

### 307. Albert Baur: Ueber die Nitroproducte des Butylbenzols.

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

Da es von Interesse war, zu untersuchen, ob das sogenannte Isobutylbenzol auch ein nach Moschus riechendes Trinitroproduct liefert, so habe ich die Nitroderivate dieses Kohlenwasserstoffs studirt. Zu diesem Zwecke habe ich den Kohlenwasserstoff nach der Friedel-Craft'schen Methode hergestellt. Nach den Untersuchungen von Schramm<sup>1)</sup> wird mit Benzol und Isobutylbromid nach dieser Methode ein tertiäres Butylbenzol erhalten. Auch ich erhielt, wie beim Butyltoluol oder beim Butylxylol, aus Isobutylbromid oder Pseudo-butylchlorid stets dieselben Kohlenwasserstoffe. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes ist 167° C. Beim Nitriren desselben mit rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 in der Kälte erhält man ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel von sehr unangenehmem Geruch.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO_2$ .

Procente: N 7.82.

Gef. » » 8.00.

Wenn man dieses Oel der weiteren Behandlung mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade unterwirft, so entsteht nach dem Ausfällen mit Wasser ein gelbes dickes Oel, welches erst beim längeren Stehen in der Kälte sich in Krystalle verwandelte. Durch Hineinwerfen eines Krystalls in das Oel ging die Krystallisation ziemlich rasch vor sich. Die Nitrirung geht sehr langsam von statten, man muss Tage lang auf dem Wasserbade erwärmen, um zum Dinitroderivat zu gelangen. Die Krystalle bilden grosse, derbe gelbe Säulen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und nicht nach Moschus riechen. Sie schmelzen bei 61—62° C.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}(NO_2)_2$ .

Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.67.

Die Analyse zeigt also, dass ein Dinitrobutylbenzol vorlag.

Das Oel ergab vor der Krystallisation einen Stickstoffgehalt von 13.01 pCt. Es war also wahrscheinlich durch eine Spur Trinitrobutylbenzol verunreinigt.

Das Dinitrobutylbenzol lässt sich durch Behandeln mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch in der Wärme in das Trinitroderivat verwandeln. Dieses krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln,

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 9, 613—625.

die bei 108—109° schmelzen. Einen Moschusgeruch besitzt es ebenfalls nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$ .

Procente: N 15.61.

Gef. » » 15.29.

### 308. Albert Baur: Ueber das Aethylbutylbenzol.

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

Bei Gelegenheit der Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Aethylbenzol, Isobutylchlorid oder Pseudobutylchlorid und Aluminiumchlorid wurde beobachtet, dass letzteres, wenn die Reaction durch Zuführung von Wärme unterstützt wird, bei weitem mehr zersplitternd und abspaltend als aufbauend wirkt. Bei dieser Synthese ist es sehr wesentlich, dass man, um eine gute Ausbeute an dem gewünschten Kohlenwasserstoff zu erhalten, bei der Reaction eine möglichst niedrige Temperatur einhält. Es haben schon früher Friedel und Crafts festgestellt, dass durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids nicht blos synthetische Reactionen, sondern auch sogen. Abspaltungen und Uebertragungen von Alkoholradicalen bewirkt werden <sup>1)</sup>. Als man Aethylbenzol, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, mit Isobutylchlorid und Aluminiumchlorid, wie es von der Herstellung des Butyltoluols her gebräuchlich war, erwärmte, trat zwar eine heftige Salzsäureentwicklung ein, aber bei der näheren Untersuchung des mit Wasserdampf gereinigten Reactionsproductes ergab sich, dass sich nur sehr wenig Aethylbutylbenzol gebildet hatte. Man erhielt bei der fractionirten Destillation am Lebel nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs Destillate, welche zwischen 138 und 250° übergingen. Unverändertes Aethylbenzol war wenig mehr vorhanden, dagegen erhielt man eine ziemlich grosse Menge einer gegen 155—160° siedenden Flüssigkeit, dann folgte eine grössere Menge einer bei 167—170° siedenden Fraction. Hierauf ging ein Destillat über, welches eine beträchtliche Menge des bei 185° siedenden Butyltoluols <sup>2)</sup> enthielt. Von der gegen 200° übergelenden Fraction, in welcher sich wahrscheinlich neben etwa entstandenem Butylxylol das Aethylbutylbenzol finden musste, wurde nur eine kleinere Menge erhalten. Dieselbe zeigte aber beim nochmaligen Destilliren am Lebel keinen constanten Siedepunkt, so dass anzunehmen war, dass sie aus einem

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

<sup>2)</sup> Meine Arbeit, diese Berichte 24, 2342.