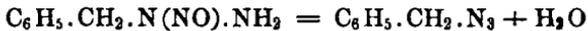


satz von Essigsäure. Säuert man dagegen mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich beim Schütteln alsbald das bekannte Nitroso-Benzalbenzylhydrazon,  $C_6H_5.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_5$ , in gelben Flocken aus. Dasselbe zeigte alle Eigenschaften der Verbindung, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalbenzylhydrazin entsteht. Schmp.  $89^{01}$ ).

$C_{14}H_{13}N_3O$ . Ber. C 70.30, H 5.44, N 17.57.

Gef. » 70.41, » 5.31, » 17.42.

Erwärmt man Nitrosobenzylhydrazin schwach mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfließt es zu Benzylazid,  $C_6H_5.CH_2.N_3$ .



Nitrosohydrazin

Azid.

Das ausgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Benzylazid bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche etwas höher als Benzylchlorid (unter 20 mm Druck gegen  $85^0$ ) unzersetzt siedet. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verpufft es. Benzylazid ist mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser ist es unlöslich; es besitzt täuschend den Geruch des Benzylchlorids. Wie Letzteres ist es auch gegen verseifende Mittel sehr beständig. Der Stickstoffgehalt konnte nach Dumas annähernd ermittelt werden.

$C_7H_7N_3$ . Ber. N 31.57. Gef. N 29.16, 29.00.

Hrn. Dr. Darapsky sage ich für die vortreffliche Ausführung obiger Versuche auch an dieser Stelle besten Dank.

#### 417. Albert Baur-Thurgau: Ueber Derivate des Butylxylols.

(Eingegangen am 9. August.)

Die Constitution der Derivate des Butylxylols ist noch nicht bekannt; ich habe deshalb seit einiger Zeit diesbezügliche Untersuchungen unternommen, welche nun zur Lösung der Frage geführt haben. Butylxylol selbst besitzt die Constitution 1, 3, 5 (diese Berichte 24, 2840), und es sind demnach zwei mono- und zwei di-substituirte Derivate (bei gleichen Substituenten) zu erwarten. Als Ausgangsproduct der meisten moschusartigen Derivate des Butylxylols ist das Mononitrobutylxylol vom Schmp.  $85^0$  (diese Berichte 24, 2481), resp. dessen Reductionsproduct, das Butylxylidin, anzusehen. Es wurden deshalb in erster Linie Versuche unternommen, die Constitution dieser Producte aufzuklären.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

Butylxylydin wird aus dem festen Nitrobutylxylyl (l. c.; Schmp.  $85^{\circ}$ , Sdp.  $164^{\circ}$  bei 30 mm) durch Reduction mit Gusseisenspähen und verdünnter Essigsäure gewonnen; mit Wasserdampf abdestillirt; erhält man die Base, welche, von geringen Mengen Nitroverbindung auf bekannte Weise befreit, bei  $256^{\circ}$  siedet und bald erstarrt. In Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich; beim Verdunsten der Ligroinlösung erhält man dieselbe in grossen, rhombischen Platten, welche bei  $32^{\circ}$  schmelzen und einen schwachen Geruch nach Metakresol besitzen. Chlorhydrat und Sulfat sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; Eisenchlorid, Bichromat und Chlorkalk bewirken in deren Lösung keine Färbung. Auch mit Diazoverbindungen konnte keine Einwirkung constatirt werden. Benzaldehyd bildet leicht eine Benzylidenverbindung.

$C_{12}H_{19}N$ . Ber. N 7.90. Gef. N 7.95.

Das Acetylderivat schmilzt bei  $81^{\circ}$  und bildet grosse Tafeln aus verdünntem Alkohol.

$C_{14}H_{21}NO$ . Ber. N 6.39. Gef. N 6.52.

Das Benzoylderivat schmilzt bei  $233^{\circ}$ ; feine Nadelchen aus Alkohol.

$C_{19}H_{23}NO$ . Ber. C 81.49, H 8.18, N 4.88.  
Gef. » 81.06, » 8.23, » 4.88.

Butylxylydin, sowie das Acetylderivat lassen sich leicht nitriren; löst man 17 g der Base in 200 g Schwefelsäure und giebt unter Abkühlung 10 g 100-procentiger Schwefelsäure langsam zu, so erhält man ein Mononitroproduct. Dasselbe bildet lange, schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp.  $89^{\circ}$ .

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ . Ber. C 64.86, H 8.10, N 12.72.  
Gef. » 65.14, » 8.12, » 12.98.

