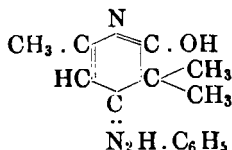


kalten in Form glänzender gelber Blättchen aus. Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons:



liegt bei 155°.

0.1178 g Subst.: 0.2968 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

0.1549 g Subst.: 23.5 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₄H₁₇N₃O. Ber. C 69.07, H 7.05, N 17.31.

Gef. » 68.73, » 7.30, » 17.39.

228. Albert Baur-Thurgau: Ueber Keton-Moschus.

(Eingegangen am 25. Mai.)

In den Jahren 1892/93 wurden mehrere deutsche und französische Patent-Anmeldungen bekannt, nach welchen künstlicher Moschus durch Nitriren gewisser Ketone erhalten werden sollte. Nach einer dieser Anmeldungen wurden solche Ketone erhalten durch trockne Destillation von toluylsaurem und valeriansaurem Calcium, oder aus Toluol resp. Xylol, Aluminiumchlorid und Valeriansäurechlorid. Nach einer andern Methode wurde Butyltoluol mit Benzoësäure-Anhydrid und Phosphor-pentoxyd behandelt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Ketone wurden einer passenden Nitrierung unterworfen. Wie hierseitig angestellte Untersuchungen ergaben, liefern jedoch diese Ketone keine nach Moschus riechenden Producte. Die in das Xylol eingeführte Valerylgruppe ist nicht im Stande, die tertiäre Butylgruppe zu ersetzen, und das benzoylirte Butyltoluol giebt bei der Nitrierung keine Moschusproducte.

Wenn man jedoch in das Butyltoluol oder Butylxylol die Acetylgruppe einführt, so erhält man Methylketone, welche bei der Nitrierung stark nach Moschus riechende Producte geben. In gleicher Weise verhalten sich die Butyryl- und Valeryl-Ketone ¹⁾. Die Untersuchung hat, wie voraus zu sehen war, ergeben, dass diese Producte sich vom Trinitrobutyltoluol resp. Xylol in der Weise ableiten lassen, dass man eine Nitrogruppe durch eine der genannten Ketongruppen ersetzt.

¹⁾ (D. R. P. No. 87130) der Fabrique de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse.

Keton-Moschus aus Butyltoluol.

Um aus Butyltoluol ein reines Methylketon zu gewinnen, bedient man sich am besten derjenigen Methode, welche Victor Meyer (diese Berichte 29, 1413) für Diketone angegeben hat: 1 Theil Butyltoluol wird mit 10 Theilen Schwefelkohlenstoff und 6 Theilen Aluminiumchlorid in einem Kolben abgekühlt, so schnell als es die sofort eintretende Reaction erlaubt, mit 6 Theilen Acetylchlorid versetzt und dann sofort auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand auf Eis gegossen und in gewohnter Weise verarbeitet. Man erhält so 50—60 pCt. des angewandten Butyltoluols an reinem Keton vom Kp. 255—258°, ein angenehmes aromatisch riechendes Oel.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.47.

Gef. » 82.14, » 9.80.

Die Nitrirung desselben in 100-proc. Salpetersäure bei 0° liefert ein Dinitroproduct, aus Alkohol in breiten Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirend, von starkem Moschusgeruch.

$C_{13}H_{16}N_2O_5$. Ber. C 55.71, H 5.71, N 10.00.

Gef. » 55.77, » 6.11, » 10.14, 10.15.

Was die Constitution dieses Productes anbelangt, so befindet sich die Ketongruppe jedenfalls nicht in symmetrischer Stellung, sondern steht an einer derjenigen Stellen, welche im Trinitrobutyltoluol von Nitrogruppen besetzt sind. Zum Vergleich wurde dieses symmetrische Keton dargestellt. Das Butylxylol-1.3.5 oxydirt sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu einer Butyltoluylsäure, leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwer löslich in Ligoïn, weisse Blättchen vom Schmp. 162°.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 74.57, » 8.57.

