von *p*-Aethylphenol und *m*-*p*-Dioxyäthylphenol, da bei seiner Oxydation Paroxybenzoësäure und Protocatechusäure entstanden.

Nachdem ich die hier beschriebenen Paraderivate des Aethylbenzols durch Ausgehen von der *p*-Aethylbenzolsulfonsäure erhalten

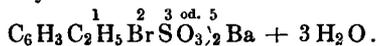
hatte, versuchte ich, auch die entsprechenden Verbindungen der Ortho- und Metareihe indirect zu gewinnen. Zu diesem Zweck stellte ich die Bromäthylbenzolsulfonsäuren dar und entbromte dieselbe.

Bromäthylbenzolsulfonsäuren.

Zunächst bromirte ich das Aethylbenzol. Ich liess im Dunklen 1 Gewichtstheil Aethylbenzol, $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Brom und 1 pCt. Jod auf einander einwirken, indem ich das Brom tropfenweise unter Umschütteln zu dem jodhaltigen Aethylbenzol hinzufügte, welches durch Eis gekühlt wurde. Das mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschene, mit Wasserdämpfen übertriebene, getrocknete Reactionsproduct wurde destillirt. Das zwischen $198-204^{\circ}$ übergehende Destillat war farblos, stark lichtbrechend und roch anisartig. Ich oxydirte 30 g des Rohproducts mit Kaliumpermanganat (80 g im Liter) und constatirte, wie schon Schramm ¹⁾ gefunden, in dem Oxydationsproduct die Anwesenheit von Bromdracylsäure, die bei 248° schmolz, und von *o*-Brombenzoësäure, (Bromsalzylsäure) die bei 147° schmolz, folglich war ein Gemisch von *p*-Brom- und *o*-Bromäthylbenzol vorhanden. Als Nebenproduct erhielt ich bei der Bromirung geringe Mengen eines um 250° siedenden, unangenehm riechenden Oels, welches voraussichtlich ein Dibromäthylbenzolgemenge war.

Um das Gemenge der Bromäthylbenzole zu trennen, wandte ich folgendes Verfahren an. Das bromirte Aethylbenzol wurde bis zum Sieden erhitzt und nach und nach mit $1\frac{1}{2}$ Volumen rauchender Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt, bis völlige Lösung erfolgte. Das durch eiskaltes Wasser abgeschiedene ölige Sulfonsäuregemenge wurde in Wasser gelöst und in das Baryumsalz übergeführt. Das Salz wurde einer genauen, fractionirten Krystallisation unterworfen, welche die Anwesenheit zweier ²⁾, ganz verschiedener Salze zeigte, deren Constitution ich gleich angebe.

o-Bromäthylbenzol-*m*-sulfonsaures Baryum,



Das Salz krystallisirt zuerst aus der heissen, mässig eingedampften Salzlösung in grossen, farblosen, glänzenden Tafeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind. Es entsteht in viel geringerer Menge als das zweite Salz.

a) 0.9145 g Salz gaben beim Trocknen auf 160° 0.0685 g Wasser; 0.8460 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.2965 g Baryumsulfat.

b) 1.103 g Salz gaben auf 160° erhitzt 0.081 g Wasser; 1.022 des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.565 g Bromsilber.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1272.

²⁾ cf. Constitution.

	Berechnet	Gefunden	
		a	b
H ₂ O	7.51	7.49	7.34 pCt.
Ba	20.60	20.61	— »
Br	24.06	—	23.53 »

Das Kaliumsalz, C₆H₃C₂H₅BrS¹O₃²K + 1/2 H₂O.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern, die in Wasser leicht löslich sind.

0.422 g Salz gaben auf 140° erhitzt 0.0125 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2.89	2.96 pCt.

o-Bromäthylbenzol-*m*-sulfamid, C₆H₃C₂H₅BrS¹O₂²NH₂.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 104—105° schmelzen.

o-Bromäthylbenzol, C₆H₄C₂H₅Br.