Bei Anwendung von 25 g 100-procentiger Salpetersäure erhält man ein Dinitrobutylxylydin (Schmp.  $186^{\circ}$ ), welches mit dem schon längst bekannten identisch ist und durch Reduction von Trinitrobutylxylyl mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten wurde. (D. R.-P. No. 90291, Friedländer 94—97, 1300.)

Die im citirten Patent gegebene Darstellungsweise wird zweckmässiger wie folgt abgeändert:

100 g Trinitrobutylxylyl werden in 500 g Alkohol gelöst, mit 200 g concentrirtem Ammoniak versetzt und während 5 Stdn. am Rückflusskühler unter fortwährendem Kochen mit Schwefelwasserstoff behandelt; man destillirt alsdann den Alkohol ab, giesst den halb-festen Rückstand in Wasser, versetzt mit etwas Natronlauge und filtrirt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Product löst man in 1 kg Toluol auf dem Wasserbade, filtrirt von ungelöstem Schwefel ab und leitet in die schwach gelbe, noch heisse Lösung einen starken Strom von

Salzsäuregas, worauf sich das Chlorhydrat des Dinitrobutylxylydins als weisses Pulver abscheidet. Dasselbe wird abgesaugt und gut mit Toluol gewaschen, alsdann getrocknet und mit Wasser zersetzt; das weisse Pulver wird hellgelb, ist jedoch noch nicht rein, sondern enthält noch Schwefelverbindungen. Nach dem Trocknen wird es noch einmal in Toluol gelöst und auf dem Wasserbade mit pulverisirtem, festem Kali so lange behandelt, bis sich das Kali nicht mehr braun färbt. Man fällt alsdann noch einmal mit Salzsäure, und erhält schliesslich durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Wasser oder verdünntem Alkohol das Dinitrobutylxylydin als schwefelgelbes Pulver; ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin, daraus in Nadeln vom Schmp.  $186^{\circ}$  krystallisirend. Der Schmelzpunkt im D. R.-P. ist noch zu  $170^{\circ}$  angegeben.

Die Acetylverbindung des Butylxylydins bildet, nach letzterem Verfahren nitriert, das Dinitroacetylbutylxylydin. Schmp.  $192^{\circ}$ ; kleine Blättchen aus Alkohol.

$C_{14}H_{19}N_3O_5$ . Ber. N 13.57. Gef. N 13.97.

Bemerkenswerth ist, dass das Dinitrobutylxylydin sich nur mit Acetanhydrid acetyliret lässt und sofort ein Diacetylproduct vom Schmp.  $154^{\circ}$  liefert; kleine, körnige Krystalle aus Alkohol.

$C_{16}H_{21}N_3O_6$ . Ber. N 11.97. Gef. N 12.12.

Von anderen Derivaten des Butylxylydins wurden noch dargestellt: Das Formylderivat; dasselbe bildet lange seidenglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp.  $173^{\circ}$ .

$C_{13}H_{19}NO$ . Ber. C 76.09, H 9.27, N 6.87.

Gef. » 75.44, » 9.70, » 7.16.

Der Thioharnstoff wurde durch Kochen der Base mit Alkohol und Schwefelwasserstoff erhalten; schwer lösliche, kleine Nadeln aus Alkohol vom Schmp.  $234^{\circ}$ . Daneben bildet sich in geringen Mengen das Senföl. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in dicken Nadeln, welche beim Erhitzen schwachen Senföl-Geruch entwickeln. Schmp.  $83^{\circ}$ .

$C_{13}H_{17}NS$ . Ber. N 6.39. Gef. N 6.47.

Verschiedene Versuche, dahin zielend, durch Oxydation des Acetylbutylxylydins zu Carbonsäuren zu gelangen, aus welchen man durch Abspaltung von Kohlensäure bekannte Derivate von Butyl-Toluidinen oder -Xylidinen hätte erhalten können, missglückten, indem z. B. die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, neben viel Farbstoffen, die verschiedensten Producte sauren Charakters in kleiner Ausbeute lieferte, welche zu trennen nicht gelang.

Die Oxydation des festen Nitrobutylxylyls selbst lieferte mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Nitrobutylisophtalsäure. Schmp. über  $300^{\circ}$ ; weisse, lichtempfindliche Nadeln aus Alkohol.

$C_{12}H_{13}NO_6$ . Ber. N 5.21. Gef. N 5.37.

Mit verdünnter Salpetersäure von 20 pCt. erhält man hingegen eine Dinitrobutyltoluylsäure, Schmp. 219°.