100 g Butylxylol werden mit 400 g Salpetersäure von 1.12 Vol.-Gewicht drei Tage am Rückflusskühler gekocht. Das theilweise erstarrte Oel wird mit verdünnter Natronlauge behandelt; die alkalische Lösung zwecks Zerstörung des an der Methylgruppe nitrirten Productes mit Kaliumpermanganat oxydirt, und aus dem Filtrat die Carbonsäure ausgefällt. Mit Ligoïn kalt gewaschen, ist dieselbe ganz weiss.

Deren Chlorid (Sdp. 258—260°) wird mit Natriumacetessigester in bekannter Weise in Reaction gebracht und verseift; man erhält ein festes Keton vom Schmp. 47° und Sdp. 260°.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.10, H 9.47.

Gef. » 81.33, » 9.92.

In analoger Weise nitrirend, erhält man ein Dinitroproduct vom Schmp. 103°.

$C_{13}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 10.00. Gef. N 10.03.

Dasselbe ist vollständig geruchlos.

Ketonmoschus aus Butylxylyl.

Das Methylketon wird in vorzüglicher Ausbeute in gewöhnlicher Weise erhalten. 100 g Butylxylyl mit 30 g Aluminiumchlorid werden langsam mit 50 g Acetylchlorid versetzt. Nach schwachem Erwärmen giesst man auf Eis, destillirt aus dem Oel mit Wasserdampf das Butylxylyl ab und fractionirt den Rückstand.

Das Methylketon kocht bei 265° , ist sehr leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Benzol etc., krystallisirt aus Aether beim Verdunsten in grossen Tafeln und zeigt den Schmp. 48° .

$C_{14}H_{20}O$. Ber. C 82.35, H 10.19.

Gef. » 82.18, » 10.19.

Dasselbe war in keiner Weise mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin in Reaction zu bringen; leichter bildet sich die Benzylidenverbindung.

In 10 Theile 100-proc. Salpetersäure bei 0° eingetragen, nitirt es sich glatt, ohne Bildung wesentlicher Mengen von Nebenproducten, zu einer Dinitroverbindung, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc., schwieriger in Ligroin und 60-procentiger Essigsäure; Schmp. 136° , besitzt starken Moschusgeruch.

$C_{14}H_{18}N_2O_5$. Ber. C 57.14, H 6.11, N 9.52.

Gef. » 57.31, » 6.28, » 9.56.

Reagirt auch nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Die Benzylidenverbindung zeigt Schmp. 140° , die Trichloräthylidenverbindung schmilzt bei 179° .

$C_{16}H_{17}N_2O_5Cl_3$. Ber. N 6.61. Gef. N 6.81.

Die Oxydation des Butylxylylketons mit Kaliumpermanganat führt zur Glyoxylsäure, wenn man die Temperatur nicht über 65° gehen lässt; die Ausbeute ist sehr gut.

50 g Keton wurden mit 10 g Kali in 1 L Wasser auf $60-65^{\circ}$ erwärmt und mit einem Rührwerk gut emulsionirt, dazu 100 g Kaliumpermanganat, in 1 L Wasser gelöst, langsam zugegeben.

Die Glyoxylsäure liess sich nicht krystallisiren, zeigt den diesen Körpern eigenthümlichen unscharfen Schmelzpunkt, hier bei $90-110^{\circ}$ liegend; deren Methylester ist ölig und lässt sich leicht nitriren, man erhält schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 127° .

$C_{15}H_{18}N_2O_7$. Ber. 8.25. Gef. 8.30.

Derselbe ist ohne Geruch.

Die Glyoxylsäure liefert, mit Anilin oder *p*-Toluidin nach Bouveault erhitzt, den später zu beschreibenden Butylxylylaldehyd, mit rauchender Schwefelsäure die Butylxylylcarbonsäure, Schmp. 168° , leicht löslich in Alkohol, Benzol etc., schwer in Ligroin.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.72, H 8.73.

