

Jedoch die Isolirung des bei 148° schmelzenden Sulfamids, welches dem des Aethylmetaxylols $\text{CH}_3\overset{1}{\text{CH}}\overset{3}{\text{CH}_3}\text{C}_2\text{H}_5$ entspricht, sowie eine Constitutionsbestimmung des aus dem Sulfamide erhaltenen Kohlenwasserstoffs lassen auf die Anwesenheit auch des Aethylmetaxylols 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 Lauro ein Propylxylol. 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. Propylorthoxylol, $\text{CH}_3\overset{1}{\text{CH}}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{C}_3\text{H}_7}$, Sdp. 209° , bei -20° nicht fest werdend, dargestellt aus Monobromorthoxylol und Propylbromid nach der Fittig'schen Synthese.

Propyl-o-xylolsulfonsäure, dünne Nadeln.

Propyl-o-xylolsulfonsaures Baryum, warzenförmige Krystalldrusen mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.3101 g lufttrockenes Salz verliert bei $120^{\circ} = 0.0284$ g Wasser.

	Ber. auf $3\frac{1}{2}$ Mol.	Gefunden
H_2O	9.4	9.16 pCt.

Baryumbestimmung:

0.2924 g wasserfreies Salz ergaben 0.0994 g BaCO_3 .

	Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{SO}_3)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba	23.2	23.9 pCt.

Propylxylolsulfonsaures Magnesium, blätterige Krystalle + 5 Mol. Wasser.

Propylxylolsulfonsaures 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.

Propyl-*o*-xylolsulfamid, Nadeln, Schmp. 123—124°.

Propyl-*o*-xylolsulfanilid, verfilzte Nadeln, Schmp. 213—214°.

Tribrompropyl-*o*-xylol, lange weisse Nadeln, Schmp. 48°.

Die Oxydation des Propyl-*o*-xylols ergab die Paraxylylsäure,
 $\text{CH}_3^1\text{CH}_3^2\text{COOH}^4$, Schmp. 162°.

II. Propyl-*m*-xylol, $\text{CH}_3^1\text{CH}_3^3\text{C}_3\text{H}_7^4$.

Siedepunkt 208—208.5°, bei —20° nicht fest werdend und erhalten durch Behandeln von Monobrom-*m*-xylol mit Propylbromid nach der Fittig'schen Synthese.

Die Sulfonsäure krystallisirt in nadelförmigen Gruppen und liefert ein

Baryumsalz, welches in prachtvollen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

Propyl-*m*-xylolsulfonsaures Natrium, lange, durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln mit 4½ Mol. Wasser.

Propyl-*m*-xylolsulfonsaures Magnesium, dünne, farblose Blättchen mit 5 Mol. Wasser.

Propyl-*m*-xylolsulfamid, Nadeln, Schmp. 102°.

Propyl-*m*-xylolsulfanilid, Schmp. 180—182°.

Trinitropropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 110°.

Tribrompropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 39°.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs ergab die Xylylsäure,
 $\text{CH}_3^1\text{CH}_3^3\text{COOH}^4$, Schmp. 126°.

III. Propyl-*p*-xylol, $\text{CH}_3^1\text{C}_3\text{H}_7^2\text{CH}_3^4$,

bei 206—207° siedend, bei —20° nicht fest werdend, erhalten durch Behandeln von Monobromparaxylol mit Propylbromid nach der Fittig'schen Synthese.

Propyl-*p*-xylolsulfonsäure bildet Nadeln.

Propyl-*p*-xylolsulfonsaures Baryum, atlasglänzende Tafeln, ohne Krystallwasser.

Propyl-*p*-xylolsulfonsaures Natrium, leicht löslich in Wasser, bildet atlasglänzende Nadeln und enthält 1½ Mol. Krystallwasser.

Propyl-*p*-xylolsulfamid, dünne Blättchen, Schmp. 124.5°.

Propyl-*p*-xylolsulfanilid, rhombische Krystalle, Schmp. 215 bis 216°.

Trinitropropyl-*p*-xylol, lange Nadeln, Schmp. 85°.

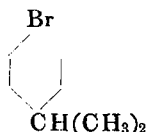
Tribrompropyl-*p*-xylol, derbe Nadeln, Schmp. 49°.

IV. Isopropyl-*m*-xylol.

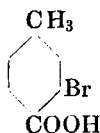
Es gelingt nicht, die Isopropylgruppe nach der Fittig'schen Synthese in die verschiedenen Xylole einzuführen.

Die Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschah auf folgende Weise:

Ein nach der Friedel-Crafts'schen Synthese gewonnenes Isopropylbenzol wurde bromirt. Das entstandene Monobromisopropylbenzol hat nach Beobachtungen Jacobsen's¹⁾ die Constitution:



Nach der Fittig'schen Synthese wurde alsdann für das Bromatom eine Methylgruppe eingeführt und das so erhaltene Paraisocymol mit einem Molekül Brom in der Kälte versetzt. Da es wichtig ist, zu wissen, ob das Bromatom in die 2. oder 3. Stellung tritt, wurde das Monobromparaisocymol mittelst verdünnter Salpetersäure oxydirt; es ergab sich nach Reinigung der entstandenen Säure eine Bromtoluylsäure, die bei 194° schmilzt und demnach die Constitution:



besitzt.

Nunmehr wurde das Bromatom des Monobromparaisocymols nach der Fittig'schen Synthese durch CH_3 ersetzt, und es resultirte der Kohlenwasserstoff

Isopropyl-*m*-xylol, $\text{CH}_3\text{CH}^1\text{CH}_3\text{CH}^2(\text{CH}_3)_2$,
der bei 194—195° siedet.

Isopropyl-*m*-xylolsulfonsäure, bildet Prismen.

Isopropyl-*m*-xylolsulfonsaures Baryum, äusserst leicht löslich, krystallisirt in spiessigen Nadeln.

Isopropyl-*m*-xylolsulfonsaures Natrium, äusserst dünne, lange Nadeln, besitzt 4 Mol. Wasser.

Isopropyl-*m*-xylolsulfamid, Nadeln, Schmp. 163°.

Isopropyl-*m*-xylolsulfanilid, Nadeln, Schmp. 207°.

Tribromisopropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 261°.

Trinitroisopropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 182°.

V. Symmetrisches Normalpropylxylol²⁾,
siedet bei 206—210°, ergiebt bei der Oxydation Mesitylsäure.

¹⁾ Diese Berichte XII, 430.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1259.