$C_{12}H_{15}NO_4$ . Ber. N 10.00. Gef. N 10.04.

Beide Producte sind für den Abbau nicht geeignet. Hingegen lieferte die Untersuchung eines der beiden Dinitrobutylxylole Resultate, welche es ermöglichten, die Constitution fast sämtlicher, bis jetzt bekannter Derivate des Butylxylole aufzuklären

Von den beiden Dinitrobutylxylole enthält das eine beide Nitrogruppen in Ortho-Stellung zur Butylgruppe, das andere jedoch eine Nitrogruppe in Ortho- und die zweite in Para-Stellung zu derselben. Gelingt es nun, in einem Dinitrobutylxylole die Stellung der Nitrogruppen nur relativ festzustellen, so ist damit die Constitution beider Dinitrobutylxylole sicher bestimmt, und mit Hülfe schon bekannter und theilweise schon oben beschriebener Beziehungen zwischen Butylxylylidin und Nitrobutylxylylidinen lässt sich alsdann die Constitution dieser ebenfalls ableiten.

Als Ausgangsproduct wurde das leicht zugängliche Dinitrobutylxylole vom Schmp. 68° gewählt. Dasselbe wurde zuerst dargestellt und beschrieben von A. Meyer, Inaugural-Dissertation Basel 1894 (Chemieschule Mülhausen i. E.).

Er erhielt dasselbe durch geeignetes Nitriren von festem Mononitrobutylxylole (Schmp. 85°); schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 68°.

Analyse (aus der Dissertation von A. Meyer):

$C_{12}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 57.14, H 6.34, N 11.11.  
Gef. » 56.93, » 6.62, » 11.43.

Die Nitrirung des Mononitrobutylxylole wird wie folgt ausgeführt:

50 g desselben werden langsam in einem kalt gehaltenen Gemisch von 80 g Salpetersäure von 85 pCt. und 200 g gewöhnlicher Schwefelsäure eingetragen und alsdann auf 50—60° erhitzt; nach einigen Stunden giesst man auf Eis, worauf sich das Dinitroproduct sofort fest abscheidet.

Ich kann seinen Angaben noch beifügen, dass das von demselben ebenda beschriebene flüssige Nitrobutylxylole bei weiterem Nitriren nach derselben Methode dasselbe Dinitrobutylxylole (Schmp. 68°) liefert. Dieses flüssige Nitrobutylxylole siedet in reinem Zustande unzersetzt bei 258° bei 746 mm, im Vacuum von 30 mm bei 158° und besitzt ein spec. Gewicht von 1.042 bei 21°. Dasselbe konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Analyse (aus der Dissertation von A. Meyer):

$C_{12}H_{17}NO_2$ . Ber. C 69.56, H 8.22, N 6.76.  
Gef. » 69.30, » 8.28, » 7.02.

Das zweite Dinitrobutylxylyl wurde zuerst von E. Sack dargestellt und zwar aus der Diazoverbindung des Dinitrobutylxylylidins durch Kochen mit Alkohol.

20 g Dinitrobutylxylylidin werden in 400 g Schwefelsäure gelöst, unter Eiskühlung mit 7 g getrocknetem Natriumnitrit unter fortwährendem Rühren diazotirt, nach 6 Stdn. auf Eis gegossen und die mittels Harnstoff von salpetriger Säure befreite Diazolösung zu 500 g 10-procentigem Alkohol, welcher am Rückflusskühler kocht, zugegeben. Das Rohproduct, mit Alkali gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet schwach-gelbe, derbe Nadeln, aus Ligroin jedoch rhombische Tafeln. Schmp. 84°.



Das Dinitrobutylxylyl vom Schmp. 68° wurde ebenfalls in Arbeit genommen und reducirt, und zwar mit alkoholischem Schwefelkalium. 100 g desselben wurden in 500 g Alkohol gelöst, nach Zusatz von 50 g festem Kali zum Kochen erhitzt und während 3 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man destillirt alsdann den Alkohol ab, nimmt das rückständige Oel in Toluol auf und fällt die Base mit Salzsäuregas. Man erhält ein Chlorhydrat als schwach gelbes Pulver, welches mit Wasser sich zersetzt und eine Nitrobase vom Schmp. 89° liefert, die mit der oben beschriebenen, durch Nitriren von festem Butylxylylidin erhaltenen vollständig identisch ist.

Beim Nitriren ergab diese Nitrobase, wie zu erwarten, das schon beschriebene Dinitrobutylxylylidin vom Schmp. 186°. Demnach ist die Nitrogruppe, welche hier reducirt wurde, identisch mit derjenigen des festen Nitrobutylxylyls, wobei es noch unentschieden ist, ob diese Nitrogruppe in Ortho- oder in Para-Stellung zur Butylgruppe steht.

