

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	8.37	8.66 pCt.
Ba	23.18	23.42 »

Während also das mit Schwefelsäure dargestellte Bariumsalz nur 1 Molekül Wasser enthält, weist dieses 3 Moleküle Wasser auf.

Die Verschiedenheit der beiden Sulfonsäuren gab sich auch zu erkennen durch den Vergleich der Sulfamide.

Das Bariumsalz mit 3 Molekülen Wasser lieferte auf die bekannte Weise ein schon bei 86° schmelzendes Sulfamid, welches aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadelchen krystallisirte.

Wenn es sich bestätigt, was ziemlich sicher erscheint, dass das Aethylpseudocumol bei beiden Methoden der Sulfonirung keine Umlagerung erlitten hat, so lässt sich also leicht nach Belieben die eine oder die andere der beiden möglichen Sulfonsäuren gewinnen, je nachdem man concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin verwendet.

## 225. A. Töhl und A. Geyger: Ueber das symmetrische und das unsymmetrische Aethylmetaxylole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Die Untersuchung der zwischen 170—200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröles führte Jacobsen<sup>1)</sup> zu der Darstellung einiger Aethylmethylbenzole. Seine Mittheilungen über die aus den gewöhnlichen Monobromderivaten der drei Xylole durch die Fittig'sche Synthese erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden dann durch eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Stahl<sup>2)</sup> ergänzt, der auch auf dem Wege der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Metaxylole neben dem unsymmetrischen Aethylmetaxylole die symmetrische Verbindung erhielt. Schliesslich wurden von Uhlhorn<sup>3)</sup> in den Producten der Destillation von Campher mit Chlorzink Aethylxylole aufgefunden.

Da die Angaben Stahl's über den symmetrischen Kohlenwasserstoff nur spärliche sind, haben wir die von Stahl ausgeführte Reac-

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XIX, 2515.

<sup>2)</sup> Stahl, diese Berichte XXIII, 988.

<sup>3)</sup> Uhlhorn, diese Berichte XXIII, 2346.

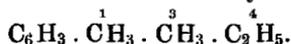
tion wiederholt und auch den Kohlenwasserstoff aus dem symmetrischen Monobromxylyl<sup>1)</sup> und Aethylbromid nach der Fittig'schen Synthese dargestellt.

Der auf die letzte Weise dargestellte bei 186° siedende Kohlenwasserstoff stimmte mit dem früher von Jacobsen<sup>2)</sup> durch Condensation von rohem Aceton erhaltenen überein. Der Schmelzpunkt des durch längere Einwirkung von Brom bei Gegenwart von etwas Jod erhaltenen Tribromderivates wurde gefunden bei 216—217° (Jacobsen 218°) und der des Trinitroproductes, erhalten durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme, lag bei 234—235° (Jacobsen 238°). Die Analysen stimmten in beiden Fällen auf Tridervate.

Die Trennung des nach der Friedel-Crafts'schen Reaction erhaltenen bei 182—186° siedenden Kohlenwasserstoffgemenges konnte leider nicht in einfacherer Weise ausgeführt werden, als von Stahl angegeben ist, nämlich durch die Sulfamide, nur dass nach der Abscheidung des zunächst öligen Sulfonsäuregemisches aus der Schwefelsäurelösung durch Eis tafelförmige Krystalle isolirt werden konnten, die das bei 147—148° schmelzende Sulfamid ergaben, also von dem unsymmetrischen Aethylmetaxylyl derivirten; aber nur der kleinste Theil dieser Sulfosäure wurde so abgeschieden.

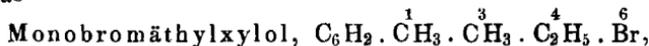
Nach Isolirung genügender Mengen der bei 147—148° resp. bei 127—128° schmelzenden Sulfamide wurde aus ersterem das unsymmetrische, aus letzterem das symmetrische Aethylmetaxylyl mit Salzsäure abgesprengt. Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe wurde durch die Oxydationsproducte, Xylylsäure resp. Mesitylensäure bestätigt.

