

314. M. Bialobrzeski: Ueber das tertiäre *p*-Butyltoluol und seine Nitroproducte.

(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Nach den Untersuchungen von Baur¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, sowohl aus dem Isobutylchlorid resp. -bromid, wie aus dem tertiären Butylbromid und Toluol, das gleiche tertiäre Butyltoluol = $C_6H_4(CH_3) \cdot C(CH_3)_3$, und zwar tritt das Butyl in die meta-Stellung ein. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielt Baur aus diesem Kohlenwasserstoffe die *m*-Butylbenzoësäure und Isophtalsäure. Das Trinitroproduct des *m*-Butyltoluols ist bekanntlich der künstliche Moschus. Es war nun von Interesse zu ermitteln, ob bei Ersatz des Aluminiumchlorids durch Eisenchlorid, die gleichen Producte entstehen werden. Ich habe zu dem Zwecke in einem trockenen geräumigen Kolben gleiche Gewichtstheile (äquivalente Mengen) von Toluol und tertiärem Butylchlorid mit einer Messerspitze sublimirten Eisenchlorids versetzt, worauf gleich eine heftige Salzsäureentwicklung erfolgte und ohne weiteren Zusatz von Eisenchlorid zu Ende ging. Es ist deshalb zweckmässig, nicht mehr, als wie etwa je 100 g der beiden Componenten in Arbeit zu nehmen und, sobald nach Zusatz von Eisenchlorid die Salzsäureentwicklung beginnt, den Kolben mit einem Kühler zu verbinden. Ist die Gasentwicklung zu Ende, so wird Wasser zugesetzt, das aufschwimmende Oel im Scheidetrichter getrennt und im Dampfstrom destillirt. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wird wieder im Scheidetrichter getrennt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und rectificirt. Nach dem Abdestilliren des geringen Vorlaufs steigt der Quecksilberfaden rasch in die Höhe, und zwischen 180–200° geht fast das ganze Destillat über. Das Destillat wurde noch einmal rectificirt und in drei Fractionen: von 180–191°, von 191–193° und von 193–200° aufgefangen. Der grösste Theil des Destillates ging zwischen 189–190° bei 758 mm B. über. Diese Fraction — eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem spec. Gewicht 0,8784 bei 0° und 0,8611 bei 23° — wurde analysirt und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen: 88,92 pCt. C und 10,56 pCt. H. Die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ verlangt: 89,19 pCt. C und 10,81 pCt. H. Aus Isobutylchlorid und Toluol entsteht bei Gegenwart von Eisenchlorid dasselbe tertiäre Butyltoluol. Es findet also eine Umlagerung des Isobutyls in das tertiäre Butyl statt. Die Einwirkung ist hier viel träger, und es musste viel mehr, etwa ebensoviel Eisenchlorid wie

¹⁾ Diese Berichte 24, 2832, und 27, 1606.

das Gewicht des angewandten Toluols, zugesetzt werden. Auch die Ausbeute ist viel geringer. Aus 30 g tertiären Butylchlorids erhielt ich 20 g reinen Butyltoluols; aus 30 g Isobutylchlorid dagegen nur 13 g. Die Elementaranalyse der zwischen 188—191° siedenden Fraction ergab: 88.94 pCt. C und 10.92 pCt. H. Das specifische Gewicht des aus Isobutylchlorid erhaltenen Butyltoluols habe ich bei 0° zu 0.8793 und bei 23° zu 0.8614 gefunden.

