

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.

Sie schmelzen bei 69—70° und besitzen keinen Geruch nach Moschus. Wenn man aus dem butylirten Kresol zuerst den Aether und dann aus demselben das Nitroproduct herstellt, so erhält man einen Nitroäther, welcher genau dieselben Eigenschaften wie der oben beschriebene besitzt. Der Aether wurde durch Kochen des Butylkresols mit Methyljodid und Kalihydrat, welches in Methylalkohol gelöst war, dargestellt.

Analyse: Berechnet für: $C_{12}H_{18}O$.

Procente: C 80.9, H 10.1.

Gef. • » 80.5, » 9.93.

Analyse: Ber. für $C_6 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9 \cdot OCH_3 \cdot (NO_2)_3$.

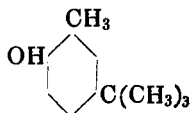
Procente: N 13.42.

Gef. » » 13.44 aus dem Silbersalz, 13.31 aus dem Aether.

Da es sehr wahrscheinlich war, dass bei der synthetischen Herstellung des Butylkresols die Isobutylgruppe sich in die tertiäre umgewandelt hatte, so wurde zur nöthigen Vergleichung das Kresol, welches die tertiäre Butylgruppe enthält, dargestellt. Kocht man *o*-Kresol mit Pseudobutylchlorid und Zinkchlorid in einer Retorte am Rückflusskühler, so tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und die Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten. Dieser Umstand bezeichnet das Ende der Reaction. Die ganze Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen und das Oel mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das Oel zur Entfernung von etwas vorhandenem Kresoläther mit verdünnter Natronlauge behandelt. Der grösste Theil des Oeles löst sich auf, während nur wenig Ungelöstes zurückbleibt. Dieses wird mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der zurückbleibenden klaren Lösung wird das butylirte Kresol durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält so eine gelbliche, dickflüssige, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 235—237° siedet. An der Luft bräunt sie sich, in der Kälte erstarrt sie nicht. Beim Nitriren bemerkte ich dasselbe Verhalten wie bei dem oben beschriebenen Kresol. Das Trinitroderivat krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86°. Der Methyläther aus diesem Butylkresol schmilzt ebenfalls bei 69—70°, er hat auch sonst dieselben Eigenschaften, wie der oben beschriebene. Aus diesen Thatsachen geht es mit Sicherheit hervor, dass in den beiden Kresolen dieselbe Butylgruppe vorhanden ist und dass somit die Isobutylgruppe sich in die tertiäre umgelagert hat.

Schmilzt man butyltoluolsulfosaures Natrium, welches man aus dem *m*-Butyltoluol hergestellt hat, im Silbertiegel mit Kalihydrat, so erhält man ein Phenol, welches mit den oben beschriebenen völlig übereinstimmt. Dasselbe siedet ebenfalls bei 235—237° und bildet

ein gelbes Oel. welches selbst in der Kälte nicht erstarrt. Die Constitution dieses Kresols ist also nach Effront¹⁾.



Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}O$.

Procente: C 80.4, H 9.80.
Gef. » » 80.12, » 9.98.

Durch Behandlung des Oels mit rauchender Salpetersäure nach bekannter Weise erhält man ein Trinitroderivat, das ebenfalls bei 85—86° schmilzt und aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Auch der Aether dieses Phenols war mit dem oben beschriebenen völlig identisch.

Wenn man an Stelle des *o*-Kresols *m*- oder *p*-Kresol zur Herstellung von Butylkresol verwendet, so erhält man ebenfalls Producte, die selbst bei der Abkühlung nicht fest werden. Ihre Siedepunkte sind dem des *o*-Butylkresols ähnlich. Auch beim Nitriren zeigen sie ein ähnliches Verhalten. Die Nitroproducte aber zeigen nicht die leichte Krystallisationsfähigkeit wie das Trinitroderivat aus dem *o*-Butylkresol, im Gegentheil diese Producte krystallisiren sehr schwer. Trotz mehrfachen Versuchen blieben diese Producte immer ölig und schmierig. Auch ihre Aether, welche man durch Erwärmen ihrer Silbersalze mit Methyljodid in ätherischer Lösung am Rückflusskühler erhielt, krystallisirten nicht, sondern blieben ölig. Einen Geruch nach Moschus zeigten diese nitrirten Kresole ebenfalls nicht.

