

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

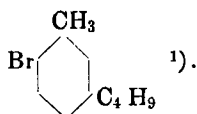
¹⁾ Diese Berichte 15, 39.

Temperatur auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis alles Brom verschwunden war und die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Hierauf wurde das abgeschiedene Oel im Scheidetrichter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 240—242° ging eine fast farblose Flüssigkeit über, die einen gewürzartigen Geruch hatte. Diese war das Brombutyltoluol.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}Br$.

Procente: C 58.14, H 6.6.
Gef. » » 58.15, » 6.96.

Dieser bromirte Kohlenwasserstoff hat daher folgende Constitution:



Die Einwirkung der Salpetersäure auf den bromirten Kohlenwasserstoff ist eine sehr heftige. Salpeter-Schwefelsäure kann man hier nicht verwenden, da diese trotz starker Abkühlung des Kohlenwasserstoffs und trotz der Verdünnung des Halogenkohlenwasserstoffs mit Eisessig so kräftig auf diesen einwirkt, dass zuerst eine Bromabspaltung und nachher eine Verkohlung eintritt. Es wurde deshalb derartig nitriert, dass man in die stark gekühlte rauchende Salpetersäure den in Eisessig gelösten bromirten Kohlenwasserstoff eintropfen liess. Nach längerem Stehen wurde die Masse auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gefällt und gewaschen.

Es schied sich dabei das Nitroproduct in Form eines gelblichen Oels ab, welches selbst in der Kältemischung nicht fest wurde. Mit Wasserdampf liess sich das Product von der etwa vorhandenen Mononitroverbindung leicht reinigen. Es wurde beobachtet, dass das Oel bei der Analyse vor dem Destilliren mit Wasserdampf zu niedrige Zahlen für den Stickstoffgehalt gab und dass beim Destilliren mit Wasserdampf stets nur eine kleine Menge eines leichtflüssigen Oeles überging. Das zurückbleibende Oel, dessen Menge zu gering war, um den Siedepunkt zu bestimmen, erwies sich nach längerem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse als reines Bromdinitrobutyltoluol, dieses hat einen eigenthümlichen gewürzartigen Geruch, der aber nichts mit dem Geruch nach Moschus gemein hat.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_4Br$.

Procente: N 8.83.
Gef. » » 8.70.

Das Dinitroproduct konnte durch weiteres Nitriren nicht in das Trinitroderivat verwandelt werden.

1) Siehe meine Arbeit über die »Butylirten Kresole«.

Man kann auch die Halogenderivate des Butyltoluols darstellen, indem man Chlor oder Brom auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt. Zu diesem Zwecke liess man zu einer abgewogenen Menge Butyltoluol, welchem zur Beschleunigung der Reaction einige Gramm Jod zugesetzt waren, die berechnete Menge Brom (2 Mol.) langsam zufließen, indem man zu gleicher Zeit die Flüssigkeit durch Hineinstellen in Eis kühlte. Jeder Tropfen Brom erzeugte bei der Vereinigung mit dem Butyltoluol eine heftige Reaction, welche sich durch Erwärmung und durch starke Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar machte. Nachdem alles Brom eingetragen war, hörte die Bromwasserstoffentwicklung auf. Hierauf wurde das Product, um das überschüssige Jod zu entfernen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das hierbei übergegangene Oel wurde gesammelt, getrocknet und am Lebel fractionirt. Dabei zeigte es sich, dass kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden war. Das Thermometer stieg rasch auf 230°, ohne dass unterhalb dieser Temperatur eine nennenswerthe Fraction übergang. Da das Butyltoluol bis 185° siedet, so war dadurch der Beweis gebracht, dass dieses nicht mehr vorhanden, sondern durch die Einwirkung des Broms in ein anderes Derivat verwandelt worden war. Die zwischen 230 und 250° übergegangene Fraction wurde durch nochmaliges Destilliren am Lebel gereinigt. Der bei weitem grösste Theil dieser Fraction ging bei 238—242° über, sodass man mit Sicherheit diesen Siedepunkt für das entstandene Brombutyltoluol als richtig annehmen kann. Dieses Product stellt ein fast farbloses Oel von gewürzigem Geruch dar. Der Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers sprechen dafür, dass derselbe dem aus der Sulfosäure des Butyltoluols erhaltenen bromirten Kohlenwasserstoff sehr ähnlich ist. Eine Verbrennung des Brombutyltoluols, aus dem Kohlenwasserstoff durch directe Bromirung erhalten, ergab folgende Zahlen. Wahrscheinlich sind die beiden Producte mit einander identisch.

Analyse: Ber. Procente: C 58.15, H 6.67.
 Gef. » » 58.10, » 6.67.

