

## 460. Albert Baur: Studien über den künstlichen Moschus.

(Eingegangen am 1. August.)

Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Kelbe<sup>1)</sup> in der Harzessenz zwei Butyltoluole nachgewiesen und bei der näheren Untersuchung derselben gefunden, dass das eine der Meta-, das andere aber der Para-Reihe angehört. Das Metaderivat habe ich damals schon auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Isobutylbromid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt.

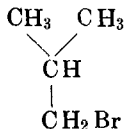
Bei meinen späteren Untersuchungen über diesen Gegenstand habe ich festgestellt, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf diesen Kohlenwasserstoff ein krystallisiertes Product, welches sehr stark nach Moschus riecht, bildet. Die Herstellung dieses künstlichen Moschus ist in allen Ländern patentirt worden. Das Präparat kommt durch die »Société des produits chimiques de Thann et de Mulhouse« unter dem Namen »Musc Baur« in den Handel. Es wird für Frankreich in der Fabrik von Giromagny (Frankreich) und für die übrigen Länder, welche nach dem Patentgesetz die Einfuhr des patentirten Products gestatten, in der Fabrik zu Mülhausen (Elsass) hergestellt.

In einer in den »Comptes rendus« der französischen Academie<sup>2)</sup> und in der Chemikerzeitung<sup>3)</sup> von mir veröffentlichten Notiz habe ich gezeigt, dass der künstliche Moschus ein Trinitroderivat des Butyltoluols von der Zusammensetzung  $C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_3$  ist.

Ich habe diese Untersuchung fortgesetzt und erlaube mir heute, über weitere Ergebnisse derselben zu berichten.

## Constitution des Butyltoluols.

Das eine aus der Harzessenz erhaltene Butyltoluol ist identisch mit demjenigen, welches man bei der Einwirkung von Isobutylbromid (-Chlorid oder -Jodid)



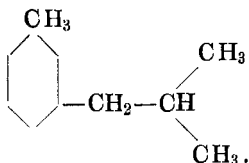
auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es Isophthalsäure, es gehört somit der Meta-Reihe an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2559.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 111, 1890, p. 233.

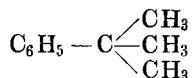
<sup>3)</sup> Chemikerzeitung 1890, 14, No. 67.

Hiernach hatte es wahrscheinlich die Constitutionsformel:



Zu dieser Annahme glaubte ich umsomehr berechtigt zu sein, da sich das Isobutylbromid beim Kochen mit Aluminiumchlorid nicht in das tertiäre Derivat umwandelte, sondern vielmehr unverändert blieb. Ich betrachtete daher meinen Kohlenwasserstoff als ein Isobutyl-derivat und nannte es bis jetzt Isobutyltoluol. Es sind aber schon sehr oft bei der Synthese nach Friedel und Crafts moleculare Umlagerungen beobachtet worden<sup>1)</sup>. So hat z. B. Schramm<sup>2)</sup> mit Benzol und Isobutylbromid nach dieser Methode das tertiäre Butylbenzol erhalten.

Die Structur dieses Kohlenwasserstoffes, welche der genannte Forscher mit der grössten Genauigkeit nachgewiesen hat, ist daher folgende:



Es schien mir folglich geboten, die Synthese des tertiären Butyltoluols zu bewerkstelligen, um dieses mit dem sogenannten Isobutyltoluol zu vergleichen.

Die Einwirkung des tertiären Butylchlorids  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{—} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$  auf das

Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ist eine sehr lebhaft, sie beginnt schon in der Kälte und lässt sich leicht durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führen. Man kann sie sogar in der Kälte beendigen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Der nach den bekannten Methoden gereinigte Kohlenwasserstoff geht zwischen 185° und 187° über, also wie das sogenannte Isobutyltoluol, von welchem eine Probe nochmals mit dem nämlichen Thermometer destillirt worden ist. Der Geruch der beiden Kohlenwasserstoffe ist identisch.

Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$  stimmten.

<sup>1)</sup> Siehe über diesen Gegenstand Elb's Monographie: »Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen«. 2. Band, p. 137—139 und p. 145—146.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 782. Monatshefte für Chemie IX, 613—625.

