

Teil des Benzotrichlorids bleibt unverändert und geht bei der Destillation im Gemenge mit Monochlor-benzotrichloriden über (193 g, Sdp. 105—115°, 17—20mm); es folgt ein Gemenge öligler isomerer Monochlor-benzotrichloride (56 g, Sdp. 122—140°, 15 mm), aus deren Spaltung mit Alkalien einstweilen nicht zu ersehen ist, welches der drei Isomeren überwiegt; die Schmelzpunkte der Chlor-benzoesäuren sind äußerst unscharf und schwankend; dann werden mit ansteigender Temperatur die Destillate dickflüssig und beim Stehen teilweise krystallinisch (74 g, Sdp. 170—200°, 18—22 mm, Rückstand 4 g). Die Analysen dieser zähflüssigen Öle deuten auf ein Gemenge von Dichlor-benzotrichloriden hin. Die genauere Untersuchung und Trennung begegnet ziemlichen Schwierigkeiten. Aus den Versuchen läßt sich entnehmen, daß eine einheitliche Lenkung des Chlors beim Benzotrichlorid wahrscheinlich ebenso wenig erfolgt wie bei der Benzoesäure.

46. D. F. du Toit Malherbe: VII. Nitrierung des Tertiärbutylbenzols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Senkowski¹⁾ hat aus Tertiärbutyl-benzol zwei Mononitroderivate erhalten, ein bei 247—248° unter gewöhnlichem Druck siedendes Öl und eine bei 30° schmelzende, bei 274—275° siedende Verbindung. Baur²⁾ erwähnt dagegen nur ein Öl. Die Stellung der Nitrogruppe ist unbekannt, doch wird nach Analogie der Nitro-toluole angenommen, daß das niedriger siedende Öl die *ortho*-Verbindung und das krystallisierende Produkt die *para*-Verbindung sei. Auf Anregung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich versucht, die Konstitution des Mononitro-tertiärbutylbenzols zu ermitteln, um den Rest $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ mit $\cdot\text{CCl}_3$, $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ bezüglich der Lenkung der Nitrogruppe vergleichen zu können³⁾.

Meine Ergebnisse weichen von denen Senkowskis wesentlich ab: Ich erhielt als Hauptprodukt nur eine Mononitroverbindung, ein Öl, das im Eis-Kochsalz-Kältegemisch nicht krystallisiert und bei 142—143° unter 17 mm Druck unzersetzt, bei 265—267° (757 mm Druck) unter geringer Zersetzung siedet. Dieses wurde als *p*-Nitro-

¹⁾ B. 23, 2414 [1890].

²⁾ B. 27, 1610 [1894].

³⁾ Vergl. die vorangehende Abhandlung über die Theorie des Benzols. III. Abschnitt (S. 272 dieses Heftes).

tertiärbutyl-benzol bestimmt durch Überführung in *p*-Nitro-benzoesäure und durch Semidin-Umlagerung der Hydrazoverbindung in Di-tertiärbutyl-*o*-amino-diphenylamin nach P. Jacobson¹⁾ und E. Täuber²⁾. Neben der öligen *p*-Nitroverbindung scheinen größere Mengen von Isomeren bei der Nitrierung nicht zu entstehen. Bei weiterer Nitrierung gewinnt man das bei 62° schmelzende Dinitro-tertiärbutyl-benzol von Baur³⁾.

p-Nitro-tertiärbutyl-benzol.

Das angewandte Tertiärbutyl-benzol von Kahlbaum siedete konstant zwischen 167° und 168°. Für die Nitrierung setzte ich portionenweise je 100 g konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) zum gleichen Gewicht Kohlenwasserstoff, der mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt wurde; ich ließ die Mischung 2 Stunden gekühlt stehen und brachte dann das Nitroprodukt mit Wasser zur Abscheidung und nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen über Chlorcalcium zur Destillation.

Unter gewöhnlichem Druck bildet sich bei jeder Destillation ein schwarzer, verkohlter Rückstand; bis 220° gehen 20 g, von 220—265° 22 g, von 265—270° 82 g über (Hauptteil bei 266—267°). Da die beiden ersten Fraktionen noch unveränderten Kohlenwasserstoff enthielten, kenntlich an der Erwärmung und Braunfärbung mit konzentrierter Salpetersäure, so wurden sie nochmals mit der Hälfte des Gewichts Salpetersäure zusammengebracht und destilliert.