Gef. » 75.51, » 8.80.

Durch Reduction der Glyoxylsäure mit 50-proc. Schwefelsäure und Zinkstaub, erhält man die entsprechende Mandelsäure, weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 120°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.

Gef. » 71.04, » 8.68.

Wenn man bei der Oxydation des Ketons höher als 70° geht, so bleibt ein grosser Theil des Ketons unangegriffen, insofern man nur die für die Bildung der Glyoxylsäure nöthige Menge Permanganat genommen hat. Die gebildete Glyoxylsäure hat sich sofort weiter oxydirt unter Bildung von Butylxylylcarbonsäure, Glyoxylcarbonsäure und Dicarbonsäure.

Beim Ansäuern des Filtrates vom Braunstein erhält man ein dickes Oel, in welchem genannte Säuren folgendermassen nachgewiesen werden können. Man giebt das ölige Säuregemisch in kleinen Mengen zu kochender 40–50-procentiger Schwefelsäure unter gleichzeitiger Zugabe des gleichen Gewichtes an Zinkstaub, filtrirt nach dem Erkalten und zieht den Rückstand mit Sodalösung aus. Die wieder gefällten und getrockneten Säuren erhitzt man im Oelbad auf 200°. Diese Schmelze enthält nun Butylxylylcarbonsäure, Butylmethylphthalid und Butylphthalidcarbonsäure. Zieht man mit Sodalösung aus, so bleibt das Phthalid zurück, weisse krystallinische Masse, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser, von schwachem Benzaldehydgeruch.

Schmp. 85.5°, Sdp. 275. $C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 76.47, H 7.84.

Gef. » 76.07, » 7.91.

Beim Nitriren in 100-procentiger Salpetersäure bilden sich zwei Mononitroproducte, von denen das eine, vom Schmp. 154°, in Alkohol leicht löslich ist.

$C_{13}H_{15}NO_4$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.88.

Das zweite, bei 181° schmelzende, ist schwerer löslich in Alkohol. N gef. 5.93.

Aus dem vom Phthalid getrennten Carbonsäuregemisch zieht man mit 50-procentigem Alkohol erst die schon beschriebene Butylxylylcarbonsäure (Schmp. 168°) aus, dann mit starkem Alkohol die Phthalidcarbonsäure, Schmp. 273°, lange farblose Nadeln aus Alkohol.

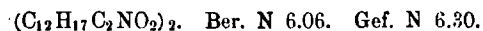
$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.60, H 5.98.

Gef. » 66.88, » 6.05.

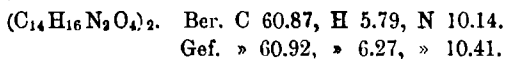
Im Rückstand finden sich noch Butylmethylphthalsäuren, welche sich durch einen hohen Schmelzpunkt und Schwerlöslichkeit in Alkohol auszeichnen.

Die Oxydation des Ketons mit verdünnter Salpetersäure führt zu den Dinitrosacylen von Hollemann, Ber. 20, 3359, wobei je nach der Stärke der angewandten Salpetersäure noch Nitrirung eintritt. Ein nicht nitriertes Dinitrosacyl erhält man, wenn man 1 Theil Keton

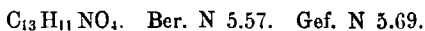
in 5 Theilen Eisessig löst und mit 5 Theilen Salpetersäure von 20 pCt. auf dem Wasserbade versetzt und erwärmt, bis keine krystallinische Abscheidung mehr erfolgt. Das Dinitrosacyl ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol; hellgelbe Nadeln. Schmp. 201°.



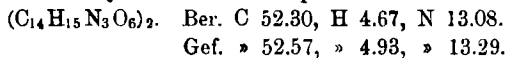
Die Verbindung giebt beim Erwärmen mit Natronlauge leicht die bekannte Butylxylylcarbonsäure, Schmp. 168°, und ist dadurch als Dinitrosacyl charakterisirt. Bei Anwendung von Salpetersäure von 60 pCt. erhält man das Dinitro-dinitrosacyl, Nadeln aus Alkohol, Schmp. 176°.



