

0.179 g Substanz gaben 0.4187 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.  
 0.2074 g Substanz gaben 6.7 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{29}NO_4 \cdot HCl$		Gefunden
C	63.72	63.79 pCt.
H	7.58	7.27 »
N	3.54	3.74 »

Eine 2.2 procentige wässrige Lösung des Salzes zeigte im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von + 1.7°.

Das bromwasserstoffsaurer Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Chlorhydrat und krystallisirt in weissen Blättchen.

Wir haben aus den gereinigten Salzen der Propyl-, Isobutyl- und Amylverbindung die freien Alkaloide als farblose Oele wieder abgetrennt in der Hoffnung, dass es uns gelingen möchte, dieselben ebenfalls zur Krystallisation zu bringen, was allerdings bisher noch nicht möglich war; vielleicht wird aber das eine oder andere Alkaloïd während der Ferien doch noch fest, und werden wir dann später hierüber noch Angaben machen.

Die Salze der vorstehend beschriebenen 4 neuen rechtsdrehenden Alkaloide erzeugen auf der Zunge ganz ähnliche anästhesirende Wirkungen wie das gewöhnliche Cocaïn.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium schon seit einigen Wochen die Darstellung anderer acylierter Rechts-ecgoninester in Angriff genommen worden ist und insbesondere auch alle diejenigen säuresubstituirten Rechtsecgoninmethylester theils schon dargestellt worden sind, theils noch dargestellt werden sollen, von denen die entsprechenden vom gewöhnlichen Ecgonin sich ableitenden Isomeren schon bekannt sind.

#### 146. J. Stahl: Ueber Aethylxylole.

(Eingegangen am 31. März.)

Jacobsen<sup>1)</sup> publicirte vor einiger Zeit Notizen über die vermittelst der 3 isomeren Monobromxylole nach Fittig's Methode gewonnenen Aethylxylole und ihre Sulfoderivate. Wiederholungen und Erweiterungen dieser Versuche ergaben nachstehende Resultate.

#### I. Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf die Monobromderivate der 3 isomeren Xylole.

Die Synthesen wurden in bekannter Weise ausgeführt. Sie verliefen bei gewöhnlicher Temperatur glatt und waren nach 6—8 Tagen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2515.

beendet. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug durchschnittlich 20—25 pCt. der theoretischen.

A. Aethylmetaxylole,  $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot C_2H_5$ .

Der reine Körper siedet bei 185—186°<sup>1)</sup>. Er löst sich schon in der Kälte leicht in concentrirter Schwefelsäure.

Die Sulfonsäure scheidet sich auf Zusatz von Eisstückchen als krystallinischer Kuchen aus.

Das sulfonsaure Baryum wurde schon von Jacobsen (loc. cit.) beschrieben.

Krystallwasserbestimmung:

1.5480 g Salz verlieren bei 110—115° 0.0908 g.

	Berechnet	Gefunden
2H <sub>2</sub> O	6.01	5.87 pCt.

Baryumbestimmung:

1.9855 g wasserfreies Salz ergaben 0.4065 g Baryumsulfat, entsprechend 0.2390 g Baryum.

	Ber. für (C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden
Ba	24.34	24.25 pCt.

Das sulfonsaure Natrium, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>Na + 2H<sub>2</sub>O, ist auch in kaltem Wasser ungemein leicht löslich.

Krystallwasserbestimmung:

1.2365 g Salz verlieren 0.1604 g.

	Berechnet	Gefunden
2H <sub>2</sub> O	13.24	12.97 pCt.

Das Sulfamid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>·SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, zeigt die von Jacobsen (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt wurde gleichfalls von mir bei 148° gefunden.

Trinitroäthylmetaxylole, C<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, wurde mit Salpeterschwefelsäure erhalten in weissen Nadeln, die in Alkohol mässig leicht löslich sind. Schmp. 127°.