	Berechnet	Gefunden
C	89.18	88.95 pCt.
H	10.81	10.78 »

Um zu sehen, ob der neue Kohlenwasserstoff Derivate liefert, welche mit den entsprechenden des Isobutyltoluols übereinstimmen, habe ich davon verschiedene hergestellt.

Das tertiäre Butyltoluol löst sich leicht in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure auf. Das Barytsalz dieser Sulfosäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in 50—60 procentigem Alkohol. Es bildet weisse Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen des Salzes auf 110—120° entweicht das Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$		
H <sub>2</sub> O	2.95	2.60 pCt.
Ba	22.40	22.29 »

Wenn man das gut getrocknete Barytsalz mit Phosphorpentachlorid zusammenreibt, so erhält man das entsprechende Sulfochlorid  $C_{11}H_{15}SO_2Cl$ . Aus diesem lässt sich durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak das Sulfamid darstellen  $C_{11}H_{15}SO_2NH_2$ , welches aus Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, in perlmutterglänzenden Lamellen vom Schmelzpunkt 94—95° krystallisirt. Aus Aether oder Ligroin lässt es sich auch krystallisiren.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigt die Formel.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	6.16	6.5	6.46 pCt.

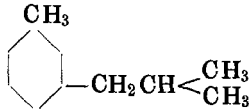
In meiner früheren Arbeit habe ich den Schmelzpunkt des Sulfamids aus dem »Isobutyltoluol« zu 74—75° angegeben. Diese Angabe muss dahin berichtigt werden, dass derselbe bei 94—95° liegt. Frisch dargestelltes Sulfamid schmilzt in der That bei 74—75°; lässt man dasselbe jedoch einige Stunden liegen, so steigt der Schmelzpunkt auf 94—95° und bleibt bei dieser Temperatur constant. Das Sulfamid existirt also in zwei physikalisch isomeren Modificationen.

Wenn man das tertiäre Butyltoluol in der Kälte in die fünffache Menge Salpeterschwefelsäure einträgt und nachher auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man ein Trinitroderivat  $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$ , welches aus Alkohol in Form von gelblichweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° krystallisirt, und welches den charakteristischen Geruch des künstlichen Moschus besitzt.

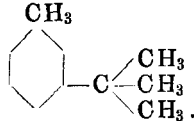
	Ber. für $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$	Gefunden
N	14.8	14.99 pCt.

Alle diese Derivate sind sorgfältig mit den entsprechenden Derivaten des »Isobutyltoluols« verglichen worden. Sie zeigten in allen Punkten völlige Uebereinstimmung.

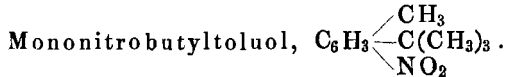
Daraus geht also mit Sicherheit hervor, dass das »Isobutyltoluol« welches aus Isobutylbromid hergestellt worden ist, kein Isobutylderivat



sondern ein tertiäres Derivat ist:



Ich werde für dieses letztere Product in Zukunft kurzweg die Bezeichnung »Butyltoluol« anwenden.



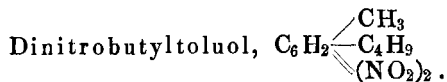
Wenn man zur Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig rauchende Salpetersäure langsam hinzufügt, so erhält man ein Oel, welches in der Kältemischung nicht fest wird, und welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt es sich, im Vacuum dagegen geht es ohne Zersetzung bei 160° bis 162° über. Es ist ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch, der wenig angenehm ist und nicht an den des Moschus erinnert. Beim längeren Stehen an der Luft bräunt es sich.

Die Analyse zeigte die Gegenwart einer Nitrogruppe.

	Berechnet	Gefunden	
für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]NO <sub>2</sub>			
N	7.25	7.59	7.54 pCt.

Durch die Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure muss sich das Mononitroderivat in ein Trinitroproduct verwandeln lassen (künstlicher Moschus). Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt. Durch Erwärmen des Oeles während einiger Zeit auf dem Wasserbade und Fällen mit Wasser erhält man ein festes Product, welches nach Moschus riecht und aus Alkohol in gelblich-weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° krystallisirt.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Gefunden
N	14.8	14.9 pCt.