Das trockene Kaliumsalz wurde in einem zugeschmolzenen Rohre mit concentrirter Salzsäure 4 Stunden lang bei 200° überhitzt. Das gereinigte, getrocknete Reactionsproduct siedet bei 200° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) und ist eine süsslich riechende, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die bei — 20° nicht erstarrt. Mit Salpeterschwefelsäure behandelt giebt es ein flüssiges Oel.

p-Bromäthylbenzol-*o*-sulfonsaures Baryum,

(C₆H₃C₂H₅BrS¹O₃²)₂Ba + 4 H₂O.

Dieses Salz krystallisirt in grossen, warzenähnlichen Gebilden, die in Wasser bedeutend leichter löslich sind als das *o*-bromäthylbenzol-*m*-sulfonsaure Baryum. Es entsteht in viel grösserer Menge als das erstere Salz.

0.840 g Salz gaben bei 160° getrocknet 0.080 g Wasser.

0.760 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.2705 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	9.77	9.52 pCt.
Ba	20.60	20.93 »

Das Kaliumsalz, C₆H₃C₂H₅BrS¹O₃²K + H₂O.

Es krystallisirt in leicht wasserlöslichen Schuppen, die zu Warzen anschliessen.

1.11 g Salz gaben bei 140° getrocknet 0.0615 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.61	5.54 pCt.

p-Bromäthylbenzol-*o*-sulfamid, $C_6H_3C_2H_5BrSO_2NH_2$.

Dasselbe krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die bei 123—124° schmelzen.

p-Bromäthylbenzol¹⁾, $C_6H_3C_2H_5Br$.

Das aus dem Kaliumsalze durch Ueberhitzen mit concentrirter Salzsäure gewonnene Product siedet constant bei 204° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Es ist eine stark lichtbrechende, anisartig riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei —20° nicht erstarrt. Mit Salpeterschwefelsäure giebt es ein öliges, moschusartig riechendes Derivat.

Constitution der Bromäthylbenzolsulfonsäuren.

Das Bromäthylbenzolgemenge gab beim Sulfoniren unter den oben angegebenen Bedingungen 2 ganz verschiedene Sulfonsäuren. Um die Constitution derselben zu ermitteln und zu den *o*- und *m*-Aethylbenzolsulfonsäuren zu gelangen, entbromte ich die Ammoniumsalze der beiden Säuren. Die mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit vermischten Ammonsalze wurden mit einem Ueberschusse von Zinkstaub versetzt und unter häufigem Umrühren während mehrerer Wochen der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Salze sammt dem Zink und Zinkoxyd zur Trockene eingedampft, mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und das eingedampfte Filtrat mit Aetzbaryt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Nach Entfernung des überschüssigen Aetzbaryts durch Kohlensäure wurde das entbromte Baryumsalz mehrmals umkrystallisirt und schliesslich in das Kaliumsalz übergeführt.

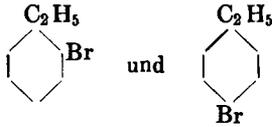
Das auf diese Weise behandelte primär entstandene, schwer lösliche bromäthylbenzolsulfonsaure Baryum erzeugte ein entbromtes Kaliumsalz, welches in der oxydirenden Kalischmelze wesentlich *m*-Oxybenzoësäure gab. Die von Spuren Salicylsäure durch Digeriren mit Chloroform befreite Säure krystallisirte aus heissem Wasser in Warzen, die mit Eisenchlorid keine Färbung zeigten und bei 200° schmolzen. Das fragliche Baryumsalz war also ein Salz der *o*-Bromäthylbenzol-*m*-sulfonsäure.