Ich habe aber auch noch auf eine andere Art versucht, die Phenoläther des Butyltoluols herzustellen, in der Hoffnung, auf diese Weise zu moschusduftenden Nitroproducten der butyilirten Kresoläther zu gelangen. In meinen ersten Arbeiten²⁾ über das Trinitrobutyltoluol habe ich mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, dass die Stellung der drei Nitrogruppen in dem künstlichen Moschus eine symmetrische ist. Es wurden zu diesem Zwecke Verbindungen hergestellt, welche sich von dem Trinitrobutyltoluol dadurch unterschieden, dass sie noch die Methoxygruppe oder ähnliche Gruppen bei derselben symmetrischen Stellung der Nitrogruppen enthielten. Reiner *m*-Kresolmethyläther wurde mit Isobutylbromid oder mit Pseudobutylchlorid am Rückflusskühler unter Zusatz von Aluminiumchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach vollendeter Reaction wurde die Masse mit Wasser gemischt und mit Wasserdampf behandelt. Das abdestillirte Oel wurde nach dem Trocknen am Lebel der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst

¹⁾ Diese Berichte 17, 2324.

²⁾ Diese Berichte 24, 2837.

ging unveränderter Kresoläther über, hernach stieg das Thermometer rasch auf 210°. Von da ab wurde die Fraction gesondert aufgefangen, bis das Thermometer 230° zeigte. Es blieb nur wenig höher siedendes Oel im Kolben zurück. Die Fraction 210—230° wurde nochmals destillirt und der grösste Theil ging zwischen 222 bis 224° über. Dieses Destillat wurde zur völligen Reinigung über Natrium nochmals destillirt und fast Alles ging zwischen 222—224° über. Die beste Ausbeute an butyrlirtem Kresoläther erhält man, wenn man bei der Synthese auf 5 Theile Kresyläther 1 Theil Butylbromid und $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ Theil Aluminiumchlorid anwendet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O$.

Procente: C 80.9, H 10.10.

Gef. » » 80.48, » 10.4.

Die Nitrirung des Aethers geschieht in der Weise am besten, dass man denselben mit gleichen Theilen Eisessig verdünnt und das Gemisch langsam in 85 procentige rauchende Salpetersäure eintröpfeln lässt. Zur Vollendung der Reaction wird die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf in Wasser eingegossen. Da hierbei trotz längerem Erhitzen immer ein kleinerer Theil des Nitroproductes ölig blieb, so wurde der mit Eisessig verdünnte Aether in Salpeterschwefelsäure eingetragen, in der Hoffnung, dadurch ein durchaus festes Nitroproduct zu erhalten. Das Gemisch wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhielt dabei allerdings ein Nitroproduct, das nach dem Eingiessen in Wasser fest wurde und das stark nach Moschus roch. Bei der näheren Untersuchung des aus Alkohol umkrystallisirten Productes aber zeigte es sich, dass durch die Einwirkung der Salpeterschwefelsäure die Butylgruppe aus dem obigen Aether wieder abgespalten worden war. Das Product hatte den Schmelzpunkt des Trinitro-*m*-Kresolmethyläthers, Stickstoffbestimmungen gaben I. 16.52, II. 16.53, III. 16.7 pCt. Stickstoff (berechnet für diesen Aether 16.3 pCt. N), für den butyrlirten Nitroäther würden sich dagegen 13.42 pCt. N berechnen. Der Geruch des Products nach Moschus rührte von einer kleinen Verunreinigung durch den butyrlirten Nitroäther her; denn dieser Aether besitzt einen solchen intensiven Geruch nach Moschus, dass die minimalsten Mengen davon genügen, um irgend einem anderen Körper den Geruch nach Moschus beizubringen. Die entsprechenden Propyläther und Amyläther zeigten gegen die Salpeterschwefelsäure dasselbe Verhalten, auch riechen sie nach Moschus. Sie spalten sehr leicht beim Nitriren die Propyl- resp. die Amylgruppe ab, es wurde auch bei diesen Aethern der Trinitro-*m*-Kresolmethyläther erhalten. Durch ein etwas vorsichtigeres Nitriren des Aethers mit Salpeterschwefelsäure wurden Producte erhalten, die sehr stark nach Moschus rochen. Aus Alkohol umkrystallisirt lieferten sie aber immer noch bei der Analyse einen zu

hohen Stickstoffgehalt (14.51 und 15.61 pCt. Stickstoff), es wollte trotz aller Vorsicht nicht gelingen, nach dieser Methode ein reines Präparat zu erhalten. Deshalb wurde versucht, nach der ersten Methode zum Ziele zu gelangen. Man erhält dabei Gemenge von Dinitro- und Trinitroderivaten.

Gef. Proc. C 50.69, 52.32, H 5.41, 5.60, N 11.98, 11.32, 11.74.

Ber. für Dinitrobutylkresolmethyläther.