Wenn man den Kohlenwasserstoff in rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 unter starkem Abkühlen eintröpfelt und hierauf die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so

erhält man ein Gemisch von Mononitro-, Di- und Trinitro-Derivaten. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht zuerst das Mononitroproduct über, dann destillirt ein Gemisch von Mononitro- und Dinitrobutyltoluol, wie folgende Analyse zeigt:

Berechnet		Gefunden
für $C_{11}H_{13}NO_2$	für $C_{11}H_{14}(NO_2)_2$	
N 7:25	11.8	10.65 pCt.

Zurück bleibt bei der Destillation mit Wasserdampf das Trinitroderivat, welches mit wenig Dinitrobutyltoluol verunreinigt ist. Wenn man das ursprüngliche Product einige Zeit ruhig stehen lässt, so krystallisirt zum grössten Theil das Trinitroproduct aus. Um aus dem zurückbleibenden Oel das Dinitroderivat zu gewinnen, unterwirft man es wiederholt der Destillation im Vacuum. Die bei 224—225° übergehende Fraction ist das reine Dinitrobutyltoluol.

Es ist ein braunes Oel von sehr unangenehmem Geruch, welches selbst in der Kältemischung noch nicht fest wurde.

Ber. für $C_{11}H_{14}(NO_2)_2$	Gefunden	
	I.	II.
N 11.8	11.61	12.1 pCt.

Wenn man das Oel mit überschüssiger Salpeter-Schwefelsäure behandelt, so bildet sich ein festes Nitroproduct, welches aus Alkohol in den gelblichweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° krystallisirt und den charakteristischen Moschusgeruch besitzt.

Ber. für $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$	Gefunden
N 14.8	15.0 pCt.

Trinitrobutyltoluol (künstlicher Moschus),  $C_6H$   $\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ | C(CH_3)_3 \\ \diagdown (NO_2)_3 \end{array}$ .

Wie wir soeben gesehen haben, kann man das Trinitrobutyltoluol durch weiteres Nitriren der Mono- und Dinitroderivate herstellen. Es ist aber viel einfacher, dasselbe direct aus dem Kohlenwasserstoff zu bereiten.

Wenn man diesen langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines Gemenges von 1 Theil Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht und in 2 Theile rauchender Schwefelsäure von 15 pCt. Anhydridgehalt einträgt und die Mischung dann ungefähr 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so fällt beim Eingiessen in Wasser eine krystallinische Masse aus, welche noch nicht ganz reines Trinitrobutyltoluol ist. Um ein Präparat zu erhalten, welches bei der Analyse gut stimmende Zahlen giebt, ist es angezeigt, das Product nochmals zu nitriren.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man gelblich weisse Nadeln, welche bei 96—97° schmelzen und einen intensiven Moschusgeruch besitzen.

Die Analyse ergab, dass reines Trinitrobutyltoluol vorlag.

Ber. für $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 46.6	46.9	—	—	
H 4.6	4.74	—	—	»
N 14.8	14.9	14.97	14.83	»

Dieses Derivat ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform. Mit Wasserdampf ist es nur sehr wenig flüchtig.

Wenn man in kochendem Alkohol gleiche Moleküle Trinitrobutyltoluol und Naphtalin auflöst, und diese Lösung einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, so erhält man beim Erkalten grosse gelbliche Lamellen, welche bis  $89-90^\circ$  schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass die Verbindung sich zusammensetzt aus 2 Molekülen Trinitrobutyltoluol und 1 Molekül Naphtalin. In den Mutterlaugen ist sehr viel Naphtalin zurückgeblieben. Es ist zweckmässiger dies Product herzustellen, indem man auf 1 Molekül Naphtalin 2 Moleküle (künstlichen) Moschus nimmt.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

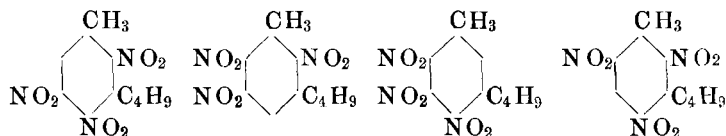
Ber. für $2(C_{11}H_{13}(NO_2)_3) + C_{10}H_8$	Gefunden	
N 12.1	12.13	12.16 pCt.

