Ueber Bildungsweisen von p-Tertiäramylphenol und Tertiäramylbenzol;

von *R. Anschütz* und *H. Beckerhoff*.

Die nachfolgenden Mittheilungen über p-Tertiäramylphenol und Tertiäramylbenzol entnehme ich der Inaugural-Dissertation von *H. Beckerhoff*¹⁾, der die betreffenden Versuche auf meine Veranlassung seiner Zeit unternahm. Manche der schon damals beabsichtigten Versuche führte ich erst in dem vergangenen Jahre gemeinschaftlich mit Herrn *G. Rauff* aus, so dass mir die Veröffentlichung der beiden vorstehenden Abhandlungen die willkommene Gelegenheit giebt, auch die vor Jahren schon von mir und Herrn *H. Beckerhoff* angestellten Beobachtungen zur Ergänzung unserer früheren Abhandlung: „Nachweis der Identität von *A. Liebmann's* Isoamylphenol mit Tertiäramylphenol“²⁾ zusammenzustellen. In dieser Abhandlung wurde der Beweis für die Identität des Amylphenols aus Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink nach *Liebmann* und des Amylphenols aus Amylenhydrat, Phenol und Chlorzink nach *B. Fischer* und *B. Grützner* durch Herstellung der Benzoyl ester in messbaren Krystallen geführt, deren krystallographischen Vergleich Herr Prof. *C. Hintze* in Breslau durch Herrn *Hartmann* durchführen liess.

Wir sprachen damals die Ansicht aus: „Dasselbe Phenol“ (das p-Tertiäramylphenol) „erhielt offenbar Herr *W. Königs* durch Behandlung von Phenol mit Isoamylen, Eisessig und Schwefelsäure. Gerade diese letztere Reaction legt den Gedanken nahe, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Phenol und Isobutyl- oder Isoamylalkohol zunächst die Kohlenwasserstoffe:

¹⁾ „Ueber die Reaction von gewöhnlichem und tertiärem Amylalkohol und Chlorzink auf Phenol und Anilin“, Bonn 1896.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 407 (1895).

entstehen, die sich unter dem Einflusse des Condensationsmittels an das p-Kohlenstoffatom des Phenols anlagern, dessen Wasserstoffatom an den Fettrest wandert.“ Wir haben daher den Versuch von Herrn Königs wiederholt und aus Amylanilin, von uns durch Einwirkung von Amylenhydrat auf Anilin bei Gegenwart von Chlorzink erhalten, ein weiteres Amylphenol dargestellt. Von den beiden Amylphenolen wurden die Benzoyl-ester in messbaren Krystallen gewonnen. Die weiter unten mitgetheilten Krystallmessungen hatte Herr Prof. C. Hintze in Breslau die Gefälligkeit durch Herrn Dr. Schwantke vornehmen zu lassen; sie ergaben die Identität beider Präparate.

p-Tertiäramylphenol aus Isoamylen nach W. Königs³⁾. 50 g zwischen 36° und 40° siedendes Isoamylen, bezogen von der Firma Dr. L. C. Marquart, wurden in Antheilen von je 10 g mit der äquimolekularen Menge von 13,5 g Phenol vermischt und zu dieser Mischung je 12 g reiner Schwefelsäure in 108 g Eisessig gelöst hinzugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich und nahm eine rothe Farbe an. Nach viertägigem Stehen wurde sie in Eiswasser gegossen, das sich absondernde rothe Oel in Aether aufgenommen und der Rückstand der Aetherlösung unter stark vermindertem Druck destillirt. Nach dem Abdestilliren von Eisessig und Phenol gingen bei 138° bis 139° unter 15,3 mm Druck 16,5 g Amylphenol über, das beim Erkalten erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in langen, feinen, bei 93° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Der Benzoylester dieses Amylphenols krystallisirte aus heissem Alkohol in wasserhellen, messbaren, bei 60° schmelzenden Krystallen.