Beim Nitriren dieses Productes beobachtete man dasselbe Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure wie bei dem zuerst beschriebenen Halogenkohlenwasserstoff. Deshalb wurde dieses Product ebenfalls in Eisessig gelöst und die Lösung langsam in Salpetersäure eingetragen. In ca. 4 Th. rauchender Salpetersäure liess man unter Abkühlen mit Eiswasser den in 2 Th. Eisessig gelösten Halogenkohlenwasserstoff eintropfen und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Weil ich zuerst das Mononitroderivat darstellen wollte, so wurde das Reactionproduct abweichend von dem oben beschriebenen Verfahren nur einige Augenblicke auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde

dasselbe in Wasser gegossen und, um etwa unangegriffenen Halogenkohlenwasserstoff zu entfernen, mit Wasserdampf destillirt. Letzterer geht hierbei zuerst über, während das Nitroproduct erst später mit dem Wasserdampf abdestillirt. Man erkennt dies leicht mit einiger Aufmerksamkeit an der Form der übergelassenen Oeltropfen, zuerst kommt ein dünnflüssiges Oel, welches nicht nitrirter Halogenkohlenwasserstoff ist. Sobald mit dem Wasserdampf dicke schwere Oeltropfen übergehen, ist der Beweis geliefert, dass jetzt Nitrohalogenkohlenwasserstoff destillirt. Man muss sehr lange Wasserdampf durchleiten, bis alles Mononitrobrombutyltoluol übergetrieben ist. Etwa vorhandenes Dinitrobrombutyltoluol ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, bei dem oben beschriebenen Versuche zeigte es sich, dass nur Mononitroproduct vorhanden war.

Das mit dem Wasserdampf abdestillirte Oel, welches, schwerer als Wasser, sich am Boden des Gefäßes befand, wurde vom überstehenden Wasser befreit und mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde, um etwa vorhandene Spuren von Salpetersäure zu entfernen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge im Scheidetrichter behandelt und hierauf noch einige Mal mit destillirtem Wasser gewaschen. Der Aether wurde abdestillirt und das zurückbleibende Oel durch Erwärmen auf dem Wasserbad (was man ruhig thun kann, da das Oel mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig ist) und durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Dasselbe zersetzt sich bei der Destillation leicht und färbt sich beim Stehen an der Luft dunkelgelb. Frisch bereitet bildet es eine hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}BrNO_2$.

Procente: N 5.33.

Gef. » » 5.14.

Wenn man den bromirten Kohlenwasserstoff oder das Mononitroderivat desselben längere Zeit mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man ein Reactionsproduct, welches nach dem Eingiessen in Wasser nicht mehr ölig, sondern fest wird. Dasselbe bildet aus 50—60 procentigen Alkohol krystallisirt gelbe Nadeln, welche bei $107-108^{\circ}$ schmelzen. Einen Moschusgeruch besitzen sie nicht.

Analyse: Ber. Procente: N 8.83.

Gef. » » 8.89.

Der Versuch, in das Dinitrobrombutyltoluol durch rauchende Salpetersäure eine weitere Nitrogruppe einzuführen, misslang, man erhielt trotz längerem Erwärmen auf dem Wasserbade kein Trinitrobrombutyltoluol. Als man zur Nitrirung Salpeterschwefelsäure anwendete, entwickelten sich Bromdämpfe, ein Beweis, dass bereits Zersetzung eintrat.

Lässt man auf die freie Sulfosäure oder auf das Natriumsalz nach Kelbe bei 20—30° Brom einwirken, so erhält man hauptsächlich eine bromirte Sulfosäure. Es bildet sich wenig von dem oben beschriebenen Bromproduct. Die bromirte Sulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich, sie bildet schöne, weisse, glänzende Blättchen. Das Natronsalz und das Bleisalz krystallisiren in grossen atlasglänzenden Blättern. Ein Versuch, das entsprechende Brombutyltoluol aus der bromirten Sulfosäure durch Erhitzen auf 150—180° mit concentrirter Salzsäure im Rohr herzustellen, gab kein Resultat. Die Sulfosäure blieb unzersetzt. Salpetersäure-Schwefelsäure wirkt auf die bromirte Sulfosäure nicht so heftig ein wie auf die nicht bromirte Sulfosäure des Butyltoluols. Die Sulfogruppe wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur sehr langsam durch die Salpetersäure verdrängt, nach tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbade erhielt man nur Spuren einer Substanz, die in Wasser unlöslich war und die nichts anderes war als Trinitrobutyltoluol.

Die Hauptmenge des Nitroproducts war in Wasser leicht löslich, also eine Nitrobromsulfosäure. Die Untersuchung über diesen Körper ist noch nicht ganz abgeschlossen, ich werde demnächst weiteres darüber berichten. Die in Wasser lösliche Nitrobromsulfosäure war völlig geruchlos.

311. Albert Baur: Ueber das Butylnaphtalin.

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

12 Th. Naphtalin und 6 Th. Isobutylbromid wurden zusammen auf dem Wasserbade erwärmt und nachher vorsichtig nach und nach mit 1 Th. Aluminiumchlorid versetzt. Nach vollendeter Reaction wurde mit Wasserdampf destillirt, der Kohlenwasserstoff ging sehr schwer über. Er siedet bei 280° und giebt ein bei 96° schmelzendes Pikrat [gelbe Nadeln] (Wegscheider, M. 5, 237). Die Butylgruppe wird wahrscheinlich auch als tertiäre in dem Kohlenwasserstoff vorhanden sein. Mit Salpeterschwefelsäure nitriert erhält man ein braunrothes Product, das aus Alkohol warzenförmig krystallisirt. Es riecht nicht nach Moschus. Das Nitroproduct sintert im Standgefäss sehr leicht zusammen. Beim Schmelzen wird es bei ca. 50° festweich und bei 79 bis 80° flüssig.

Analyse: Ber. für Trinitrobutylnaphtalin.

Procente: N 13.16.

Gef. » » 13.21, 13.01.