#### A. Unsymmetrisches Aethylmetaxylyl,



Das Tribrom- und das Trinitroproduct entsprachen den Angaben von Stahl.

Das



wurde auf die gewöhnliche Weise als ein bei 247—248° siedendes Oel erhalten.

Zur Ermittlung der Constitution wurde der Körper mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die erhaltene Säure erwies sich als die bei 172—173° schmelzende Bromxylylsäure, welche von Süssenguth<sup>3)</sup> und später von Walcker<sup>4)</sup> durch Oxydation des festen

<sup>1)</sup> Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192, 215.

<sup>2)</sup> Jacobsen, diese Berichte VII, 1432.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 244.

<sup>4)</sup> Walcker, Dissertation Rostock 1890.

Brompseudocumols erhalten wurde. Dem Bromderivat kommt also hiernach die symmetrische Formel zu.

Das

### Mononitroäthylxylol

wurde dargestellt durch Eintragen des Kohlenwasserstoffes in kalte concentrirte Salpetersäure. Es ist ein bei 270—272° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel.

Das durch Reduction der Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure gewonnene

### Amidoäthylxylol

ist eine farblose, an der Luft sich leicht bräunende Flüssigkeit, die bei einem Druck von 20 mm bei 144—145° siedet.

Das schwefelsaure Salz  $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4 + H_2O$  krystallisirt in kleinen weissen Blättchen, die sich am Licht bald röthen.

1.264 g verloren 0.057 g Wasser.

0.551 g wasserfreies Salz gaben 0.327 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	4.56	4.50 pCt.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24.74	24.86 »

Die Constitution der Base, also auch die des Mononitroäthylxylols wurde als die symmetrische erkannt, da nach Ersetzung der Amidogruppe durch Brom und Oxydation des Bromderivates mit Chromsäure in Eisessig wieder die oben erwähnte bei 172—173° schmelzende Bromxylsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{COOH} \cdot \overset{6}{Br}$ , erhalten wurde.

Um auch die Constitution der Sulfonsäure festzustellen, wurde das bei 148° schmelzende Sulfamid in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die in langen Nadeln krystallisirende Sulfaminsäure schmolz bei 266—267° und lieferte ein in Tafeln krystallisirendes Kaliumsalz, welches 1 Molekül Wasser enthielt.

0.845 g lufttrockenes Salz verloren 0.0559 g Wasser.

	Ber. für 1 Mol. Wasser	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.33	6.66 pCt.

Die Säure entspricht den Eigenschaften der von Jacobsen<sup>1)</sup> und Meyer durch Oxydation des Pseudocumolsulfamids dargestellten Sulfaminxylsäure  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{COOH} \cdot \overset{6}{SO_2} \cdot NH_2$ . Das Sulfamid des Aethylxylols, also auch die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff entstehende Sulfonsäure besitzen demnach die symmetrische Constitution.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 190.

## B. Symmetrisches AethylxyloL.



Die Bestimmung der Constitution des bei 128° schmelzenden Sulfamids, aus dem dieser Kohlenwasserstoff gewonnen wurde, geschah wieder durch Oxydation des Amids mit Kaliumpermanganat. Die resultirende Sulfaminsäure gab beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° Mesitylsäure und schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 275°. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Jacobsen<sup>1)</sup>

für die Sulfaminmesitylsäure  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{SO}_2\text{NH}_2} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{COOH}}$  angegebenen (276°) fast überein. Da die zweite mögliche Sulfaminmesitylsäure  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{SO}_2\text{NH}_2} \cdot \overset{5}{\text{COOH}}$  schon bei 263° schmilzt (Jacobsen) und überdiess dasjenige Sulfamid des symmetrischen AethylxyloLs, welches bei der Oxydation diese Säure liefern würde, niedriger schmilzt als das hier angewandte, nämlich bei 116 bis 117° (siehe unten), so ist für das bei 128° schmelzende Sulfamid die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{SO}_2\text{NH}_2} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{C}_2\text{H}_5}$  bewiesen.

Die Constitution des durch Bromiren des symmetrischen AethylxyloLs bei Gegenwart von Jod erhaltenen



ergab sich aus der durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen Brommesitylsäure. Diese schmolz bei 211°.