p-Tertiäramylphenol aus p-Tertiäramylanilin. Nach A. Calm⁴⁾ entsteht aus Amylanilin, dargestellt aus Anilin, ge-

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3144 (1890).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1642 (1882).

wöhnlichem Amylalkohol und Chlorzink ein Amylphenol, das zwar ungefähr denselben Siedepunkt wie Liebmann's Amylphenol hat, sich aber dadurch von ihm unterscheidet, dass es nicht fest erhalten wurde. Wir ersetzten daher den gewöhnlichen Amylalkohol durch Amylenhydrat oder Tertiäramylalkohol und stellten so das weiter unten beschriebene Amylanilin dar, von dem wir unter anderem durch die Umwandlung in p-Tertiäramylphenol bewiesen, dass es wirklich die Tertiäramylgruppe enthält, p-Tertiäramylanilin ist.

5 g p-Tertiäramylanilin wurden in salzsaurer Lösung diazotirt und die stark verdünnte Lösung zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt. Dabei verschwindet die anfangs aufgetretene dunkle Färbung und nach dem Erkalten haben sich Oeltröpfchen abgeschieden, die in Aether aufgenommen wurden. Bei der Destillation der trocknen ätherischen Lösung ging unter 15 mm Druck das entstandene p-Tertiäramylphenol über, das beim Erkalten fest wurde. Der Siedepunkt, der bei 93° liegende Schmelzpunkt, sowie die Krystallform der bei 60° schmelzenden Benzoylverbindung beweisen, dass p-Tertiäramylphenol entstanden war. Folglich war das aus Amylenhydrat bereitete Amylanilin in der That p-Tertiäramylanilin.

I. 0,2370 g Amylphenol gaben 0,6956 CO₂ und 0,2082 H₂O.

II. 0,2670 g „ „ 0,7837 CO₂ „ 0,2361 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O	Gefunden	
		I.	II.
C	80,49	80,04	80,05
H	9,76	9,75	9,83
O	9,76	—	—

I. 0,1528 g Benzoylester gaben 0,4496 CO₂ und 0,1023 H₂O.

II. 0,2650 g „ „ 0,7792 CO₂ „ 0,1762 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₂₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	80,60	80,25	80,19
H	7,46	7,43	7,39
O	11,94	—	—

Die Identität der beiden Benzoyl-*p*-tertiäramylphenole folgt aus den krystallographischen Messungen des Herrn Dr. Schwantke in Breslau, die mit den Messungen der beiden Benzoyl-*p*-tertiäramylphenole aus Isoamylalkohol, sowie aus Tertiäramylalkohol, Phenol und Chlorzink des Herrn Hartmann⁵⁾ übereinstimmen.

„Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,69469 : 1 : 1,22257.$$

Beobachtete Formen:

(001), (110), (122), (142).

Winkel:	Berechnet:	Benzoyl- <i>p</i> -tertiär- amylphenol aus Isoamylen	Benzoyl- <i>p</i> -tertiär- amylphenol aus <i>p</i> -Tertiäramylanilin
		Gemessen I	Gemessen II
(110) : ($\bar{1}10$)	110° 23'	110° 23'	—
(122) : ($12\bar{2}$)	67° 7'	67° 7'	67° 6,5'
(122) : ($1\bar{2}2$)	58° 21,5'	58° 20'	58° 23'
(122) : ($1\bar{2}\bar{2}$)	85° 2'	—	—
(142) : ($14\bar{2}$)	42° 11'	42° 9'	—
(142) : ($\bar{1}42$)	36° 50,7'	36° 52'	—
(122) : (142)	18° 52,4'	18° 55'	—
(110) : (122)	38° 22,8'	38° 23'	—

Das Axenverhältniss wurde aus (110) : ($\bar{1}10$) und (122) : ($12\bar{2}$) berechnet. Die farblosen Krystalle sind tafelig nach (001). Die gewöhnliche Combination ist (001) : (122). Dazu treten bei den Krystallen von I das Prisma (110) und noch seltener (142).

