

2. Dieselben Bedingungen wie unter 1 wurden eingehalten, — der Strom erzeugte 1.4 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das niedergeschlagene Cadmium wog 0.1723 g.

3. Dieselben Bedingungen wie unter 1; der Strom jedoch gab 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute. Das Cadmium wog 0.1725 g.

In diesen und anderen Versuchen wurden die Niederschläge sorgfältig auf Nickel geprüft, es fand sich jedoch nicht vor.

Es wurden auch Versuche gemacht, um Gold aus seiner Lösung in Schwefelammonium auszuschcheiden, jedoch erwiesen sich sämtliche Resultate als zu niedrig. Die Trennung des Goldes von Zinn in Lösungen dieser Art missglückte ebenfalls. Beide Metalle waren stets in den Niederschlägen (metallischen) vorhanden und dies war auch dann der Fall, wenn der Strom auf 2 ccm elektrolytischen Gases in der Minute reducirt wurde.

Es ist kaum nöthig zu wiederholen, dass das ausgeschiedene Metall bei allen unseren Versuchen sorgfältig auf dasjenige Metall geprüft wurde, von welchem es getrennt werden sollte, noch scheint es nothwendig, unsere Methode des Auswaschens und Trocknens näher zu beschreiben, da dieselbe bereits in früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand in diesen Berichten und anderen Zeitschriften veröffentlicht wurde.

Universität von Pennsylvanien, den 10. Februar 1892.

119. E. Noelting: Ueber die Nitrirung der Butyltoluol- und Butylxylolsulfonsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 1. März.)

In den Sulfonsäuren der Phenole werden bekanntlich durch Behandlung selbst mit verdünnter Salpetersäure die Sulfongruppen leicht abgespalten, und es entstehen im Allgemeinen nicht nitrirte Phenolsulfonsäuren, sondern nitrirte Phenole. So wird die Pikrinsäure z. B. im Grossen nicht durch Nitrirung von Phenol, sondern von Phenolsulfonsäure erhalten, das Martiusgelb, (Dinitronaphtol) wird aus 1.2.4. α -Naphtoldisulfonsäure erhalten u. s. w. In den Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist die Sulfongruppe

fester gebunden und durch Behandlung derselben mit Salpetersäure sind zahlreiche Nitro- und Dinitrosulfonsäuren erhalten worden.

Immerhin scheint aber auch hier fast immer in einem Theile des Materials die Sulfongruppe unter Bildung von di- und trinitrirtem Kohlenwasserstoff abgespalten zu werden.

So erhielt Limpricht¹⁾ beim Nitriren der Benzolsulfonsäure neben den drei Nitrobenzolsulfonsäuren Dinitrobenzol. Beilstein und Kuhlberg²⁾ nitrirten Toluolparasulfonsäure und beobachteten ausser der Dinitrosulfonsäure die Bildung von Dinitrotoluol. Claus und Em. Schmidt³⁾ bemerkten als Nebenproduct bei der Bereitung der Dinitrometaxyolsulfonsäure Trinitrometaxyol.

Je mehr Seitenketten ein aromatischer Kohlenwasserstoff enthält, desto leichter scheint die Abspaltung der Sulfongruppen statt zu finden. Die Nitrirung der Mesitylsulfonsäure liefert nach Rose⁴⁾ nur unter Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln gute Ausbeuten und trotzdem wurden daneben immer Nitro- und besonders Dinitromesitylen gebildet.

Aehnliche Verhältnisse habe ich bei Versuchen beobachtet, die Nitroderivate der Butyltoluolsulfonsäure darzustellen. Nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten gelingt es, die Nitrosulfonsäure zu erhalten, und immer bildet sich gleichzeitig unter Abspaltung der Sulfongruppe Trinitrobutyltoluol, welches an seinem intensiven Moschusgeruch leicht erkenntlich ist. Die reine Dinitrobutyltoluolsulfonsäure sowohl wie ihre Salze sind dagegen geruchlos.

Ein durchaus analoges Verhalten zeigte die Butylmetaxyolsulfonsäure.



Die Sulfonsäure des Butyltoluols, die schon vor längerer Zeit von Kelbe und Baur⁵⁾ beschrieben worden ist, lässt sich leicht nach den Angaben der genannten Forscher durch Erwärmen des Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur erhalten. Noch schneller verläuft die Sulfurirung mit rauchender Säure von 15 pCt. Schwefelsäureanhydrid. Zur Darstellung der freien Sulfonsäure ist es jedoch nicht nöthig, durch das

¹⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 177, 63.

²⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 21.

³⁾ Claus und Em. Schmidt, Diese Berichte XIX, 1424.

⁴⁾ Rose, Ann. Chem. Pharm. 164, 66.

⁵⁾ Kelbe und Baur, Diese Berichte XVI, 2560.