Stickstoffbestimmung:

0.2108 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 762 mm Druck und 25.5° C. 30.2 ccm Stickstoff.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
N	15.61	15.99 pCt.

Tribromäthylmetaxylole, durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit überschüssigem Brom erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, weissen, prismatischen Nadeln. Schmp. 94°—95°.

<sup>1)</sup> Ernst und Fittig, Ann. Chem. Pharm. 139, 192. — Jacobsen, loc. cit.

0.8235 g Substanz gaben nach Carius' Methode 1.2456 g Bromsilber, entsprechend 0.5309 g Brom.

Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3$	Gefunden
Br 64.69	64.37 pCt.

Oxydation: Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Aethylmetaxylole die Xylylsäure  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot COOH$  vom Schmp.  $125^\circ$ . Bei der Destillation des Calcium-Salzes dieser Säure mit Kalk ging Metaxylole über, das durch sein bei  $175^\circ$  schmelzendes Trinitroderivat identifiziert wurde.

### B. Aethylparaxylole.

Der reine Kohlenwasserstoff siedete bei  $185^\circ$ . Die Sulfonsäure krystallisiert in grossen Blättern (vgl. Jacobsen, loc. cit.).

Sulfonsaures Baryum. Dasselbe ist wasserfrei.

Baryumbestimmung:

1.3050 g Salz gaben 0.5367 g Baryumsulfat, entspr. 0.3156 g Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 24.34	24.18 pCt.

Sulfonsaures Natrium (Jacobsen, loc. cit.).

Krystallwasserbestimmung:

0.8734 g Salz verloren bei  $110-115^\circ$  0.8155 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3Na + 1 \text{ Mol. } H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 7.09	6.63 pCt.

Sulfonsaures Kalium. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in gut ausgebildeten, flachen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung:

0.6962 g Salz erleiden einen Gewichtsverlust von 0.0470 g.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3K + 1 H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 6.67	6.75 pCt.

Sulfonsaures Kupfer, in heissem wie kaltem Wasser schwer löslich. Hellblaue, flimmernde Blättchen. Das wasserfreie Salz ist gelblich grün gefärbt.

Wasserbestimmung:

1.0213 g Salz verlieren 0.2303 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 8H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 22.74	22.55 pCt.

Das Sulfamid, wie das Trinitro- und das Tribromderivat entsprechen Jacobsen's (loc. cit.) Beschreibung.

Aethylparaxylole, erhalten durch Schmelzen des sulfonsauren Kaliums mit Kalihydrat, wurde durch wiederholte Destillation gereinigt. Es siedete bei  $245^\circ$  und erstarrte nur schwierig zu concentrisch gruppirten, strahligen Massen. Nach mehrmaliger Umkrystalli-

sation aus Petroleumäther lag der Schmelzpunkt bei 37°. Eisenchlorid giebt in wässriger Lösung keine, in alkoholischer eine intensiv grüne Färbung.

Oxyisoxylsäure. Bei andauerndem Schmelzen des äthyl-*p*-xylolsulfonsauren Kaliums mit Kalihydrat wurden kleine Mengen einer in feinen Nadeln krystallisirenden Oxysäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 140—142° lag, und die in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blau-violette Färbung gab. Sie scheint letzterer Reaction und ihrem Schmelzpunkte nach zweifelsohne identisch zu sein mit der Säure  $C_6H_2 \cdot COOH \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{CH_3}$ , welche von Gunter<sup>1)</sup> neben zwei anderen, Eisen nicht bläuenden Säuren beim Schmelzen von Bromxylsäure mit Kalihydrat erhalten wurde, und der Gunter eine intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid und den Schmelzpunkt 144° zuschreibt. Gleichfalls identisch scheint mit dieser Säure die von Oliveri<sup>2)</sup> aus Paraxylenol, Natrium und Kohlensäure erhaltene *p*-Xyletinsäure vom Schmelzpunkt 137° zu sein, die gleichfalls die Eisenreaction zeigt.