Um nun auch die zweite Nitrogruppe kennen zu lernen, wurde die Nitrobase entamidirt.

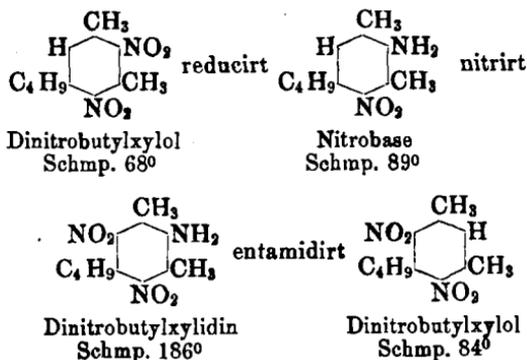
50 g derselben wurden in 500 g Schwefelsäure gelöst, unter guter Kühlung und lebhaftem Rühren mit 20 g trockenem Natriumnitrit diazotirt und nach 6 Stunden auf 2 kg Eis gegossen, die salpetrige Säure mit Harnstoff zerstört und die Diazolösung zu 500 g kochendem Alkohol von 20 pCt. zugegeben. Man treibt mit Wasserdampf ab und erhält nach dem Alkohol ein schwer mit Wasserdampf destillirendes Oel vom Sdp. 158° bei 30 mm Vacuum, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte und also das flüssige Nitrobutylxylyl vorstellt.

Unterwirft man es der Reduction in gleicher Weise wie das feste Nitrobutylxylyl, so erhält man aus ihm das entsprechende Butylxylylidin als nicht krystallisirendes Oel, welches bei 246° siedet und sich gegen Eisenchlorid, Bichromat und Chlorkalk in gleicher Weise indifferent verhält wie das feste Butylxylylidin. Chlorhydrat und Sulfat sind in

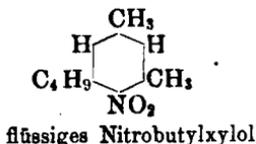
kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich. Das Benzoylderivat schmilzt bei 206°.

$C_{19}H_{23}NO$ . Ber. C 81.49, H 8.18, N 4.88.  
Gef. » 80.74, » 8.15, » 4.92.

Hiermit ist festgestellt, dass im vorliegenden Dinitrobutylxylo die beiden Nitrogruppen relativ verschiedene Stellung einnehmen, weil die eine dem festen und die andere dem flüssigen Mononitrobutylxylo entspricht, d. h. die eine Nitrogruppe muss in Para- und die andere in Ortho-Stellung zur Butylgruppe stehen. Demnach muss das zweite Dinitrobutylxylo vom Schmp. 84° beide Nitrogruppen in Ortho-Stellung zur Butylgruppe haben, und da dasselbe erhalten wird durch Entamidirung von Dinitrobutylxyloidin, so muss die Aminogruppe des Letzteren die Para-Stellung zur Butylgruppe einnehmen. Diese Parastellung kommt demnach auch der Aminogruppe des festen Butylxyloidins (aus festem Nitrobutylxylo) zu, welches, wie wir oben gesehen, beim Nitriren dasselbe Dinitrobutylxyloidin giebt. Folgende Formelbilder veranschaulichen die ausgeführten Operationen:



Die Nitrobase, Schmp. 89°, entamidirt, giebt:



Damit ist auch die Constitution aller derjenigen Derivate des Butylxylo festgelegt, welche sich vom Dinitrobutylxyloidin (Schmp. 186°) ableiten, diese sind:

Butylxylylcyanid (Schmp. 88°) aus Butylxyloidin (Schmp. 32°) und dessen Dinitroproduct (Schmp. 110°) (Cyanid-Moschus des D. R.-P. Nr. 84336, Friedländer 94—97, 1296), ferner Dinitrobutylxylyl-

azimid (Schmp. 89°) (Azimid-Moschus des D. R.-P. Nr. 99256, C 98II, 1232).

Bei allen diesen Derivaten steht der die Aminogruppe ersetzende Substituent in Para-Stellung zur Butylgruppe. Es lässt sich nun auch die Constitution des Butylxylylmethylketons (diese Berichte 31, 1344) und seiner Derivate mit Sicherheit feststellen. Butylxylylaldoxim (diese Berichte 32, 3647) giebt, mit Acetanhydrid gekocht, ein Butylxylylcyanid, weisse Nadeln aus Ligroin, Schmp. 70°.