Bei der Vakuum-Destillation ergab sich:

	Bad-Temperatur	Sdp.	Druck	
1	156°	bis 137°	15 mm	10.0 g
2	158°	137—138°	15 »	56.5 »
3	158—164°	138—145°	14 »	58.5 »
4	bis 175°	145—150°	14 »	2.0 »
				Rückstand 0.5 g

Die erste Fraktion enthält unveränderten Kohlenwasserstoff, die 2. Fraktion vorwiegend Mononitroprodukt; das hellgelbe Öl der 3. Fraktion siedet bei der 2. Destillation fast vollständig (57.5 g) bei 142—143° (Badtemperatur 155°, 17 mm Druck).

¹⁾ B. 25, 992 [1892]; 26, 700 [1893]; A. 287, 97 [1895]; 303, 290 [1898]; 369, 1 [1909]; O. N. Witt, B. 25, 1017 [1892].

²⁾ B. 25, 1019 [1892].

³⁾ B. 27, 1610 [1894].

Keine dieser verschiedenen Fraktionen gibt während stundenlangem Stehen in Eis-Kochsalz-Kältemischung eine krystallinische Ausscheidung. Wenn man aber das Nitrierungsgemisch 1—2 Stdn. auf 60° erwärmt, so erstarren die zuletzt übergehenden Öle bei der Vakuum-Destillation krystallinisch und enthalten Dinitro-tertiärbutyl-benzol. Dieses gewinnt man durch Nitrierung von 40 g Kohlenwasserstoff mit einem Gemisch von 80 g konzentrierter Salpetersäure und 120 g konzentrierter Schwefelsäure während 5-stündigen Erwärmens auf 55—60°. Es destilliert als gelbes, dickflüssiges Öl unter 15 mm Druck bei 185°, erstarrt leicht krystallinisch; gelbliche Prismen aus Alkohol; Schmp. 61—62°; erhalten etwa 40 g.

$C_{10}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Überführung von *p*-Nitro-tertiärbutyl-benzol in *p*-Nitro-benzoesäure.

Die gewöhnlichen Methoden zur Oxydation von Seitenketten mit Permanganat, Chromsäure usw. versagen beim Nitro-tertiärbutylbenzol, weil es kaum angegriffen wird oder bei allzu lebhafter Oxydation völlig verbrennt. Auf Grund der Untersuchungen von Konowalow über die Einwirkung heißer verdünnter Salpetersäure auf Seitenketten gelang es, die Nitroverbindung in *p*-Nitro-benzoesäure umzuwandeln.

12 ccm Nitro-butylbenzol wurden mit 60 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schied sich in geringer Menge weiße Krystalle ab von *p*-Nitro-benzoesäure, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 231—236° schmolz (*p*-Nitro-benzoesäure, Schmp. 237—238°; ber. 8.4, gef. N 8.8%).

Bei späteren Versuchen habe ich 10 g Nitro-butylbenzol mit 50 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt; nach 11-stündiger Oxydation erhielt ich 0.2 g *p*-Nitro-benzoesäure. Das wiedergewonnene Öl wurde abermals mit frischer verdünnter Salpetersäure 15 Stdn. im Rohr auf 130° erhitzt, wobei wieder 0.2—0.3 g *p*-Nitro-benzoesäure herauskamen. Dieses Verfahren wurde vielfach wiederholt und die Dauer des Erhitzens auf 50—80 Stdn. ausgedehnt, so daß schließlich 3—4 g *p*-Nitro-benzoesäure aus 10 g Nitro-butylbenzol gesammelt werden konnten, während von dem Öl nur 1/2 ccm übrig blieb. Die Säure krystallisiert aus Wasser und wenig Alkohol in weißen, meist vierseitigen Blättchen und ließ sich leicht mit *p*-Nitro-benzoesäure aus *p*-Nitro-toluol identifizieren; Schmp. 233—238° (gef. N 8.5%; Äquiv.-Gew. 171 und 166). Aus den salpetersauren Mutterlagen kann man durch Anschütteln mit Äther noch kleine Mengen ölhaltiger *p*-Nitrobenzoesäure herausziehen. In keinem Falle ist es mir gelungen, die *ortho*-Nitrosäure unzweifelhaft nachzuweisen. Die Versuche wurden auch mit verschiedenen Fraktionen der Nitrierung des Tertiärbutylbenzols ausgeführt unter kaum abweichendem Ergebnis. Auf die Gegenwart von isomeren Nitro-