Das secundär entstandene, leichter lösliche bromäthylbenzolsulfonsaure Baryum gab nach dem Entbromen ein Kaliumsalz, welches in der oxydirenden Kalischmelze nur Salicylsäure erzeugte. Die Säure

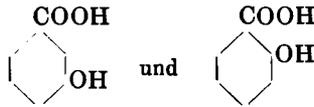
¹⁾ Dasselbe Derivat erhielt ich auch durch 24stündige Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung des *p*-äthylbenzolsulfonsauren Baryums, wobei das Brom die Sulfongruppe eliminirte.

krystallisirte in Nadeln, die bei 155° schmolzen und mit Eisenchlorid die charakteristisch violette Färbung zeigten. Das zweite Baryumsalz war also ein Salz der *p*-Bromäthylbenzol-*o*-sulfonsäure.

U e b e r s i c h t.



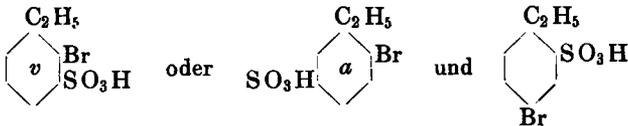
gaben nach der Entbromung der bromirten Sulfonsäuren in der Kalis-
schmelze oxydirt:



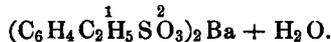
entsprechend



Die Constitution der beiden Bromäthylbenzolsulfonsäuren ist also:



o-Aethylbenzolsulfonsaures Baryum,



Das durch Entbromung dargestellte Salz bildet Blättchen, welche in Wasser bedeutend leichter löslich sind als das *p*-äthylbenzolsulfonsaure Salz.

0.820 g Salz gaben 0.030 g Wasser beim Trocknen auf 160°.

0.790 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.3625 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.43	3.66 pCt.
Ba	27.02	26.98 »

Das Cadmiumsalz, (C₆H₄C₂H₅¹SO₃²)Cd.

Das Salz krystallisirt in prachtvollen, silberglänzenden, langen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das exsiccator-trockene Salz verlor bei 140° erhitzt kein Wasser.

Das Kaliumsalz.

Das Salz bildet glänzende, in Wasser äusserst leicht lösliche Schuppen.

Das *o*-Aethylbenzolsulfamid bildet bei 99—100° schmelzende Blättchen.

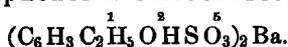


Das *o*-Aethylphenol stellte ich sowohl durch die Kalischmelze des *o*-äthylsulfonsauren Kaliums, als auch durch Diazotiren des *o*-Amidoäthylbenzols.

Das durch die Kalischmelze gewonnene, gereinigte, getrocknete *o*-Aethylphenol ist flüssig, erstarrt nicht bei -20° , siedet constant bei $209\text{--}210^\circ$. Die farblose, stark lichtbrechende, phenolartig riechende Flüssigkeit, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist, erzeugt in alkoholischer Lösung eine grünliche Färbung. Mit Brom entsteht ein voluminöser gelblicher Niederschlag. Um das *o*-Aethylphenol nach der Diazoreaction zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermaassen: Durch Eis gekühltes Aethylbenzol wurde zwecks Ueberführung in das Nitroderivat der Einwirkung von 2 Volumen rauchender und 1 Volum roher Salpetersäure unter gutem Schütteln überlassen. Das gereinigte Reactionsproduct, nach Beilstein und Kuhlberg¹⁾ ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitroäthylbenzol, wurde destillirt.

Der bei $225\text{--}245^\circ$ übergehende Antheil wurde mit Zinn und Salzsäure in das Amidoäthylbenzol übergeführt. Das gereinigte Aethylanilin wurde destillirt, wobei fast alles von $209\text{--}215^\circ$ überging. Das so gewonnene Amidoäthylbenzolgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction behandelt, die Lösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumnitritlösung allmählich versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die so gewonnene Diazoverbindung wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung durch gelindes Erwärmen zersetzt, das resultirende rothbraune Reactionsproduct wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Phenol abgehoben, mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Das getrocknete, von Aether befreite *o*-Aethylphenol wurde destillirt und erwies sich identisch mit dem durch die Kalischmelze gewonnenen Phenol. In der oxydirenden Kalischmelze erzeugte das so gewonnene *o*-Aethylphenol Salicylsäure. Da nur ein Phenol bei der Diazoreaction gebildet wurde, so wurde offenbar das *p*-Amidoäthylbenzol bei dieser Reaction zersetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 206.