Demnach würde das beschriebene Phenol die Constitution  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{C_2H_5} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{CH_3}$  und die Sulfonsäure des Aethylparaxylols die Constitution  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{C_2H_5} \cdot SO_3H \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{CH_3}$  haben.

Oxydation des Aethyl-*p*-xylols. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurde eine in schönen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Säure erhalten, die identisch ist mit der zuerst von Jacobsen<sup>3)</sup> und später von Claus und Wollner<sup>4)</sup> auf anderen Wegen dargestellten Isoxylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{COOH} \cdot \overset{4}{CH_3}$ . Bei der Destillation der Salze mit Kalk liefert sie Paraxylole, das durch das Erstarren in der Kälte und das bei 139° schmelzende Trinitroproduct nachgewiesen wurde.

### C. Aethylorthoxylole, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{C_2H_5}$ .

Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffes liegt bei 187—188°. Er wird bei —20° noch nicht fest. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte leicht zur Sulfonsäure, die sich auf Zusatz von wenig Wasser in tafelförmigen Krystallen ausscheidet.

Sulfonsaures Baryum. Das Salz ist in kaltem wie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Weisse Blättchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1608.

<sup>2)</sup> Gazzetta Chimica Italiana, XII, 166.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2111.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1858.

0.5644 g Salz verloren bei 110° 0.0484 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 8.75	8.58 pCt.

#### Baryumbestimmung:

0.4201 g wasserfreies Salz gaben 0.1748 g Baryumsulfat, entsprechend 0.1028 g Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 24.34	24.47 pCt.

Sulfonsaures Natrium. Kleine, weisse Blättchen, selbst in kaltem Wasser leicht löslich.

0.5305 g Salz verloren 0.0520 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 10.26	9.81 pCt.

Das Sulfamid wurde von Jacobsen (loc. cit.) dargestellt und konnte ich dessen Angaben bestätigen.

Das Trinitroderivat des Aethyl-*o*-xylols krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 121°.

Das Tribromproduct ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesem in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 93°.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht der Kohlenwasserstoff in die Paraxylylsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{COOH}$ , vom Schmelzpunkt 163° über. Bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit Kalk ging Orthoxylol über.

## II. Einwirkung von Bromäthyl und Aluminiumchlorid auf Metaxylol.

250 g reines Metaxylol und 250 g Aethylbromid wurden mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction begann sofort. Nach 48stündiger Einwirkung bei einer Temperatur von 40° wurde unterbrochen, das Reactionsgemisch bei bekannter Weise behandelt und der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zunächst viel unverändertes resp. zurückgebildetes Metaxylol über, dann von 175—200° ein ungefähr gleiches Quantum. Höher siedende Kohlenwasserstoffe waren nur in geringer Menge entstanden. Aus der zweiten Portion wurden circa 100 g zwischen 182 und 186° siedenden Aethylxylols gewonnen.

Da das so gewonnene Product unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Isomeren sein musste, so wurde aus einer Probe das Sulfamid dargestellt und sofort das Auftreten zweier Krystallformen constatirt: derbe, centimetergrosse Prismen neben langen, spiessigen Nadeln. Eine Trennung der Bestandtheile des gesammten Reactions-gemenges durch fractionirte Krystallisation der Sulfonsäuren oder von deren Salzen gelang nicht. Sie wurde demnach, wenn auch nur sehr schwierig, durch die Sulfamide bewerkstelligt.

A. Die eben beschriebenen, dem Gewicht nach etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge betragenden, büschelig gruppirten Nadeln wurden durch Auslesen von den Prismen getrennt. Ihr Schmelzpunkt lag nach wiederholter Reinigung bei  $126^{\circ}$ . Aus diesem Sulfamid wurde im Druckrohr mit verdünnter Salzsäure der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Derselbe siedete nach Rectification bei  $188^{\circ}$ . Er erstarrt in der Kältemischung nicht. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure lieferte er eine Säure, die wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt  $164^{\circ}$  zeigte, also sehr annähernd den Schmelzpunkt der Mesitylsäure ( $166^{\circ}$ ), mit der die Säure auch in der Krystallform übereinstimmte. Die Identität der beiden Säuren wurde bewiesen durch die Bildung von Metaxylyl bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk und dessen bei  $176^{\circ}$  schmelzendes Trinitroproduct.