Ich versuchte nun das erhaltene Butyltoluol in den künstlichen Moschus zu verwandeln. Obgleich ich aber genau nach der Vorschrift von Baur verfuhr, erhielt ich aus allen den drei zwischen 180—200° siedenden Fractionen statt des Trinitro- nur ein Dinitrobutyltoluol. Die zwischen 180—191° siedende Fraction mit dem 5-fachen Gewichte des Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure (1 Theil Salpetersäure specifisches Gewicht 1.52 auf zwei Theile rauchende Schwefelsäure) neun Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, gab mir ein Nitroproduct, das nach dem Waschen mit Wasser anfangs ölig abgeschieden wurde, aber beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol krystallinisch erstarrte und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol bei 94—95° schmolz.. Dieses Product hatte einen ganz schwachen Moschusgeruch und ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure 11.88 pCt. N und 11.92 pCt. N. Die Formel $C_6H_2:(NO_2)_2 \cdot (CH_3) \cdot C_4H_9$ verlangt: 11.86 pCt. N. Auf ganz gleiche Weise behandelt, gab die zwischen 191—193° siedende Fraction dasselbe bei 95° schmelzende Dinitroproduct. Eine vollständige Elementaranalyse ergab mir folgende Zahlen: C 55.47 pCt., H 5.74 pCt. und 12.1 pCt. N. Die Formel des Dinitrobutyltoluols verlangt C 55.46, H 5.88 pCt. und N 11.76 pCt. Das durch Schmelzpunktserniedrigung des Phenols in dem Abelschen Apparate bestimmte Molekulargewicht ergab mir die Zahl 248, ber. 238. Auch die zwischen 183—200° siedende Fraction, auf gleiche Weise nitriert, ergab dasselbe bei 94—95° schmelzende Dinitroproduct. Gef. C 55.55 pCt., H 5.89 pCt. und N 11.86 pCt. Als ich dieses Dinitroproduct mit der Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure 5 Minuten lang zum Sieden erhitzte, blieb die Substanz unverändert. Durch Ausfällen mit Wasser, Auswaschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, habe ich sie wieder rein, vom Schmelzpunkt 94—95°, erhalten. Das Dinitroproduct entsteht übrigens auch, wenn die Nitrirung in der Kälte vorgenommen wird. Zu der in einer Kältemischung befindlichen, stark abgekühlten Säuremischung, setzte ich allmählich den Kohlenwasserstoff hinzu, schüttelte von Zeit zu Zeit um, und nach 2 Stunden setzte ich zu dem Gemenge viel Wasser hinzu. Das abgeschiedene Oel erstarrte bald krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz es nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 94—95° und enthielt.

12.17 pCt. Stickstoff. Aus den alkoholischen Mutterlaugen habe ich, in geringer Menge, bei etwa 35° schmelzende Krystalle erhalten, die nur 9.63 pCt. Stickstoff enthielten und danach wahrscheinlich aus einem Gemisch von Mono- und Dinitrobutyltoluol bestanden.

Da ich aus dem mittels Eisenchlorid erhaltenen Butyltoluol kein Trinitroproduct darstellen konnte, so wurde es mir zweifelhaft, dass mein Kohlenwasserstoff identisch mit dem Butyltoluol von Baur sei.

Nach den Untersuchungen des genannten Autors gehört sein Kohlenwasserstoff der *m*-Reihe an. Um die Frage aufzuklären, habe ich daher meinen Kohlenwasserstoff oxydirt und zunächst daraus mittels Chromsäure die *p*-Butylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 164° erhalten und die Letztere durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in Terephtalsäure übergeführt. Daraus geht also hervor, dass aus Toluol und tertiärem Butylchlorid mittels Aluminiumchlorid das *m*-Butyltoluol, bei der Einwirkung von Eisenchlorid dagegen das *p*-Butyltoluol entsteht. Weil die *p*-Stellung in meinem Kohlenwasserstoffe besetzt ist, lassen sich nur zwei Nitrogruppen in das Butyltoluol einführen, während das *m*-Butyltoluol die Einführung von drei Nitrogruppen zulässt.