Eine Spaltbarkeit ist nicht zu beobachten. Optische Axenebene (010). Erste negative Mittellinie die Brachydiagonale.

Winkel der optischen Axen in Luft:

für Li-Licht	2 <i>E</i> = 61° 12'
„ Na-Licht	2 <i>E</i> = 58° 47'
„ Tl-Licht	2 <i>E</i> = 55° 47',

also ungewöhnlich starke Dispersion der Axen für verschiedene Farben. Auch die optischen Eigenschaften sind an beiden

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 407 (1895).

Präparaten genau dieselben, so dass an einer Identität nicht zu zweifeln ist.“

Für das p-Tertiäramylphenol sind also folgende vier Bildungsweisen bekannt:

1) Aus Phenol, Isoamylalkohol und Chlorzink (A. Liebmann).

2) Aus Phenol, Amylenhydrat oder Tertiäramylalkohol und Chlorzink (B. Fischer und B. Grützner).

3) Aus Isoamylen, Phenol und Schwefelsäure (W. Königs).

4) Aus p-Tertiäramylanilin durch Zersetzen der Diazoverbindung.

p-Tertiäramylanilin aus Anilin, Amylenhydrat und Chlorzink. Nach der von A. Calm⁶⁾ gegebenen Vorschrift für die Einwirkung von Anilin auf gewöhnlichen Amylalkohol und Chlorzink wurden je 10 g Amylenhydrat mit je 20 g Anilin und je 10 g geschmolzenem Chlorzink in geschlossenen Röhren acht bis neun Stunden auf 270° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren machte sich ein starker Druck bemerklich und es entwich in reichlicher Menge ein mit leuchtender Flamme brennendes, unangenehm riechendes Gas. Das entstandene grünliche, homogene Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge gefällt, das ausgeschiedene Oel in Aether gelöst und die getrocknete ätherische Lösung destillirt. Bei 140—142° unter 13 mm Druck ging die Hauptmenge des Reactionsproductes über und gab bei der Analyse auf Amylanilin stimmende Werthe.

I. 0,2259 g gaben 0,6731 CO₂ und 0,2130 H₂O.

II. 0,2780 g „ 0,8288 CO₂ „ 0,2579 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₁₇ N	I.	II.
C	80,98	81,26	81,31
H	10,43	10,47	10,31
N	8,59	—	—

Acetyl-p-tertiäramylanilin, C₅H₁₁(4)C₆H₄NH.CO.CH₃,
Schmelzp. 138—139°; durch Erhitzen von p-Tertiäramylanilin

⁶⁾ a. a. O. ⁴⁾.

mit Essigsäureanhydrid bereitet, krystallisirt aus heissem Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen, deren Analyse folgende Werthe ergab:

I. 0,2035 g gaben 0,5696 CO₂ und 0,1745 H₂O.

II. 0,2954 g „ 18 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₉ ON	Gefunden	
		I.	II.
C	76,09	76,34	—
H	9,27	9,52	—
N	6,83	—	7,00
O	7,81	—	—

Benzoyl-p-tertiäramylanilin, C₅H₁₁(4)C₆H₄NH.CO.C₆H₅, Schmelzp. 158°, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Tertiäramylanilin und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Eine Stickstoffbestimmung gab folgenden Werth:

0,0918 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ NO	Gefunden
N	5,25	5,58

Nachdem wir das p-Tertiäramylanilin durch das Acetyl- und Benzoylderivat gekennzeichnet und seine Constitution durch Umwandlung in p-Tertiäramylphenol festgestellt hatten, wendeten wir uns dem p-Tertiäramylbenzol zu.