Es kommt demnach dem vorliegenden Aethyl-*m*-xylyl die Constitution zu:  $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^3 \cdot C_2H_5^5$ . Derselbe Kohlenwasserstoff ist früher bereits auf anderen Wegen dargestellt worden: von Jacobsen<sup>1)</sup> durch Condensation von Methyläthylketon mit Schwefelsäure neben Methyläthylbenzol, ferner von Wroblewsky<sup>2)</sup> aus dem symmetrischen Monobromxylyl mit Bromäthyl und Natrium. Vielleicht hat auch Holtmeyer<sup>3)</sup>, der bei der Condensation von käuflichem Aceton mit Salzsäure neben Mesitylen einen bei  $195^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff erhielt, in letzterem Körper dieses Aethylxylyl unter Händen gehabt.

Das symmetrische Aethylxylyl löst sich bereits in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure. Zusatz von wenig Wasser scheidet die Sulfonsäure ölig ab.

Sulfonsaures Baryum. In kaltem wie heissem Wasser schwer löslich, scheidet es sich in kleinen, weissen Blättern ab. Es ist wasserfrei.

#### Baryum-Bestimmung:

0.7462 g Substanz gaben 0.3040 g Baryumsulfat, entsprechend 0.1788 g Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 24.34	23.96 pCt.

Sulfonsaures Kalium. In Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt es in kleinen, flachen Nadeln.

#### Krystallwasserbestimmung:

1.3618 g Salz erlitten einen Verlust von 0.1655 g.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3K + 2H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 12.50	12.23 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1432.

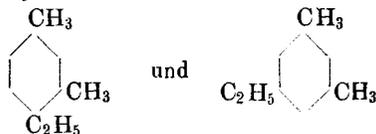
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **192**, 217.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie **10**, 689.

Das Sulfamid hat die oben beschriebenen Eigenschaften. Es ist in kaltem Alkohol leicht löslich. Schmp. 126°.

B. Der andere Theil des Sulfamids war in grossen Prismen krystallisirt, die anfangs den Schmp. 122—123° zeigten. Es zeigte sich jedoch bald, dass noch Theile des anderen Sulfamids der Substanz anhafteten, die nur durch sehr oft wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol entfernt werden konnten. Das nunmehr einheitliche Sulfamid schmolz bei 148°, zeigte mithin denselben Schmelzpunkt, wie das Sulfamid des Aethylmetaxylois  $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3 : 4$ . Eine genauere Untersuchung des aus dem Sulfamid abgesprengten Kohlenwasserstoffs und seines Oxydationsproductes, der Xylylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{COOH}}$  (Schmp. 125°), ergab in der That die vollständige Identität beider Körper.

Es entstehen demnach bei der Friedel-Crafts'schen Synthese die beiden Aethylxylole:



Rostock. Universitäts-Laboratorium.

#### 147. Albert Neumann: Ueber einige substituirte Phtalimide und deren Ueberführung in die entsprechenden primären Amine.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 31. März.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Phtalimidkalium auf Halogenverbindungen theile ich folgende Untersuchungen mit, welche ich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel angestellt habe.

##### I. Phtalimidkalium und Desylbromid.

Desylphtalimid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das als Ausgangsmaterial dienende Desylbromid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  wird aus Brom und Desoxybenzoin bereitet<sup>2)</sup>. Letz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2224, 2869; XXI, 556, 576, 2669, 2684, 2700; XXII, 3259, 3335; XXIII, 337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1355. Ann. Chem. Pharm. 155, 68.