o-Aethylphenol-*m*-sulfosaures Baryum,

Reines *o*-Aethylphenol wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln digerirt. Die entstandene Sulfosäure wurde in das Baryumsalz umgewandelt. Dasselbe bildet mikroskopische Blättchen ohne Krystallwasser. Mit neutraler Bleiacetatlösung und Eisenchlorid zeigt es dieselben Reactionen wie das *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsaure Salz, unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es beim Kochen mit Baryumhydrat keinen Niederschlag giebt.

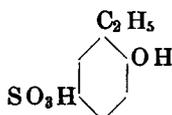
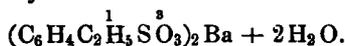
0.623 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.270 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	25.42	25.48 pCt.

Das Kaliumsalz konnte nicht gut krystallisirt erhalten werden, es enthielt kein Krystallwasser.

Constitution der *o*-Aethylphenolsulfosäure.

Das trockene Kaliumsalz wurde in der Kalischmelze oxydirt. Es resultirte ein Gemenge zweier Säuren, welche ich durch Chloroform trennte. Die in Chloroform lösliche Säure krystallisirte in schönen Nadeln, die bei 155° schmolzen und Eisenchlorid violett färbten; also war Salicylsäure nachgewiesen. Die in Chloroform unlösliche Säure wurde aus heissem Wasser in prismatischen Krystallen erhalten, welche bei 196° schmolzen und Eisenchlorid blau färbten, was auf die Oxysalicylsäure (Hydrochinoncarbonsäure) bestimmt schliessen liess. Somit war die fragliche Säure die *o*-Aethylphenol-*m*-sulfonsäure

*m*-Aethylbenzolsulfonsaures Baryum,

Das durch Entbromung der *o*-Bromäthylbenzol-*m*-sulfonsäure gewonnene Salz bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind.

0.683 g Salz gaben beim Trocknen auf 160° 0.045 g Wasser.

0.638 g Salz gaben bei 160° getrocknet 0.291 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.63	6.59 pCt.
Ba	27.02	26.82 »

Das Kaliumsalz bildet Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

m-Aethylbenzolsulfamid, $C_6H_4C_2H_5SO_2NH_2$.

Dasselbe bildet glänzende Blättchen, die bei 85—86° schmelzen.

m-Aethylphenol, $C_6H_4C_2H_5OH$.

Durch Schmelzen des *m*-äthylbenzolsulfonsauren Kaliums mit Aetzkali erhielt ich ein *m*-Aethylphenol, welches flüssig war (bei —20° nicht erstarrte), bei 202—204° siedete und in der Kalischmelze *m*-Oxybenzoësäure gab. Das *m*-Aethylphenol verhält sich ähnlich wie die Isomeren: es riecht phenolartig, ist in Wasser schwer löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, mit Eisenchlorid färbt sich seine wässrige Lösung violettgrau, mit Bromwasser giebt es einen gelblichen Niederschlag.

m-Aethylphenolsulfonsaures Baryum.

Das *m*-Aethylphenol löste ich in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure und stellte das Baryumsalz dar, welches in ziemlich leicht wasserlöslichen Warzen krystallisirte. Mit Eisenchlorid, Bleiacetatlösung zeigte es dieselben Reactionen wie die beschriebenen Isomeren, mit Baryumhydrat gab es beim Kochen keinen Niederschlag.

0.742 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 120° erhitzt kein Wasser und gaben 0.320 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.42	25.36 pCt.

Man kann das Gemenge der drei isomeren Aethylphenole dadurch trennen, dass man es im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die entstandenen Sulfonsäuren in die Baryumsalze überführt und diese mit Barytlösung kocht, alsdann fällt das *p*-Aethylphenol in Form des basischen *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsauren Baryums aus, während das *o*- und *m*-Aethylphenol in Lösung bleibt.