

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 ¹⁾. 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 ²⁾ 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

¹⁾ Compt. rend. 101, 1218.

²⁾ Meine Arbeit, diese Berichte 24, 2342.

Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestand. Von den höher siedenden Fractionen ging wieder eine grössere Menge über. Da die Synthese dieses Kohlenwasserstoffs in der Wärme eine so schlechte Ausbeute gab, so habe ich versucht, ob diese beim Arbeiten bei niedriger Temperatur eine bessere sei. Zu diesem Zwecke wurden 100 g Aethylbenzol mit 20 g Pseudobutylchlorid und ca. 2—3 g Aluminiumchlorid in einem Kolben unter Abkühlen mit Wasser von $+8-10^{\circ}$ stehen gelassen. Sofort trat heftige Salzsäureentwicklung ein, welche nach längerer Zeit aufhörte. Auf Zusatz von Aluminiumchlorid erfolgte hierauf keine Salzsäureentwicklung mehr. Als man das Reactionsproduct weiter verarbeitete, zeigte es sich, dass zwar etwas mehr Aethylbutylbenzol entstanden war, als nach der obigen Methode, dass aber die Menge anderer Kohlenwasserstoffe bei weitem die überwiegende war. Es wurde deshalb noch ein dritter Versuch angestellt. Hierbei wurde an Stelle des Aluminiumchlorids das gelinder wirkende sublimirte Eisenchlorid verwendet. In einem trockenen Kolben wurden 200 g Aethylenbenzol mit 40 g Pseudobutylchlorid gemischt und dieser Mischung 5 g sublimirtes Eisenchlorid zugesetzt. Der Kolben wurde in eine Kältemischung von $-9-10^{\circ}$ gestellt, es trat sofort eine heftige Salzsäureentwicklung ein, die nach ungefähr 2 Tagen aufhörte. Ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid veranlasste kein Auftreten von Salzsäuredämpfen mehr. Das Reactionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Das übergetriebene Oel wurde getrocknet und am Lebel fractionirt. Man erhielt hierbei nur wenig an Kohlenwasserstoffen, die unter 200° übergingen. Die grösste Menge destillirte zwischen $200-215^{\circ}$ über. Diese Fraction gab beim nochmaligen Destilliren ein Destillat, welches den genauen Siedepunkt von $205-206^{\circ}$ hatte. Von diesem reinen Kohlenwasserstoff wurden 73 g erhalten. Diese letztere Methode eignet sich also am besten zur Herstellung von Aethylbutylbenzol, man erhält nach dieser die beste Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}$.

Procente: C 88.88, H 11.11.

Gef. » » 88.99, » 10.95.

Am besten lässt sich der Kohlenwasserstoff in der Kälte sulfoniren. Man verfährt dabei so, dass man in ca. 3—4 Th. concentrirte Schwefelsäure, der man ca. 5 pCt. rauchende Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt zugesetzt hat, den Kohlenwasserstoff langsam einträgt und das Gemisch so lange schüttelt, bis der Kohlenwasserstoff vollständig gelöst ist. Das Gemisch wird hierauf noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt völlig klar bleibt. Wenn man die Sulfonirung des Kohlenwasserstoffs direct auf dem Wasserbad vornimmt, so verläuft dieselbe sehr schlecht, da sofort ein Geruch nach schwefliger Säure auftritt.

und die Masse theilweise verkohlt. Aus der Sulfosäure des Kohlenwasserstoffs erhält man leicht das Natriumsalz, indem man das Sulfonierungsgemisch in Wasser giesst und concentrirte Kochsalzlösung zusetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in Form von glänzend-weißen Blättchen ab. Wenn man dieses bei 100° trocknet und hierauf mit Phosphorpentachlorid und nachher mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so erhält man das Sulfamid des Kohlenwasserstoffs. Dieses lässt sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser am leichtesten durch Umkrystallisiren mit 55procentigem Alkohol rein erhalten. Es stellt so schöne weisse Blättchen dar, die bei 98° schmelzen.

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

Procente: C 59.75, H 7.88, N 5.80.

Gef. » » 59.61, » 7.91, » 6.05.

In rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff leicht, es genügt eine Erwärmung auf dem Wasserbade etliche Minuten lang, um allen Kohlenwasserstoff in die Sulfosäure zu verwandeln. Wenn man das scharf getrocknete Natriumsalz dieser Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid und nachher mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so erhält man ein Sulfamid der Disulfosäure dieses Kohlenwasserstoffs. Dasselbe krystallisirt aus 55procentigem Alkohol in schönen, weissen, derben Säulen, die bei $228\text{--}229^{\circ}$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}(SO_2NH_2)_2$.

Procente: C 45.0, H 6.25.

Gef. » » 44.97, » 6.33.

Das Sulfochlorid dieser Disulfosäure krystallisirt ebenfalls in grossen derben Säulen.

Der Kohlenwasserstoff nitriert sich sehr schwer, die Reaction geht viel schwieriger vor sich, als beim Butyltoluol. Man muss sehr lange auf dem Wasserbade erwärmen, bis man ein festes Nitroproduct erhält. Nach der bekannten Weise wurde der Kohlenwasserstoff in überschüssige Salpetersäure langsam eingetragen und die Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das hierbei erhaltene Nitroproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, es stellt gelbweisse Nadeln dar, die bei 140° schmelzen. Ihre Analyse deutet auf ein Dinitroderivat hin, der Geruch nach Moschus ist nur gering.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$.

Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.74.

Dieses Dinitroproduct wollte ich durch weiteres Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in das Trinitroderivat verwandeln. Trotzdem ich es Tage lang auf dem Wasserbade erhitze, kam das Dinitroproduct unverändert aus der Nitrirungsflüssigkeit wieder heraus. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 11.54 pCt. Nur einmal er-

hielt ich nach langem starkem Nitriren eine kleine Menge des Trinitroäthylbutylbenzols, welche sehr stark nach Moschus roch¹⁾. Die leichte Löslichkeit in Alkohol und die schlechte Krystallisationsfähigkeit unterscheiden dieses von den anderen hierher gehörenden Nitroproducten merklich.

309. Albert Baur: Ueber die Phenole des Butyltoluols und dessen Aether.

(Eingeg. am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Es war von grossem Interesse, zu untersuchen, von welchem Einfluss auf den Geruch nach Moschus die Einführung der Methoxylgruppe in das Trinitrobutyltoluol ist. Um dahin zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Zuerst wurden die Phenole des Butyltoluols hergestellt, diese nachher nitriert und ätherificirt. Die Phenole des Butyltoluols wurden erhalten, indem man die Kresole mit Isobutylalkohol und Zinkchlorid am Rückflusskühler nach der bekannten Weise erhitzte. Zuerst wurde das Butyl-*o*-Kresol vom Siedepunkt 235—237° bereitet, dasselbe zeigte völlig dieselben Eigenschaften, welche Effront für sein butyrlirtes Kresol²⁾ angiebt. Dieses Kresol wurde nitriert; man muss dabei sehr vorsichtig zu Werke gehen, da sehr leicht eine so heftige Reaction eintritt, dass das Phenol ganz verkohlt. Am besten lässt sich so nitriren, dass man in die stark abgekühlte Salpetersäure das in Eisessig gelöste Kresol langsam eintröpfeln lässt. Das mit Wasser gefällte und gut gewaschene Nitroproduct krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln, die bei 85—86° schmelzen. In Wasser ist dasselbe wenig löslich, es färbt dasselbe intensiv gelb. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht gelöst.

Analyse: Ber. für $C_6 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot OH \cdot (NO_2)_3$.

Procente: N 14.04.

Gef. » » 14.19.

Das Trinitrobutylkresol wurde ätherificirt, indem man das Ammoniaksalz desselben durch Fällen mit Silbernitrat in das entsprechende Silbersalz (braune Nadelchen) verwandelte und dieses durch mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Methyljodid in ätherischer Lösung in den Kresoläther umsetzte. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt dieser in Form von glänzenden gelblich-weissen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sie sich am besten reinigen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2842.

²⁾ Diese Berichte 17, 2324.