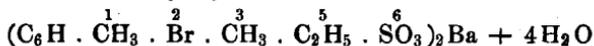
Von den beiden möglichen Brommesitylsäuren schmilzt die eine  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{5}{\text{COOH}}$  bei 146—147°, die andere  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{COOH}}$  bei 214—215°<sup>2)</sup>.

Es unterliegt also auch keinem Zweifel, dass die für das MonobromäthylxyloL oben angegebene Constitutionsformel die richtige ist. Aus derselben erhellt, dass durch Einführung einer Sulfongruppe nur eine Sulfonsäure des BromäthylxyloLs sich bilden kann, vorausgesetzt, dass nicht eine Umlagerung mit der Sulfurirung gleichzeitig stattfindet. Da die Schwefelsäure besonders bei Tetra- und Pentaderivaten des Benzols leicht Umlagerungen herbeiführt, während Schwefelsäurechlorhydrin meistens nur substituierend wirkt, liessen wir letzteres in berechneter Menge auf das BromäthylxyloL einwirken. Aus der gebildeten halbflüssigen Masse wurde die Sulfonsäure mit Wasser ausgezogen und der in Wasser unlösliche Theil (Sulfochlorid) durch Digeriren mit alkoholischer Natronlauge in das Natronsalz verwandelt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 177.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 8 und 193, 172.

## Bromäthylxylolsulfonsaures Barium



krystallisirt in Blättchen und ist in Wasser schwer löslich.

0.340 g lufttrockenes Salz verloren 0.031 g Wasser.

0.432 g wasserfreies Salz gaben 0.229 g Silberbromid.

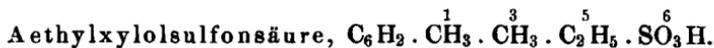
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	9.07	9.11 pCt.
Br	22.19	22.46 »

## Bromäthylxylolsulfonsaures Cadmium

ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und bildet Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser.

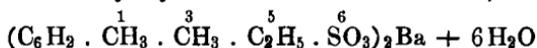
0.326 g lufttrockenes Salz verloren 0.023 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.2	7.05 pCt.



Um zu dieser der oben erwähnten Sulfonsäure, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das symmetrische Aethylxylol entsteht, isomeren Säure zu gelangen, wurde das aus dem Bromäthylxylolsulfochlorid mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Natronsalz entbromt. 20 g desselben wurden mit Zinkstaub und starkem Ammoniak verrieben und das Gemenge 3 Tage stehen gelassen. Das Reactionsproduct wurde zur Trockne gebracht und der wässrige Auszug mit Bariumacetatlösung gefällt. Durch Umkrystallisiren wurde das

## Aethylxylolsulfonsaure Barium,



in Nadeln erhalten.

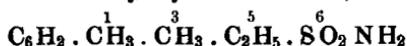
0.505 g lufttrockenes Salz verloren 0.080 g Wasser.

0.544 g wasserfreies Salz gaben 0.228 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> H	16.09	15.84 pCt.
Ba	24.33	24.63 »

Das Bariumsalz der isomeren Sulfonsäure des symmetrischen Aethylxylols bildet nach Stahl wasserfreie Blättchen.

## Aethylxylolsulfamid,

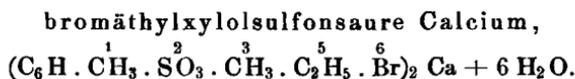


krystallisirt in kleinen Blättchen, die bei 116—117° schmelzen.

## Zweite Bromäthylxylolsulfonsäure.

Während die oben erwähnte Bromäthylxylolsulfonsäure erhalten wurde durch Sulfoniren des Bromäthylxylols, musste die Bromirung der Sulfonsäure  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot SO_3H \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{C_2H_5} \cdot \overset{5}{Br}$  zu der isomeren Verbindung des Kohlenwasserstoffes führen.