Dasselbe giebt, mit Natronlauge erwärmt, eine Mononitro-butylxylylcarbonsäure, Schmp. 190°.



Das Tetranitrodinitrosacyl bildet sich mit 100-proc. Salpetersäure und findet sich immer als alkoholunlösliches Nebenproduct bei der Darstellung von Keton-Moschus. Vollständig unlöslich in Alkohol, Lignoïn, besser in Benzol, leicht in Chloroform, aus dem es in dicken Prismen krystallisirt. Schmp. 245°.



Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge eine Dinitro-butylxylylcarbonsäure, Schmp. 236°, gebend; schwer löslich in Wasser und Lignoïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol etc.



Um den Methylester dieser Säure darzustellen, muss man dieselbe erst mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandeln; dieses Chlorid krystallisirt aus Benzol in Nadeln. Schmp. 99°.



Mit Natriummethylat erhält man leicht den Methylester, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 96°.



Derselbe ist geruchlos.

Die Oxydation des Keton-Moschus, mit Kaliumpermanganat unter denselben Bedingungen wie die des Ketons ausgeführt, lieferte die Dinitroglyoxylsäure, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Lignoïn, Benzol, Xylol, und nicht in krystallinischer Form zu erhalten; deren Methyläther ist schon erwähnt worden.

In Eisessig mit Permanganat oder Chromsäure erhält man die schon beschriebene Dinitrosäure vom Schmp. 236°. Die Stellung der Acetylgruppe in diesem Keton ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Von andern Ketonen des Butylxylols wurden dargestellt das Butyrylketon, Sdp. 290–295°, Schmp. 50°,

$C_{16}H_{24}O$. Ber. C 82.75, H 10.34.
Gef. » 82.48, » 10.64,

dessen Dinitroproduct den Schmp. 128° zeigt.

Ber. N 8.69. Gef. N 8.91.

Dieser Körper riecht stark nach Moschus.

Das Valerylketon ist ein dickflüssiges, stark aromatisch riechendes Oel, siedet bei 185–190° unter einem Druck von 14 mm und lässt sich ebenfalls leicht nitriren. Das Dinitroproduct bildet lange, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 151°.

Ber. N 8.33. Gef. N 8.40.

Dasselbe ist noch ein starker Moschus.

Ueber die Ketone, erhalten aus Metaxylol und Valerylchlorid, sowie aus Butylxylol und Benzoylchlorid wird von anderer Seite berichtet werden.

Mülhausen i/E., Mai 1898.

229. Julius Tafel: Reactionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 31. Mai.)

In der gleichbetitelten Abhandlung des letzten Heftes ist (auf S. 1152 unten) durch Auslassung zweier Worte eine Unrichtigkeit entstanden. Es soll dort heissen: »wir haben . . . eine vollkommene Indifferenz« des Benzolkerns »dieser Salze den beiden Halogenen gegenüber beobachtet«. Das Phenyltrimethylammoniumbromid als Ganzes ist gegen Brom nicht indifferent, sondern vereinigt sich mit ihm, wie wohl alle quaternären Ammoniumsalze zu Perbromiden. Von diesen hat Hr. Brendler das schön krystallisirende luftbeständige Phenyltrimethylammoniumtribromid mehrfach analysirt.
 $(CH_3)_3(C_6H_5)NBr_3$. Ber. Br 63.83. Gef. Br 63.84.

Das Salz lässt sich aus warmem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren und erscheint dann in rothgelben Nadeln, welche unscharf bei 112° schmelzen. Durch gelindes Erwärmen der gelbrothen Lösung in Aceton wird es glatt in farbloses Phenyltrimethylammoniumbromid zurückverwandelt.