Beim Erwärmen der Verbindung mit Wasser zersetzt sie sich; das Naphtalin destillirt und Trinitrobutyltoluol bleibt zurück. Durch Ausschütteln der destillirten Flüssigkeit mit Aether kann man das Naphtalin ausziehen.

5 g der Verbindung gaben 3.9 g Trinitrobutyltoluol und 0.9 g Naphtalin; verlangt sind für  $2(C_{11}H_{13}NO_2) + C_{10}H_8$  4.07 g Trinitrobutyltoluol und 0.93 g Naphtalin, während eine aus gleichen Molekülen bestehende Doppelverbindung Trinitrobutyltoluol, 3.45 g Moschus und 1.55 g Naphtalin liefern müsste.

#### Constitution des Trinitrobutyltoluols.

Es sind 4 Constitutionsformeln für das Trinitrobutyltoluol möglich, nämlich:

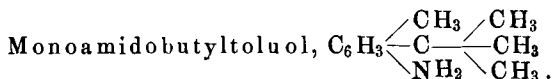


Die drei ersten haben das miteinander gemein, dass sie Nitrogruppen in Orthostellung zu einander enthalten, bei der vierten Formel dagegen finden sich die drei Nitrogruppen in der Metastellung. Nach den Untersuchungen von Laubenheimer, Hepp etc. vertauschen die Verbindungen, welche die Nitrogruppen in der Orthostellung zu stehen

haben, eine derselben sehr leicht gegen die Radicale OH, NH<sub>2</sub>, N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H, wenn man sie mit Alkalien, Ammoniak oder Anilin behandelt, in den beiden ersten Fällen wird die Nitrogruppe als Nitrit eliminirt, in dem letzten Fall verwandelt sie das Anilin in Diazoamidobenzol. Befinden sich dagegen die Nitrogruppen nicht in der Orthostellung, so wirken Alkalien und Ammoniak nicht ein, und Anilin liefert Additionsproducte.

Mit Alkali und Ammoniak habe ich keine Veränderung constatiren können und mit Anilin habe ich ein Additionsproduct erhalten, ohne dass sich Diazoamidobenzol gebildet hätte.

Ich glaube also, dass die Formel IV die einzig annehmbare ist. Wenn man den künstlichen Moschus (Trinitrobutyltoluol) in der Wärme in überschüssigem Anilin löst, so erhält man beim Erkalten derbe Krystalle, welche sich an der Luft rasch bräunen und welche aus einer Verbindung von 3 Molekülen Moschus mit 2 Molekülen Anilin bestehen. Sie schmelzen bei 64<sup>o</sup> und geben 14.59 pCt. Stickstoff. Eine Verbindung von gleichen Molekülen Trinitrobutyltoluol und Anilin enthält 14.89 pCt. Stickstoff, eine solche von 2 Molekülen Trinitrobutyltoluol mit 1 Molekül Anilin 14.86 pCt. Stickstoff und endlich die von 3 Molekülen Trinitrobutyltoluol mit 2 Molekülen Anilin 14.88 pCt. Stickstoff. Die Analyse giebt daher keinen sicheren Anhaltspunkt. Ich habe jedoch die Zusammensetzung der Verbindung leicht bestimmen können, indem ich das Anilin entweder durch Säure oder durch Wasserdampf entfernte und das im Rückstand bleibende Trinitrobutyltoluol wog. Drei nach der ersten Methode gemachte Versuche haben aus 1 g der Anilinverbindung 0.8145 g, 0.819 g und 0.8155 g Moschus gegeben und drei nach dem zweiten Verfahren angestellte Versuche lieferten aus 1 g der Verbindung 0.8162 g, 0.8117 g und 0.8167 g Moschus. Die Formel 3 [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(NO)<sub>3</sub>] + 2 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) verlangt 0.8203 g Trinitrobutyltoluol. Das erhaltene Trinitrobutyltoluol schmolz bei 96—97<sup>o</sup>, und gab 14.75 pCt. Stickstoff (berechnet 14.8). In den Mutterlaugen dieser Verbindung findet sich eine andere, welche bei 58—59<sup>o</sup> schmilzt und bei der Analyse aus 1 g, 0.745 g und 0.756 g Moschus ergab. Eine Verbindung aus gleichen Molekülen bestehend verlangt 0.7526 g Moschus.