Tertiäramylbenzol aus p-Tertiäramylanilin. 10 g p-Tertiäramylanilin wurden in salzsaurer Lösung diazotirt und die auf 0° abgekühlte Lösung in einem geräumigen Kolben mit Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge allmählich versetzt. Nach jedem Zusatz trat stürmische Gasentwicklung ein. Die Temperatur wurde auf 0° gehalten. Nach mehrstündigem Stehen wurde unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine lebhafte Gasentwicklung eintrat. Es schied sich ein Harz und ein Oel aus, das mit Wasserdampf überdestillirt, in Aether aufgenommen und durch Destillation der getrockneten ätherischen Lösung gewonnen wurde. Unter 15 mm Druck siedet das Tertiäramylbenzol bei 77° (Badtemperatur 95°), es besitzt bei 20° das spec. Gew. 0,86248.

0,2460 g Amylbenzol gaben 0,8022 CO₂ und 0,2330 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₆	
C	89,18	88,93
H	10,82	10,52

p-Mononitrotertiäramylbenzol, NO₂(4)C₆H₄.C₅H₁₁, Kp₁₅ 152° bis 154°, entsteht, wenn man eine Lösung von 5 g Eisessig in 10 g rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unter fortwährendem Umschütteln mit einer Lösung von 5 g Amylbenzol in Eisessig versetzt. Zur Vollendung der Reaction wurde einige Zeit auf 50° erwärmt und nach dem Erkalten die Reactionsflüssigkeit in Eiswasser gegossen. Das in Petroläther aufgenommene Nitroamylbenzol destillirte unzersetzt unter stark vermindertem Druck. Es bildet ein klares, eigenthümlich riechendes Oel, dessen spec. Gew. d₄²⁰ = 1,2656 betrug.

I. 0,1639 g gaben 0,4106 CO₂ und 0,1220 H₂O.

II. 0,2380 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 24° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	I.	II.
C	68,39	68,32	—
H	7,77	8,27	—
N	7,26	—	7,16
O	16,58	—	—

Dass dieses aus Tertiäramylbenzol erhaltene Mononitrotertiäramylbenzol wesentlich aus dem *p*-Nitrotertiäramylbenzol besteht, beweist seine Reduction zu dem bei 135—137° unter 12 mm Druck siedenden *p*-Tertiäramylanilin, dessen Acetylderivat bei 138—139° schmolz.

Tertiäramylbenzole aus Tertiär- und aus Isoamylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid. Schon J. Schramm⁷⁾ hatte versucht, die Identität der beiden aus den Amylchloriden auf diesem Wege von Friedel und Crafts⁸⁾, sowie von J. Essner⁹⁾ erhaltenen Amylbenzole nachzuweisen, allein er

⁷⁾ Wiener Monatsh. **9**, 621 (1888).

⁸⁾ Ann. chim. phys. [6] **1**, 454 (1884).

⁹⁾ Bull. soc. chim. **36**, 212 (1881).

verwendete dazu die Einwirkung von Brom und erhielt aus den beiden, den physikalischen Eigenschaften nach identischen Kohlenwasserstoffen nicht krystallisirende, also zur Führung eines Identitätsbeweises wenig geeignete Abkömmlinge. Er schliesst diesen Theil seiner Untersuchung mit der Bemerkung: „Hoffentlich wird die Frage durch Darstellung anderer Derivate zu lösen sein.“ Nachdem wir das aus dem flüssigen Mononitro-tertiäramylbenzol erhaltene flüssige *p*-Tertiäramylanilin durch den Schmelzpunkt seines festen Acetylderivates gekennzeichnet hatten, war es leicht, den von Herrn Schramm schon versuchten Beweis der Identität des Amylbenzols aus Isoamylbromid und aus Tertiäramylbromid mit dem Tertiäramylbenzol aus *p*-Tertiäramylanilin zu erbringen. Der genetische Zusammenhang des Tertiäramylanilins mit dem Tertiäramylphenol beseitigt jeden Zweifel an der Structur der Amylgruppe.