$C_{13}H_{17}N$ . Ber. N 7.48. Gef. N 7.54.

Dasselbe ist somit verschieden vom Butylxylylcyanid aus Butylxylylidin (Schmp. 32°), welches bei 88° (und nicht bei 83°, wie im D. R.-P. angegeben) schmilzt.

Demnach muss die Cyanidgruppe in demselben (und also auch die Aldehyd- resp. Methylketon-Gruppe) in Ortho-Stellung zur Butylgruppe stehen. Erfreulicher Weise konnte dieses Ergebniss durch die Untersuchung der Oxydationsproducte des Butylxylylmethylketons bestätigt werden.

Wie bereits diese Berichte 31, 1346 gezeigt wurde, ergiebt die weitgehende Oxydation dieses Ketons u. A. eine Glyoxylcarbonsäure, welche durch Ueberführung in ein Phtalid als Orthoderivat charakterisirt wurde. Oxydirt man diese Säure, welche bisher noch nicht krystallinisch erhalten werden konnte, in schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd, so erhält man eine Butylmethylphtalsäure, charakterisirt durch Bildung von Phtaleinen beim vorsichtigen Verschmelzen mit Resorcin oder Dimethylamidophenol; körnige Krystalle aus 60-procentiger Essigsäure. Schmp. 173°.

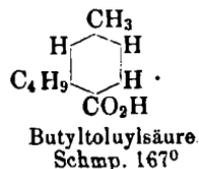
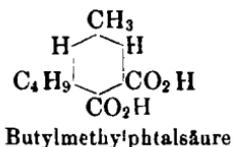
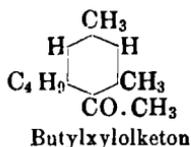
$C_{13}H_{16}O_4$ . Ber. C 66.10, H 6.77.  
Gef. » 67.78, 67.87, » 7.18, 7.24.

Schon beim Trocknen der Säure bei 110°, vollständig beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt, zersetzt sich dieselbe, spaltet aber kein Wasser, sondern Kohlensäure ab und liefert eine Butyltoluylsäure vom Schmp. 167°, weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol.

$C_{12}H_{16}O_2$ . Ber. C 75.00, H 8.33.  
Gef. » 74.93, » 8.88.

Diese Säure kann nur ein Derivat des Metabutyltoluols sein; solche sind bis jetzt drei bekannt von vierten, welche überhaupt möglich sind. Diese sind: die Säure 1-Butyl-3-Methyl-2-Carboxyl (Schmp. 132°) und 1-Butyl-3-Methyl-4-Carboxyl (Schmp. 140°), beide von Effront (diese Berichte 17, 2334, 2343); ferner ist bekannt die Butyltoluylsäure-1.3.5 (diese Berichte 31, 1346), und es kann somit

die neue nur die Constitution 1-Butyl-3-Methyl-6-Carboxyl besitzen deren Bildung durch nachstehende Formelbilder vollständig klar wird



Demnach ist die Stellung der Ketongruppe als in Ortho zur Butylgruppe bestätigt und damit die Constitution aller von diesem Keton sich ableitender Derivate erledigt.

Bemerkenswerth ist bei dieser Butylmethylphtalsäure noch die Leichtigkeit, mit welcher sich das in symmetrischer Stellung befindliche Carboxyl abspaltet, während bei der Butyltoluylsäure-1.3.5 diese Abspaltung nur durch Glühen mit Kalk und auch dann nur unter theilweiser Zerstörung des Moleküls bewirkt werden kann. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff bestand nämlich zum grössten Theil aus Butylbenzol. Beim Erhitzen mit syrupöser Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure, Anilin, Diphenylamin bleibt die Säure unverändert.

Die Butyltoluylsäure vom Schmp.  $167^\circ$  unterscheidet sich noch dadurch von den Säuren von Effront, dass dieselbe bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht wie diese eine Butylphtalsäure liefert. Eine solche wurde z. B. aus der bei  $140^\circ$  schmelzenden Butyltoluylsäure erhalten und wird bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

Die Constitution des Methylketons aus *m*-Butyltoluol, welche diese Berichte 31, 1345 noch unsicher war, konnte auf diese Weise unzweifelhaft bestimmt werden. Dieses Keton lieferte bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die Effront'sche Säure vom Schmp.  $140^\circ$  und bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Butylphtalsäure. Demnach steht in diesem Keton der Ketonrest in Para-Stellung zur Butylgruppe.

Mülhausen i. Els., Juli 1900.