

schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und in heissem wässrigem Natriumcarbonat. Die Lösung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem von Otto aus Quecksilberphenylchlorid und Silberoxyd dargestellten Quecksilberphenylhydroxyd, das leicht löslich in Wasser ist und begierig in das Carbonat übergeht. Wir erinnern übrigens daran, dass das Quecksilberoxyd nur als solches und nicht als Hydroxyd bekannt ist.

Das Quecksilberdianisyl ist eine sehr reactionsfähige Substanz, die sich leicht mit anorganischen Chloriden, wie PCl_3 , BCl_3 , JCl_4 unter Bildung entsprechender Anisylverbindungen umsetzt, mit deren Studium wir beschäftigt sind.

Aachen, im Juli 1890.

367. E. Uhlhorn: Zur Kenntniss der Laurole.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Unterwirft man den Japancampher der Destillation mit Chlorzink, so entstehen neben Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Cymol grössere Mengen von Kohlenwasserstoffen, die zwischen $180 - 200^\circ$ siedend. Von Fittig, Köbrig und Jilke¹⁾ ist diese Fraction genauer untersucht und durch öftere fractionirte Destillation eine Anhäufung eines bei 188° siedenden Kohlenwasserstoffes erzielt worden. Gestützt auf Elementaranalysen, Oxydationsproducte u. s. w.²⁾ sprachen sie diesen Körper, den sie Laurol nannten, als ein Propylxylole an. — Später stellte Reuter³⁾ ähnliche Versuche mit dem bei $185 - 195^\circ$ siedenden Antheil an und stellte die Anwesenheit von verschiedenen Laurolen, die durch ihre sulfonsauren Baryumsalze getrennt wurden, fest. Auch er betrachtete Laurol als Propylxylole. — Kurz darauf veröffentlichten Armstrong & Miller⁴⁾ in ihrer Abhandlung »zur Kenntniss des Camphers«, dass der bei den Campher- und Chlorzinkdestillationen auftretende, bei 189° siedende Kohlenwasserstoff ein Dimethyläthylbenzol

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 151.

³⁾ Diese Berichte XVI, 627.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2257.

sei. Auch Montgolfier¹⁾ theilt einem mit Laurol benannten, bei 195° siedenden und auf dieselbe Weise gewonnenen Kohlenwasserstoff die Formel C₁₀H₁₄ zu und betrachtet ihn als ein Isomeres des Cymols. Um diese widersprechenden Angaben klar zu legen, nahm ich auf Anrathen des verstorbenen Hrn. Prof. Jacobsen das Studium der Producte der Destillation wieder auf und kam zu folgenden Resultaten. — Nachdem das Rohgemenge der Kohlenwasserstoffe von Phenolen befreit, gewaschen und getrocknet war, wurde es über Natrium destillirt. Die so erhaltenen, farblosen Kohlenwasserstoffe wurden alsdann der fractionirten Destillation unterworfen, worauf die Fractionen 180—185°, 185—190°, 190—195°, jede für sich, mittelst concentrirter Schwefelsäure in die Sulfonsäuren übergeführt wurden. Es war jedoch nicht möglich, sowohl krystallisirte Sulfonsäuren zu erhalten wie auch eine Trennung der sulfonsauren Baryumsalze durch fractionirte Krystallisation zu erzielen. Aus diesem Grunde wurden weitere Mengen des Kohlenwasserstoffes Grad für Grad fractionirt und verarbeitet.

1. Fraction 183—184.5°, mit concentrirter Schwefelsäure keine krystallisirende Sulfonsäure gebend.

Das sulfonsaure Baryum, welches (neben undeutlich krystallinischen Salzgemengen) in grosser Menge entstand, ist wasserfrei und bildet dünne, glänzende, schwerlösliche Blättchen.

Baryumbestimmung:

0.2404 g Salz ergaben 0.058 g Baryum.

Berechnet für propylxylolsulfonsaurem Baryum = 23.2 pCt.

» » äthylxylolsulfonsaurem » = 24.3 »

Gefunden = 24.7 »

Natriumsalz, dünne, atlasglänzende Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Kupfersalz, mit 8 Mol. Krystallwasser, hellblaue Blättchen, im wasserfreien Zustande gelbgrün.

Sulfamid, Nadeln, bei 115—117° schmelzend, aus denen mittelst Salzsäure im Druckrohr ein Kohlenwasserstoff abgesprengt wurde, dessen Siedepunkt bei 186° lag.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes ergab die Isoxylylsäure, Schmelzpunkt 132°.

2. Fraction 185—187°. Die nach Verarbeitung dieser Fraction gewonnenen Resultate sind nicht erheblich, da die Trennung der schlecht krystallisirenden Salze nicht möglich war. Aus dem sulfonsauren Natron jedoch wurde mittelst Phosphorpentachlorid eine grössere Menge.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 14, 91. Jahresbericht 1878, 649.

Sulfamid isolirt, welches bei 148° schmolz. Die Oxydation des hieraus abgesprengten, bei 186° siedenden Kohlenwasserstoffs ergab die Xylylsäure, $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{H}}\text{COOH}$ vom Schmelzpunkt 126°.