C 53.73, H 5.97, N 10.44.

Ber. für Trinitrobutylkresolmethyläther.

C 46.00, H 4.79, N 13.42.

Das Gemisch besitzt einen sehr starken Geruch nach Moschus, es lässt sich durch Auflösen in absolutem Alkohol reinigen. Der Dinitrobutylkresolmethyläther ist darin viel schwerer löslich, als der Trinitroäther. Aus concentrirter Lösung scheidet sich der erstgenannte Körper als Oel ab, während das Trinitroderivat in der Lösung bleibt. Aus dieser krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in Form von kleinen gelblich-weissen Blättchen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol kann man sie ziemlich rein erhalten. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ein völlig reines Präparat zu erhalten. Ich hatte zur Reinigung nicht genügend Substanz.

Analyse: Ber. Procente: N 13.42.

Gef. » » 12.65.

Der Geruch des aus dem Alkohol abgeschiedenen Oeles ist ein ganz widerlicher, während das krystallisirte Trinitroproduct sehr stark nach Moschus riecht. Am Lichte färben sich die Krystalle sehr bald gelb.

Um die Stellung der Butylgruppe in dem Butylkresoläther nachzuweisen, wollte ich denselben der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch unterwerfen. Derselbe wird aber dabei völlig verbrannt, es gelingt nicht, ein Oxydationsproduct zu erhalten, von welchem man die Stellung der Butylgruppe in dem Aether ableiten könnte. Das Reactionsgemisch schäumt während des Kochens ziemlich stark, ein Beweis, dass Kohlensäure entweicht, nach dem Erkalten lässt sich Essigsäure durch den Geruch erkennen. Schon in der Kälte wirkt die Chromsäure stark oxydirend auf den Aether ein, bei dem langsamen Eintragen des Aethers in das Oxydationsgemisch tritt starke Erwärmung ein, die Masse schäumt stark und man erkennt sofort die Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd. Der Aether wird auch hier völlig verbrannt. Uebermangansaures Kali wirkt in der Kälte und in der Wärme ebenso ein.

Reines Anisol wurde wie oben mit Isobutylbromid oder Pseudo-butylchlorid und Aluminiumchlorid gekocht. Man erhielt auf diese Weise bei der fractionirten Destillation eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 220—222^o siedete.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O$.

Procente: C 80.48, H 9.75.

Gef. » » 80.00, » 9.84.

Beim Nitriren dieses Aethers wurde beobachtet, dass derselbe die Einwirkung der Salpeterschwefelsäure viel besser erträgt, als der entsprechende Butylkresolmethyläther. Es spaltet sich hier die Butylgruppe nicht ab, wie dies bei den oben genannten Aethern der Fall ist. Behandelt man das butyrlirte Anisol auf dem Wasserbade mit Salpetersäure, so erhält man ein Dinitroderivat, welches aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen krystallisirt, dieselben riechen nicht nach Moschus und schmelzen bei $100-101^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O(NO_2)_2$.

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.42.

Durch stärkeres Nitriren des Aethers oder dieses Dinitroderivats mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme erhält man bei der Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $74-75^{\circ}$ (ohne merklichen Moschuseruch).

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O(NO_2)_3$.

Procente: N 14.04.

Gef. » » 13.60.

310. Albert Baur: Beiträge zur Kenntniss des bromirten Butyltoluols.

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

Da es ein gewisses Interesse hatte, zu erfahren, in welcher Weise der Eintritt von Chlor oder Brom in das Trinitrobutyltoluol den Geruch desselben nach Moschus beeinflusst, so habe ich zu diesem Zweck das bromirte Butyltoluol hergestellt. Diesen Halogenkohlenwasserstoff habe ich nach der Methode von Kelbe¹⁾ aus der Sulfosäure durch Verdrängen der Sulfogruppe durch Brom dargestellt. In die wässrige Lösung von butyltoluolsulfosaurem Natrium oder auf die freie Sulfosäure liess ich bei $50-60^{\circ}$ die berechnete Menge Brom, welches in Bromwasserstoffsäure gelöst war (auf 1 Mol. Sulfosäure 1 Mol. Brom) langsam eintröpfeln. Das Brom verschwindet alsbald und es setzt sich nach kurzer Zeit ein gelbes Oel ab, welches der bromirte Kohlenwasserstoff ist. Ausserdem bildet sich noch eine bromirte Sulfosäure, welche aber in Lösung bleibt. Nachdem sämtliches Brom eingetragen war, wurde die Flüssigkeit so lange bei obigen

¹⁾ Diese Berichte 15, 39.