Zu der wässrigen Lösung von äthylxylolsulfonsaurem Natron wurde die berechnete Menge Brom, in Salzsäure gelöst, hinzugegeben. Die von dem entstandenen öligen Niederschlage (bromirtes Aethylxylol) getrennte saure Flüssigkeit gab mit kohlensaurem Kalk gesättigt das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, in glänzenden Blättern krystallisirende



0.479 g lufttrockenes Salz verloren 0.068 g Wasser.

0.342 g wasserfreies Salz ergaben 0.202 g Bromsilber.

0.421 g wasserfreies Salz ergaben 0.0915 g Anhydrid.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	14.75	14.19 pCt.
Br	25.64	25.14 »
Ca	6.41	6.41 »

Aus dem Calciumsalz wurde nach Ueberführung in das Natronsalz auf die bekannte Weise das Sulfamid dargestellt. Es krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Bei der oben erwähnten Gewinnung der beiden Aethylmetaxylole aus den Producten der Einwirkung von Aethylbromid und Aluminiumchlorid auf *m*-Xylol zeigte es sich, dass neben den beiden Sulfamiden, die das unsymmetrische und das symmetrische Aethylxylol lieferten, noch ein nicht krystallisirendes in der Mutterlauge vorhanden war. Dieses konnte sich entweder von einem dritten bei der Friedel-Crafts'schen Reaction entstandenen Aethylxylol ableiten, oder es konnte bei der Sulfonirung aus dem unsymmetrischen Kohlenwasserstoff noch eine zweite Sulfosäure gebildet sein.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das nicht krystallisirte Sulfamid mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt und der gebildete bei 183—185° siedende Kohlenwasserstoff mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die resultirende Säure erwies sich als die Paraxylylsäure  $[CH_3 : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 4]$ . Sie schmolz bei 162° und das Calciumsalz gab mit Aetzkalk erhitzt Orthoxylyol.

Es war also der dem nicht krystallisirenden Sulfamid zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff das von Jacobsen dargestellte Aethylorthoxyloyl  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{C_2H_5}$ . Nach dessen Angabe schmilzt das Sulfamid in reinem Zustande bei  $126^\circ$ , scheidet sich aber aus Weingeist zunächst ölig ab.

Das Aethylorthoxyloyl muss also, da vom Metaxyloyl ausgegangen wurde, seine Entstehung der umlagernden Wirkung des Aluminiumchlorids verdanken.

## 226. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Ueber Halogenderivate der China-Alkaloide.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. April.)

Frühere Versuche von Zorn, Skraup, Hesse, sowie von uns haben das allgemeine Resultat ergeben, dass die China-Alkaloide sich mit Halogenwasserstoffsäuren stärkster Concentration vereinigen zu zweifach sauren Salzen halogenhaltiger Basen, welche sich von den ursprünglichen Alkaloiden durch den Mehrgehalt der Elemente von einem Molekül Halogenwasserstoff unterscheiden. So giebt z. B. Cinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , mit stärkster Bromwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur das zweifach bromwasserstoffsäure Salz des Hydrobromcinchonins,  $C_{19}H_{23}BrN_2O, 2HBr$ . Ferner hatten wir gezeigt, dass Cinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , sowie die beiden »Anhydrobasen« des Cinchonins und Chinins, das Cinchen  $C_{19}H_{20}N_2$  und das Chinin  $C_{20}H_{23}N_2O$ , bei geeigneter Behandlung mit Brom zweisäurige, farblose Basen,  $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ , resp.  $C_{19}H_{20}Br_2N_2$  und  $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$  liefern, welche zwei Atome Brom an Kohlenstoff gebunden enthalten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali gaben diese »Dibromide« zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und gingen in halogenfreie, wasserstoffärmere »Dehydrobasen« über.

In neuester Zeit sind nun von verschiedenen Seiten Arbeiten über Additionsproducte von Chinabasen mit Halogenwasserstoffsäuren publicirt oder angekündigt worden. Es dürfte daher den in dieser Richtung arbeitenden Fachgenossen die Mittheilung einiger Ergänzungen und Nachträge zu unseren früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> über Additionsproducte von China-Alkaloiden nicht unwillkommen sein.

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte XIX, 2853 und XX, 2510.