3. Fraction 188—190°, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt keine krystallisirende Sulfonsäure gebend.

Das sulfonsaure Baryum, welches in der Hauptmenge entsteht, krystallisirt in atlasglänzenden, rhombischen Tafeln mit 3 Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.2106 g Salz verloren 0.0182 g Wasser.

Berechnet für äthylxylylsulfonsaurem Baryum = 8.7 pCt. Wasser.

Gefunden = 8.6 » »

Baryumbestimmung:

0.2045 g wasserfreies Salz ergeben 0.0497 g Baryum.

Berechnet für äthylxylylsulfonsaurem Baryum = 24.3 pCt.

» » propylxylylsulfonsaurem » = 23.2 »

Gefunden = 24.3 »

Natriumsalz, leicht löslich, mit 1½ Mol. Krystallwasser.

Magnesiumsalz, lange Nadeln, mit 9 Mol. Krystallwasser.

Kupfersalz, leicht löslich, feine Nadeln, mit 8 Mol. Krystallwasser.

Sulfamid, lange Nadeln, bei 126° schmelzend.

Der aus diesem abgesprengte Kohlenwasserstoff ergab nach der Oxydation mit Salpetersäure die Paraxylylsäure vom Schmelzpt. 163°.

Die Fractionen 190—192° und 193—196° ergaben nach Herstellung der Sulfonsäuren und ihrer Baryumsalze vor allem das Baryumsalz der 3. Fraction mit 3 Mol. Wasser und das wasserfreie der 1. Fraction 183—185°. Ferner wurden grössere Mengen eines äusserst leicht löslichen, gummiartig eintrocknenden Salzes gewonnen, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Nach diesen Beobachtungen komme ich zu dem Schluss, dass die bei der Destillation von Campher mit Chlorzink auftretenden Kohlenwasserstoffe der Fraction 180—195° neben anderen jedenfalls 2 Aethylxylyle enthalten, deren Identität durch die übereinstimmenden Eigenschaften der Salze, Sulfamide und Oxydationsproducte mit denjenigen der synthetisch dargestellten Aethylxylyle ¹⁾ bei der Ortho ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\overset{3}{\text{H}}\overset{4}{\text{H}}\text{C}_2\overset{5}{\text{H}}_5$) und Paraverbindung ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}_2\overset{3}{\text{H}}_5\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3$) festgestellt ist. Aus der Fraction 185—187° gelang es nicht, die sulfonsaurem Salze in so reinem Zustande zu bekommen, um ihre Eigenschaften mit denen des synthetisch dargestellten Aethylmetaxylyls $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{H}}\text{C}_2\overset{5}{\text{H}}_5$ vergleichen zu können.

¹⁾ Stahl, Diss. Rostock 1889. Geyger, Diss. Rostock 1890.

Jedoch die Isolirung des bei 148° schmelzenden Sulfamids, welches dem des Aethylmetaxylois $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5$ entspricht, sowie eine Constitutionsbestimmung des aus dem Sulfamide erhaltenen Kohlenwasserstoffs lassen auf die Anwesenheit auch des Aethylmetaxylois einen nahezu sicheren Schluss ziehen ¹⁾.

368. E. Uhlhorn: Ueber Propylxylole.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Ansicht Fittig's etc. ²⁾ und Reuter's ³⁾ ist das bei der Destillation von Chlorzink mit Campher entstehende, bei 188 resp. bei 191° siedende Laurole ein Propylxylole. Da die Propylxylole synthetisch noch nicht dargestellt wurden, so ist aus diesem Grunde wie auch, um die bei der Campher-Destillation auftretenden Laurole mit ersteren vergleichen zu können, diese Arbeit unternommen worden.

I. Propylorthoxylole, $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3\overset{4}{\text{C}}\text{H}_7$, Sdp. 209°, bei — 20° nicht fest werdend, dargestellt aus Monobromorthoxylole und Propylbromid nach der Fittig'schen Synthese.

Propyl-*o*-xyloisulfonsäure, dünne Nadeln.

Propyl-*o*-xyloisulfonsaures Baryum, warzenförmige Krystalldrüsen mit 3½ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.3101 g lufttrockenes Salz verliert bei 120° = 0.0284 g Wasser.

	Ber. auf 3½ Mol.	Gefunden
H ₂ O	9.4	9.16 pCt.

Baryumbestimmung:

0.2924 g wasserfreies Salz ergaben 0.0994 g BaCO₃.

	Ber. für (C ₁₁ H ₁₅ SO ₃) ₂ Ba	Gefunden
Ba	23.2	23.9 pCt.

Propylxyloisulfonsaures Magnesium, blätterige Krystalle + 5 Mol. Wasser.

Propylxyloisulfonsaures Natrium, atlasglänzende Prismen + 1 Mol. Wasser.

¹⁾ Nähere Angaben, Analysen u. s. w. Uhlhorn, Diss. Rostock 1890.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

³⁾ Diese Berichte XVI, 627.