

306. Albert Baur: Ueber die Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Butyltoluols auftreten.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In meiner letzten Abhandlung über den künstlichen Moschus¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass man ausser dem Butyltoluol bei der Synthese noch andere Kohlenwasserstoffe erhält. Heute möchte ich Einiges über die Nachweisung dieser Nebenproducte andeuten. Obgleich stets ganz reines Toluol und Isobutylbromid bei der Synthese des Butyltoluols angewendet wurde, so erhielt man doch immer eine gewisse Menge von Körpern, deren Siedepunkt entweder höher oder niedriger als der vom Butyltoluol lag. Z. B. aus der Fraction 160 bis 180° habe ich durch öfteres Destilliren am Lebel Butylbenzol bei 167° siedend isolirt; dieser Kohlenwasserstoff zeigt all' die Eigenschaften, welche Schramm²⁾ für das tertiäre Butylbenzol angiebt. Das bei der Synthese verwendete Toluol war absolut benzolfrei; es hatte sich also unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids, wie Friedel und Crafts früher schon beobachtet haben, ein Theil des Toluols in Benzol gespalten. Die Fraction 190—200° habe ich dazu verwendet, um in derselben das wahrscheinlich vorhandene Butylxylool nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge dieser Fraction durch mässiges Erwärmen mit 3 Th. Schwefelsäure von 66° Baumé, welche mit einer kleinen Menge rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt versetzt war, sulfonirt und die ganze Masse in circa 4 Th. Wasser eingegossen. Durch Neutralisation mit calcinirter Soda wurde daraus das Natronsalz hergestellt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei. Das hierbei abgeschiedene Salz wurde durch Absaugen von der Lauge getrennt und erwies sich bei der näheren Untersuchung als butyltoluolsulfosaures Natrium. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisirte zuerst das meiste Glaubersalz aus und nach dem weiteren Eindampfen der Lauge erhielt man in Wasser leicht lösliche perlmutterglänzende Blättchen, welche sich bei der näheren Untersuchung als butylxyloolsulfosaures Natrium erwiesen. Dieses Salz wurde bei ca. 120—130° scharf getrocknet und mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Das hierbei entstandene Sulfochlorid wurde durch alkoholisches Ammoniak in das entsprechende Sulfamid verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus 55procentigem Alkohol wurde dasselbe gereinigt, bis es einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Derselbe liegt bei 141 bis 142°. Das Sulfamid krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen; es löst sich in Wasser sehr schwer auf, von Alkohol oder Aether wird es sehr leicht gelöst.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2832.

²⁾ Schramm, Monatshefte 9, 615.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}SO_2NH_2$.

Procente: C 59.7, H 7.9, N 5.8.

Gef. » » 59.7, » 8.05, » 6.14.

Das Butylxylol findet sich in ziemlich bedeutender Menge in den Fractionen, welche zwischen 190 und 220° übergehen. Das zur Synthese des Butyltoluols verwendete Toluol war ganz chemisch rein; es enthielt kein Xylol. Auch in der Fraction 180—190° wurde das Butylxylol in kleineren Mengen nachgewiesen. Als man diese Fraction zur Reinigung des in derselben hauptsächlich enthaltenen Butyltoluols am Lebel destillirte, wurde in der Fraction 182—186° neben dem Butyltoluol das Butylxylol nachgewiesen. Dies geschah dadurch, dass man eine grössere Menge dieser letzteren Fraction sulfonirte und aus dem Natriumsalz der Sulfosäure das Sulfamid herstellte. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus ca. 55procentigem Alkohol gereinigt. Der bei weitem grösste Theil des Sulfamids erwies sich bei der näheren Untersuchung als Butyltoluolsulfamid vom Schmp. 95°. Aus der Mutterlauge erhielt man eine kleine Menge eines Sulfamids vom Schmp. 141—142° C., dieses war also Butylxylolsulfamid; es zeigte ausserdem noch all' die Eigenschaften dieses letzteren Sulfamids. Auch die Fraction 200—218° C. erwies sich bei der näheren Untersuchung als ein Gemisch von Butyltoluol mit Butylxylol. Die beiden Sulfamide wurden aus dieser Fraction hergestellt.

Um sehen zu können, ob dieses Butylxylolsulfamid mit demjenigen übereinstimmt, welches aus reinem Butylxylol bei 202°, siedend hergestellt ist, wurde eine grössere Menge von letzterem in die Sulfosäure verwandelt. Das daraus hergestellte Natriumsalz war in Wasser auch leicht löslich; es gab ein Sulfamid, welches dieselben Eigenschaften hatte, wie das oben beschriebene und welches ebenfalls einen Schmelzpunkt von 141—142° hatte. Die Sulfonirung des Kohlenwasserstoffes geschieht am besten dadurch, dass man einen Theil des Kohlenwasserstoffes mit 4 Th. conc. Schwefelsäure, welche mit ca. 10 pCt. rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt versetzt ist, in der Kälte schüttelt. Nach etwa 12 Stunden ist der Kohlenwasserstoff ganz gelöst; die Lösung wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Aus dem trockenen Natronsalz wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und alkoholischem Ammoniak das Butylxylolsulfamid gewonnen. Dasselbe, durch Umkrystallisiren aus 50—60 procentigem Alkohol gereinigt, liefert weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 141—142° schmelzen. Der Kohlenwasserstoff lässt sich in der Wärme nur mit rauchender (20 proc.) Schwefelsäure sulfoniren; die Reaction ist in wenigen Augenblicken beendet. Will man das Butylxylol mit Schwefelsäure von 66° Beaumé sulfoniren, so muss man mindestens 40 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmen, aber ein sehr grosser Theil des Kohlenwasserstoffes zersetzt sich; man erhält viel Theer und Kohle.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}SO_2NH_2$.