Die beiden aus Tertiäramylbromid und aus Isoamylbromid und Aluminiumchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid bereiteten Amylbenzole zeigen unter 14 mm Druck denselben Siedepunkt von 75—80°. Ihre specifischen Gewichte sind nahezu gleich:

Amylbenzol aus Tertiäramylbromid	$d_4^{20} = 0,86136,$
Amylbenzol aus Isoamylbromid	$d_4^{20} = 0,86198.$

Das Amylbenzol aus Tertiäramylbromid gab im Bajonettrohr verbrannt folgende Werthe:

0,3216 g gaben 1,0518 CO₂ und 0,3097 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₆	
C	89,18	89,20
H	10,82	10,70

A. Mononitroamylbenzol aus Amylbenzol von Tertiäramylbromid ging bei 150—155° unter 13 mm Druck über (Badtemperatur 170°) und besass das spec. Gew. $d_4^{20} = 1,2660$.

I. 0,2470 g gaben 0,6226 CO₂ und 0,1813 H₂O.

II. 0,3507 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 10° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	68,39	68,74	—
H	7,77	8,15	—
N	• 7,26	—	7,28
O	16,58	—	—

B. Mononitroamylbenzol aus Amylbenzol von Isoamylbromid ging bei 150—152° unter 13 mm Druck über und besass das spec. Gew. $d_4^{20} = 1,2658$; also identisch mit dem vorher beschriebenen Präparate.

I. 0,1970 g gaben 0,4938 CO_2 und 0,1310 H_2O .

II. 0,5735 g „ 37,3 ccm Stickgas bei 24,5° und 754,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	68,39	68,36	—
H	7,77	7,39	—
N	7,26	—	7,28
O	16,58	—	—

Diese beiden Mononitroamylbenzole wurden mit Zinnchlorür reducirt und so das A-Amylanilin und das B-Amylanilin erhalten, nach der Destillation unter vermindertem Druck wasserhelle Oele, von denen das A-Amylanilin Kp_{12} bei 135° (Badtemperatur 150°) und das B-Amylanilin Kp_{12} bei 133—135° zeigte.

I. 0,1455 g A-Amylanilin gaben 0,4327 CO_2 und 0,1338 H_2O .

II. 0,2199 g A-Amylanilin „ 16,5 ccm Stickgas bei 20° und 754,5 mm Druck.

III. 0,2065 g B-Amylanilin gaben 15,4 ccm Stickgas bei 19° und 756,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80,98	81,11	—	—
H	10,43	10,21	—	—
N	8,59	—	8,58	8,58

Aus je 2 g von A-Amylanilin und von B-Amylanilin wurden mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindungen bereitet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

A-Amylacetanilid schmolz bei 138—139°,

B-Amylacetanilid „ „ 137—138°.

Damit ist die Identität von A- und B-Amylanilin, also auch von A- und B-p-Mononitroamylbenzol und folglich die Identität der beiden Amylbenzole aus Tertiär- und aus Isoamylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid bewiesen, in allen Körpern ist die Tertiäramylgruppe vorhanden. Daraus darf man schliessen, dass das Isoamylbromid durch Aluminiumchlorid in Tertiäramylbromid umgelagert wird, ähnlich wie A. Kekulé und H. Schrötter n-Propylbromid in Isopropylbromid durch Aluminiumchlorid überführen lehrten.

Herr Beckerhoff zog damals auch das nach Fittig dargestellte Amylbenzol aus Amylbromid, Brombenzol und Natrium, sowie das Amylanilin aus gewöhnlichem Amylalkohol, Anilin und Chlorzink in den Bereich seiner Arbeit. Von den Ergebnissen sei hier nur soviel bemerkt, dass Herr Beckerhoff aus dem nach Fittig dargestellten Amylbenzol eine bei 150° bis 155° unter 12 mm Druck siedende flüssige Nitroverbindung erhielt, die durch Reduction ein bei 137—142° unter 16 mm Druck siedendes Amylanilin ergab. Die Acetylverbindung dieses Amylanilins schmolz bei 110—111°. Ferner stellte er aus Anilin, Chlorzink und gewöhnlichem Amylalkohol ein Amylanilin dar, das eine bei 113—114° schmelzende Acetverbindung lieferte. Ich gehe auf diese Versuche nicht genauer ein, da sie der Wiederholung bedürfen.