säuren deutet allein der noch etwas unscharfe Schmelzpunkt der von mir erhaltenen *p*-Nitro-benzoesäure hin. Man könnte nun meinen, die gebildeten *m*- und *o*-Nitrosäuren seien durch das Erhitzen mit der Salpetersäure zerstört worden. Vergleichsversuche zeigten indessen, daß niedrig schmelzende Gemische der verschiedenen Nitro-benzoesäuren beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure ihren niederen Schmelzpunkt bewahren. Allerdings wird bei dem andauernden Erhitzen mit Salpetersäure immer ein Teil der Substanz zu Kohlendioxyd verbrannt.

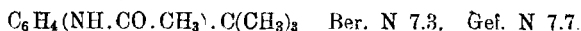
p-Amino-tertiärbutyl-benzol

wurde durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure hergestellt (91 % der theoretischen Ausbeute); nahezu farbloses Öl; Sdp. 238—240°, 766 mm; gibt mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung, aber keine Färbung mit Chlorkalklösung; mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure scheiden sich krystallinische Salze aus. Das Amin läßt sich in salzsaurer Lösung leicht diazotieren; die Diazolösung gibt mit alkalischer *β*-Naphthollösung rote, mit Dimethyl-anilin gelbrote Azofarbstoffe.

Durch Zersetzung der schwefelsauren Diazoniumlösung auf dem Wasserbade entsteht das mit Wasserdampf flüchtige *p*-Tertiärbutylphenol, lange, weiße Nadeln aus Wasser; Schmp. 96°.

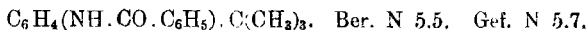
p-Acetamino-tertiärbutyl-benzol,

aus dem Amin und Essigsäure-anhydrid; weiße, glänzende Blättchen aus Alkohol; Schmp 169—170°.



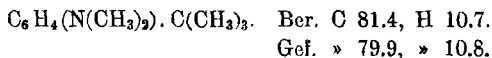
p-Benzoylamino-tertiärbutyl-benzol,

aus dem Amin und Benzoylchlorid. Blättchen aus Alkohol; Schmp. 134—136°.



p-Dimethylamino-tertiärbutyl-benzol,

dargestellt durch Erhitzen desamins mit chlorwasserstoff-gesättigtem Methylalkohol im Rohr auf 200—220° während 30 Std.; Öl, Sdp. 250—253° (bei 761 mm).



Das Amin gibt mit Natriumnitrit in saurer Lösung keine Nitrosverbindung, kuppelt nicht mit Diazoniumsalzen und verbindet sich leicht beim Erwärmen mit Jodmethyl. Schmelzpunkt des quarären Jodids 182—184°; weiße Nadeln aus wenig Wasser.

p-Azoxy-tertiärbutyl-benzol

entsteht während einstündigen Kochens von 2 g Nitro-butylbenzol mit einer Lösung von 16 g Natrium in 16 ccm Methylalkohol; glänzende, sehr schwach gelbliche Blättchen nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Chlorwasserstoff und aus Methylalkohol; Schmp. 138°; nicht krystallinisch-flüssig.

$C_{20}H_{26}N_2O$. Ber. N 9.0. Gef. N 9.2.

p-Azo-tertiärbutyl-benzol.

Man reduziert die Nitroverbindung (5 g) in kochender alkoholisch-alkalischer Lösung (50 ccm Alkohol, 10 ccm 20-proz. Kalilauge) mit Zinkstaub, bis die rote Lösung durch Bildung der Hydrazoverbindung fast entfärbt ist, filtriert vom Zink ab und saugt Luft durch die Lösung, bis ammoniakalische Silberlösung nicht mehr reduziert wird; orangefarbene Nadeln oder Prismen aus Alkohol; Schmp. 183°; nicht krystallinisch-flüssig.