Procente: C 59.7, H 7.9, N 5.8.

Gef. » » 59.7, » 8.05, » 6.02.

Das Sulfanilid, aus dem Sulfochlorid mit Anilinöl erhalten, bildet schöne weisse Nadeln vom Schmp. 143—144°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}SO_2NH_2$.

Procente: C 68.13, H 7.25.

Gef. » » 68.40, 68.04, » 7.31, 7.34.

Die Fraction 220—250° wurde in zwei Destillate von 220—235° und 235—250° getrennt. Aus diesen beiden Fractionen krystallisiren nach längerem Stehen weisse Prismen vom Schmp. 76°, die unlöslich in Wasser waren, leicht dagegen sich in Alkohol und Aether lösten. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, hatten sie denselben Schmelzpunkt. Die Analyse ergab, dass diese Dibutylbenzol waren, die Butylgruppe ist auch als tertiäre vorhanden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}$.

Procente: C 88.42, H 11.58.

Gef. » » 88.22, » 11.46.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Kohlenwasserstoff in der Wärme zu einer Sulfosäure auf, deren Barytsalz aus Wasser in Form von weissen Blättchen $[2(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba] + 7H_2O$ krystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: H_2O 8.53, Ba 18.56.

Gef. » » 8.52, » 18.79.

Durch Erwärmen des Kohlenwasserstoffes mit Salpeterschwefelsäure erhält man leicht das Dinitroproduct, welches aus Alkohol in weissen Nadeln von schwachem Moschusgeruch krystallisirt. Es schmilzt bei 167—168°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}(NO_2)_2$.

Procente: N 10.0.

Gef. » » 10.2, 10.1.

Das Dinitrodibutylbenzol liess sich nicht durch weiteres Nitriren in das Trinitroderivat verwandeln.

Das Oel, welches nach dem Auskrystallisiren des Dibutylbenzols zurückblieb, zeigte einen Siedepunkt von 240—245°. Trotz längerem Stehenlassen des Oeles in der Kältemischung setzte dasselbe keine Krystalle mehr ab. Wenn man in das Oel einen Krystall von Dibutylbenzol hineinzing, so wurde er nicht grösser. Dieses Oel, mit Salpeterschwefelsäure behandelt und längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, gab ein Nitroproduct, welches aus Alkohol in weissen Lamellen krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es gereinigt. Es schmilzt constant bei 152—153° und besitzt einen schwachen Geruch nach Moschus. Die Krystalle haben die Zusammensetzung von Trinitrodibutyltoluol.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N_3O_6$.

Procente: N 12.39.

Gef. » » 12.07, 12.49.

Man kann auch die Fraction 220—250° direct mit Salpeterschwefelsäure behandeln; man erhält ein Gemisch von Nitroproducten, welche sich durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von einander trennen lassen. Das Dinitrodibutylbenzol krystallisirt zuerst aus, während das Trinitrodibutyltoluol in der Mutterlauge bleibt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus starkem Alkohol lassen sich beide rein erhalten. Das Dibutylbenzol kann man auch synthetisch herstellen. Wenn man die berechnete Menge von reinem Benzol mit der nöthigen Quantität Isobutylbromid oder Pseudobutylchlorid und Aluminiumchlorid kocht, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemenge, welches fast vollständig über 220° siedet.

Es bildet sich nur eine kleine Menge von Kohlenwasserstoffen, die unter 220° sieden. Aus der Fraction über 220° krystallisirte das Dibutylbenzol als derbe Säulen vom Schmp. 76°. Nebenbei bildet sich noch eine kleinere Menge eines nicht fest werdenden Oeles, welches beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure weisse Lamellen aus Alkohol krystallisirt giebt. Dieselben schmelzen bei 152—153°. Dieses ist nichts anderes als das oben beschriebene Trinitrodibutyltoluol.

Gefunden Proc.: N 12.49.

Der krystallisirte Kohlenwasserstoff liefert bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroderivat, welches aus Alkohol als weisse Nadeln vom Schmp. 167—168° krystallisirt. Es gab bei der Analyse 10.12 pCt. Stickstoffgehalt (berechnet 10 pCt. für Dinitrodibutylbenzol).

Ausser diesen Fractionen erhält man bei der synthetischen Darstellung des Butyltoluols eine Fraction, welche über 250° siedet. Auch diese enthält noch viel von den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation kann man allmählich diese alle entfernen und es bleibt nur eine ganz kleine Menge höher siedender Kohlenwasserstoffe zurück, die ich bis jetzt nicht näher untersucht habe. Dieselbe enthält sehr wahrscheinlich das Tributylbenzol und das Tributyltoluol. Ich hoffe später darüber noch Näheres berichten zu können.