Durch Reduction des Mononitrobutyltoluols mit Zinn und Salzsäure erhält man leicht das entsprechende Amidoderivat, in der Form eines farblosen Oeles, welche sich an der Luft bräunt und bei 245<sup>o</sup> siedet. Es besitzt einen angenehmen kümmelähnlichen Geruch.

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NH <sub>2</sub>	Gefunden
N 8.58	8.8 pCt.

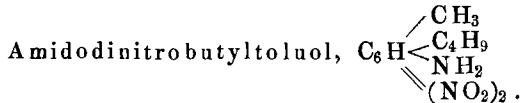
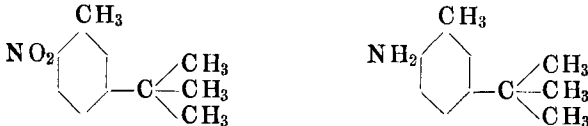
Essigsäureanhydrid verwandelt das Amidobutyltoluol in die Acetylverbindung, welche aus Alkohol in glänzenden, selbst in siedendem Wasser wenig löslichen Lamellen, vom Schmelzpunkt  $162^{\circ}$  krystallisirt.

Ber. für $C_{11}H_{15}NH_2C_2H_3O$	Gefunden
N     6.82	7.16 pCt.

Das Benzoylderivat, welches sich schwer in kaltem Alkohol löst, krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt  $167-168^{\circ}$ .

Das Amidobutyltoluol stimmt in seinen Eigenschaften und in seinem Acetyl- und Benzoylderivat völlig überein mit demjenigen, welches Effront <sup>1)</sup> vor einigen Jahren durch Erhitzen von salzsaurem Orthotoluidin mit Isobutylalkohol erhalten hat. Dieser Forscher zeigte, dass die Butylgruppe in der Parastellung zur Amidogruppe steht. Die Bildung dieses Derivates aus dem tertiären Butyltoluol beweist, dass bei der Effront'schen Reaction die Isobutylgruppe ebenfalls in die tertiäre Butylgruppe umgelagert worden ist; ein Umstand, welcher nicht auffallend ist, da diese Reaction bei einer Temperatur von  $280-300^{\circ}$  ausgeführt wird.

Das Mononitrobutyltoluol und sein Reductionsproduct haben daher folgende Structurformeln.



Erwärmt man einige Zeit das Trinitrobutyltoluol in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit der theoretischen Menge von Schwefelammonium, so erhält man ein Product, in dem eine der drei Nitrogruppen reducirt ist. Es ist sehr wichtig, keinen Ueberschuss des Reductionsmittels zu nehmen, da man sonst Producte einer weitergehenden Reduction, welche schwer zu isoliren sind, erhält. Man filtrirt die alkoholische Lösung vom Schwefel ab und sättigt sie mit gasförmiger Salzsäure, welche eine weitere Menge Schwefel und Chlorammonium fällt. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man die Base mit überschüssiger Soda ab. Durch wiederholtes Auflösen der Base in Säure und nachheriges Fällen derselben lässt sie sich leicht reinigen. Zuletzt krystallisirt man sie aus Alkohol, aus dem sie sich in braungelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $125-126^{\circ}$  ausscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2322.



Ber. für $C_{11}H_{13}(NH_2)(NO_2)_2$	Gefunden
N 16.6	16.34 pCt.

In Wasser ist die Base nicht löslich, das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in braunen Lamellen.