$C_{20}H_{26}N_2$. Ber. C 81.6, H 8.8, N 9.5.

Gef. » 81.7, » 8.9, » 9.8.

6-Amino-3.4'-ditertiärbutyl-diphenylamin,

$(CH_3)_3C \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$.

Wenn man die oben erhaltene alkoholische Lösung des Hydrazobutylbenzols in abgekühlte, konzentrierte Salzsäure hineinfltriert, so scheidet sich das Hydrochlorid des Amins in Mischung mit Azo-butylbenzol allmählich aus. Reiner gewinnt man das Amin durch Einwirkung der Hydrazoverbindung (oder auch der Azoverbindung) auf alkoholisch-salzsäure Zinnchlorürlösung¹⁾. Beim Erkalten des alkalisch-alkoholischen Filtrats vom Zinkstaub krystallisiert die weiße Hydrazoverbindung aus; die Lösung von 2 g derselben in 20 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 2.5 g Zinnchlorür in 6 ccm 25-proz. Salzsäure unter Kühlung mit Eiswasser vermischt, wobei sich allmählich ein dicker, weißer Salzbrei bildet. Man verdünnt die Mischung nach 5—10-stündigem Stehen mit Wasser und bringt das Amin mit überschüssiger, eiskalter Kalilauge zur Fällung. Anfangs klebrig, erstarrt es bald und gibt aus Alkohol weiße Blättchen; Schmp. 100—101°; färbt sich an der Luft bald bräunlich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraun, dann oliv-grün. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit wenig festem Natriumnitrit allmählich blau.

¹⁾ Vergl. Täuber, B. 25, 1019 [1892]; P. Jacobson, A. 287, 97 [1895]

$C_{20}H_{24}N_2$. Ber. C 81.1, H 9.5, N 9.5.
Gef. » 81.4, » 9.7, » 9.9.

Das Hydrochlorid fällt aus der alkoholischen Lösung desamins mit wäßriger Salzsäure als schwer löslicher Niederschlag aus und krystallisiert aus heißem Wasser und wenig Alkohol in langen, farblosen Nadeln; es enthält nur 1 Äquiv. HCl. Das Sulfat schien leichter löslich zu sein als das Hydrochlorid.

Entscheidend für die Konstitution desamins als *o*-Amino-diphenylamin-Derivat ist das Verhalten gegen Benzil. Die durch fünfständiges Kochen der Lösung von 0.57 g Amin und 0.44 g Benzil in 10 ccm Alkohol und 1.5 ccm 25-proz. Salzsäure gebildete Stilbazoniumverbindung¹⁾ wurde durch Wasser und Ammoniak als schwefelgelbe Base ausgefällt. Kleine, grüngelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 165—167°; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther mit gelber Farbe und lebhafter, grünlicher Fluorescenz; letztere verschwindet bei Zusatz von etwas Säure.

$C_{34}H_{36}N_2O$. Ber. C 83.6, H 7.4, N 5.7.
Gef. » 83.1, » 7.9, » 6.0.

Mol.-Gew. Ber. 488. Gef. 461 (Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung).

Die Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit stark himbeerroter Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser wird die rote Lösung gelb und gibt einen fein verteilten Niederschlag des Sulfats. Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich eine orangerote, beim Verdünnen mit Wasser grüngelbe Lösung. Die alkoholisch-salzsaurer Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag.

Von anderen für *ortho*-Semidine charakteristischen Verbindungen wurde aus dem Amino-dibutyl-diphenylamin noch das Azimid (mit Äthylnitrit, Alkohol und Schwefelsäure) und die Benzoylverbindung²⁾ (mit Benzaldehyd in warmer, alkoholischer Lösung) dargestellt. Die Benzoylverbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben Nadelchen; Schmp. 126—127°.

$C_{27}H_{32}N_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.1.

¹⁾ P. Jacobson, B. 25, 1010 [1892]; A. 287, 134 [1895]; Täuber B. 25, 1023 [1892].

²⁾ Täuber, B. 25, 1024 [1892].