Die zwischen 191—193° siedende Fraction des Kohlenwasserstoffes wurde mit Chromsäure oxydirt — (auf 1 Gewichtstheil des *p*-Butyltoluols 10 Gewichtstheile Chromsäure in Essigsäure gelöst). Anfangs wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, hernach erhitzte sich die Flüssigkeit mit jedem Zusatz der Chromsäure-Lösung und die Oxydation verlief ziemlich heftig. Nach dem Erkalten wurde die dicke Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, worauf sich in geringer Menge gelbe Krystalle, leicht in Alkohol und Aether löslich, von angenehmem, ananasartigem Geruch, abschieden. Leider reichte die erhaltene Quantität für die Verbrennung nicht aus. Das Filtrat davon wurde mit Ammoniak übersättigt, von Ungelöstem abfiltrirt, und die klare Lösung mit Salzsäure gefällt. Es entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol, aus welchem er sich beim Erkalten in farblosen mikroskopischen Nadeln abscheidet, umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolz die erhaltene Säure bei 164° und ergab bei der Verbrennung C 73.86 pCt. und H 7.76 pCt. Die Formel $C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CO_2H$, verlangt C 74.16 pCt. und H 7.86 pCt. Das Molekulargewicht, nach der Raoult'schen Methode in Phenol bestimmt, ergab die Zahl 170, ber. 178. Das Silbersalz, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der nach dem Trocknen 38.03 pCt. Ag enthielt. Die Formel $C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CO_2Ag$ verlangt 37.89 pCt. Ag. Die von mir erhaltene Säure ist identisch mit der *p*-Butylbenzoësäure, die W. Kelbe

und G. Pfeiffer¹⁾ aus Toluol und Isobutylbromid erhalten haben und ist demnach nicht die Iso- sondern die tertiäre *p*-Butylbenzoësäure = $C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CO_2H$.

Die Ausbeute an der Säure ist eine sehr gute, und ausser der minimalen Menge der oben erwähnten krystallinischen Substanz von angenehmem Geruch, habe ich keine anderen Nebenproducte erhalten. Die *p*-Butylbenzoëssäure habe ich dann durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure — (auf 1 Th. Säure vom 1.3 spec. Gew. 2 Th. Wasser) — auf 180° im zugeschmolzenen Rohr, während 3 Stunden zu Terephtalsäure oxydirt. Die im Rohr befindlichen Krystalle wurden abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, und die auf dem Filter zurückgebliebene Säure in ihr Ammoniaksalz verwandelt, aus welchem durch Salzsäurezusatz die freie Säure abgeschieden wurde. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate, ergab mir 58 pCt. C und 4 pCt. H. Die Formel $C_6H_4(CO_2H)_2$ verlangt 57.83 pCt. C, 3.61 pCt. H. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmelzen die Krystalle nicht. Ihre Identität mit der Terephtalsäure habe ich ausserdem durch die Darstellung des schwer löslichen Baryumsalzes und des Methylesters nachgewiesen. Zur Gewinnung dieses Esters wurde zunächst aus dem Ammoniaksalze das Silbersalz bereitet, welches mit überschüssigem Jodmethyl 4 Stunden lang am Rückflusskühler, auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Der erhaltene Ester, aus Alkohol umkrystallisirt und getrocknet, schmolz im Capillarrohr bei 140° und ergab bei der Verbrennung 62.20 pCt. C und 5.21 pCt. H. Die Formel $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$, verlangt 61.85 pCt. C und 5.15 pCt. H.

315. M. Bialobrzkeski und M. Nencki: Ueber die Acet-salicylsäure.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Zur Darstellung dieser Säure werden 80 g Salicylsäure mit 100 g Acetylchlorid übergossen, und in die Flüssigkeit in kleinen Portionen 100 g Eisenchlorid eingetragen. Bei Zusatz von Eisenchlorid findet sofort eine lebhafte Reaction statt, und es entsteht zunächst der Acetylmester der Salicylsäure. Bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid wird die Masse wieder flüssig und färbt sich dunkel. Tritt nach weiterem Zusatz von Eisenchlorid keine lebhaftere Salzsäureentwicklung ein, so wird der Kolbeninhalt über freier Flamme unter Umschwenken erwärmt, wobei die Temperatur der Schmelze bis auf 110° steigt. Höher, als wie auf 115° zu erwärmen, ist nicht rathsam. Nach etwa einer Viertel-

¹⁾ Diese Berichte 18, 1725.