Ber. für $C_6H$	$\begin{array}{l} \diagup NH_2 HCl \\ C \\ \diagdown CH_3 \\ C_4H_9 \\ \diagup (NO_2)_2 \end{array}$	Gefunden
C 45.67		46.00 pCt.
H 5.53		5.91 »
N 14.53		14.36 »
C 12.28		11.93 »

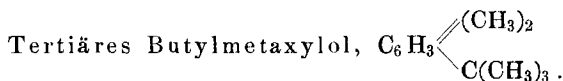
Behandelt man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Aethylnitrit, so tritt Stickstoffentwicklung ein, und man erhält ein braunes, unangenehm riechendes Oel, welches nach der Reinigung die Zusammensetzung des Dinitrobutyltoluols zeigt.

Ber. für $C_{11}H_{14}(NO_2)_2$	Gefunden
N 11.8	12.16 pCt.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten. Wenn man das Oel in der Wärme mit Salpeterschwefelsäure nitriert, so erhält man das Trinitrobutyltoluol, welches durch seine Eigenschaften und durch seinen Schmelzpunkt leicht identificirt werden konnte.

#### Homologe und Isomere des künstlichen Moschus.

Es war vorauszusehen, dass die Homologen und Isomeren des Butyltoluols eine Reihe von Nitroproducten, welche dem künstlichen Moschus sehr ähnlich sind, liefern würden. Ich habe mich daher damit beschäftigt, eine gewisse Anzahl von diesen Derivaten zu studiren. Bei einer grossen Anzahl von derartigen Producten habe ich mich mit qualitativen Versuchen begnügt. Sehr viele von diesen Substanzen haben einen Geruch nach Moschus gezeigt, aber beim Vergleich mit dem Trinitrobutyltoluol auf ihren technischen Werth sind sie alle diesem unterlegen. In den folgenden Seiten werde ich Derivate beschreiben, welche ich ganz rein dargestellt, und deren Eigenschaften ich gründlich studirt habe.



Durch Kochen von Metaxylyl mit Isobutylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man das Butylxylyl, welches durch mehrmalige fractionirte Destillation leicht rein zu erhalten ist. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 200—202° siedet (bei 747 mm Barometerdruck) und dem Butyltoluol sehr ähnlich ist.

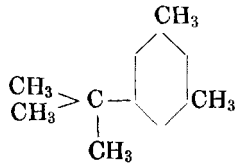
	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Gefunden
C	88.9	88.63 pCt.
H	11.1	11.1 »

Da bei der Synthese des Butyltoluols mit Isobutylbromid sich das tertiäre Derivat bildet, so war es wahrscheinlich, dass dies auch bei dem Xylol der Fall ist. Um über allen Zweifel erhaben zu sein, habe ich die Synthese des tertiären Butylxylols vermittelst tertiären Butylchlorids bewirkt.

Die nach den beiden Methoden bereiteten Butylxylole waren in in der That völlig identisch.

Um die Stellung zu erfahren, in welcher sich das Butyl- in Beziehung zu den beiden Methyl-Gruppen befindet, habe ich das Butylxylol sowohl mit Salpetersäure, als auch mit Chromsäure oxydirt.

In dem einen Falle habe ich die Mesitylsäure C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOH (Schmelzpunkt 166°) und in dem andern Falle Trimesinsäure erhalten. Diese beiden Säuren besitzen die symmetrische Stellung 1. 3. 5, das Butylxylol ist daher ein symmetrisches Derivat. Es besitzt die Constitution:



Trinitrobutylxylol C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Durch die Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird der Kohlenwasserstoff in ein Trinitroderivat verwandelt, welches aus Alkohol in gelblichweissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 110° anschießt. Dieselben haben einen starken Moschusgeruch, welcher dem des Trinitrobutyltoluols sehr ähnlich ist.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	48.5	48.82	48.38 pCt.
H	50.5	5.32	4.95 »
N	14.2	14.20	— »

Die Constitution dieses Derivats konnte nicht mehr zweifelhaft sein, die Nitrogruppen können nur in 2, 4. 6 stehen.

Beim Nitriren des Butylxylols in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, erhält man ein Mononitroproduct, welches sich vor dem des Butyltoluols dadurch auszeichnet, dass es, wie das Nitromesitylen, fest ist. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, welche bei 85° schmelzen und die einen zimmtähnlichen Geruch besitzen.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N 6.76	7.05 pCt.

Wenn man das Monitrobutylxylol mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme behandelt, so erhält man das oben beschriebene Trinitrobutylxylol (Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ ).

Ber. für $C_{12}H_{15}(NO_2)_3$	Gefunden
N 14.20	14.23 pCt.



Das Aethylbenzol liefert mit Isobutylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einen Kohlenwasserstoff, welcher nach einer grossen Anzahl von fractionirten Destillationen zwischen  $200$  und  $205^{\circ}$  siedet, und dem Butylxylol sehr ähnlich ist. Auch mit dem Butyltoluol hat es grosse Aehnlichkeit.

Ber. für $C_{12}H_{18}$	Gefunden
C 88.88	88.99 pCt.
H 11.11	10.95 »

Ogleich ich ganz reines Aethylbenzol angewendet habe, (dasselbe war absolut toluolfrei), so hat sich doch bei der Reaction eine gewisse Menge von Butyltoluol (Sdp.  $185^{\circ}$ ) gebildet. Auch habe ich eine gewisse Menge von Butylbenzol (Sdp.  $167^{\circ}$ ) isoliren können. Diese That- sache hat aber nichts Befremdendes. Friedel und Crafts haben in der That die Bildung von Benzol und Toluol bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylbenzol beobachtet.

Das Aethylbutylbenzol liefert mit Salpeterschwefelsäure behandelt ein Trinitroderivat, welches leichter löslich in Alkohol ist, wie die oben beschriebenen und aus diesem Grunde schwierig krystallisirt. Die Analyse giebt 14.38 pCt. Stickstoff, während die Formel  $C_{12}H_{13}(NO_2)_3$  14.14 pCt. verlangt. Es besitzt einen intensiven Moschus- geruch.

Ueber die Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Butyltoluols auftreten.

Das Butyltoluol ist bei Weitem nicht das einzige Product, welches sich bei der Einwirkung von Butylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium bildet. Um dasselbe rein zu erhalten muss man das Reactionsproduct vielfach fractioniren. Selbst bei Anwendung von ganz reinem Toluol und reinem Isobutylbromid erhält man ausser dem Butyltoluol, Butylbenzol, Butylxylol, Butyl- äthylbenzol, ferner Dibutylbenzol, Dibutyltoluol und andere Producte, die ich noch nicht näher charakterisirt habe. Die Bildung des Butylbenzols, Xylols und Aethylbenzols erklärt sich durch die

von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> beobachtete Thatsache, dass Toluol sich unter dem Einflusse des Aluminiumchlorides theilweise in Benzol einerseits, Xylol und Aethylbenzol andererseits, spaltet, welche natürlich, wie das Toluol selbst, butylirt werden. In dem zwischen 170 und 200<sup>0</sup> siedendem Producte, welches ich in meinem Patente zur Nitrirung angewendet habe, sind alle diese Producte natürlich enthalten und die entsprechenden Trinitroderivate finden sich im rohen technischen Moschus. Später hat es sich übrigens als vortheilhaft herausgestellt, auch für technische Zwecke das Butyltoluol zuerst völlig zu reinigen.

Wenn man das aus gewöhnlichem technischen Butylalkohol bereitete Bromid anwendet, welches stets Amylalkohol enthält, so sind in dem rohen Kohlenwasserstoffgemisch, Sdp. 170—200<sup>0</sup>, des Patentes, neben den Butyl-, natürlich auch die entsprechenden Amylderivate vorhanden. Dieselben liefern bei der Nitrirung ebenfalls nach Moschus riechende Körper, welche aber den Toluolderivaten in Feinheit des Geruches nachstehen, und viel schwieriger krystallisiren. Für die technische Darstellung ist es daher vortheilhafter, reines Butylbromid anzuwenden.

Ich setze diese Untersuchungen fort und hoffe in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101, 1218.

---

Nächste Sitzung: Montag, 12. October 1891, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsaalé des chemischen Universitäts-Laboratoriums  
Georgenstrasse 35.