Bleisalz hindurch zu gehen, sondern man kann sie direct durch Zusatz von wenig Wasser zu dem Sulfurirungsgemische erhalten.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden an der Pumpe gut abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und sind dann zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Ein Theil der so erhaltenen Sulfonsäure wird in der Kälte in 6—8 Theile rauchender Salpetersäure von 85 pCt. eingetragen und das Gemisch längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Man giesst alsdann in Wasser, worin sich der grösste Theil des Productes löst. Die Flüssigkeit ist jedoch trübe und riecht sehr stark nach Moschus. Die ausgeschiedene Substanz löst sich in Aether und besteht aus nicht ganz reinem Trinitrobutyltoluol. Man filtrirt von demselben ab, neutralisirt zum grössten Theile mit Aetzbaryt und beendigt die Neutralisation mit Baryumcarbonat. Die Flüssigkeit zeigt noch einen intensiven Moschusgeruch. Dieselbe wurde wiederholt mit Aether, welcher die riechende Substanz aufnimmt, extrahirt und sodann auf dem Wasserbade eingedampft.

Dass die in Aether lösliche riechende Substanz keine Sulfosäure, sondern nitrirtes Butyltoluol ist, wurde durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien und Ammoniak weiter bestätigt.

Beim Erkalten der eingedampften Lösung krystallisiren zuerst grosse Mengen von Baryumnitrat aus. Man filtrirt und dampft weiter ein. Wenn neben dem Baryumnitrat ein organisches Salz sich auszuscheiden anfängt, filtrirt man wieder und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol, in dem das Baryumnitrat unlöslich ist, extrahirt und die alkoholische Lösung abdestillirt.

Das so erhaltene Product enthält fast kein Baryumnitrat mehr und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, unter Zusatz von Blutkohle, vollends gereinigt. Man erhält es alsdann in weissen Blättchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem leicht löslich sind. In absolutem Alkohol lösen sie sich sehr reichlich.

Die Analyse zeigte, dass das krystallwasserhaltige Baryumsalz einer Dinitrobutyltoluolsulfonsäure vorlag. Das Krystallwasser entweicht bei 120—130°.

	Ber. für	Gefunden	
		I.	II.
$C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2SO_3Ba + 7H_2O$			
H ₂ O	14.04	14.28	14.12 pCt.
Ba	15.27	14.98	14.85 >
N	6.24	6.33	>

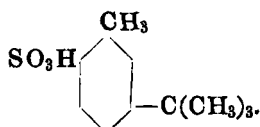
Das so erhaltene Salz ist in reinem Zustande geruchlos.

Erwärmt man es mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so wird Baryumsulfat abgeschieden und Trinitrobutyltoluol gebildet. Schon ein kurzes Erwärmen im Reagensglas mit Salpetersäure genügt, um intensiven Moschusgeruch zu entwickeln.

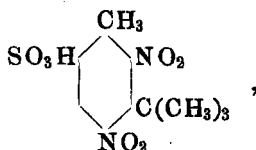
Auch dem umkrystallisirten Salze haftet manchmal noch ein schwacher Geruch an, welcher aber durch wiederholtes Waschen mit Aether verschwindet.

Die freie Sulfonsäure, aus dem Baryumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und ebenfalls geruchlos.

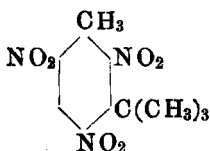
Die Butyltoluolsulfonsäure hat nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von A. Baur die Constitution:



Die Dinitrobutyltoluolsulfonsäure kann nur die Constitution:

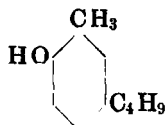


besitzen, da durch Ersatz der Sulfo- durch die Nitrogruppe das symmetrische Trinitrobutyltoluol:



entsteht.

Der Beweis, dass die Butyltoluolsulfonsäure wirklich obige Formel hat, ist dadurch von Baur beigebracht, dass sie beim Schmelzen mit Kali ein Butylkresol liefert, welches mit dem von Effront¹⁾ erhaltenen identisch ist. Letzteres hat sicher die Constitution:



Die Identität wurde sowohl durch Vergleich der Kresole selbst, wie auch ihrer Dinitroderivate bewiesen. Ein mit dem vorigen identisches Butylkresol erhielt Baur auch aus Orthokresol, Isobutyl-

¹⁾ Effront, Diese Berichte XVII, 2324.

alkohol und Chlorzink. Bei der Chlorzinksynthese tritt also ebenfalls die Umlagerung der Isobutyl- in die Tertiärbutylgruppe ein.

Wenn man, statt in der Kälte zu arbeiten, die Butyltoluolsulfonsäure auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man die gleiche Dinitrosulfonsäure. Es bildet sich aber unter diesen Umständen bedeutend mehr Trinitrobutyltoluol. Dasselbe ist sofort rein und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt $96-97^{\circ}$.

Zur Darstellung der Dinitrobutyltoluolsulfonsäure ist es übrigens nicht nothwendig, die Butyltoluolsulfonsäure abzuscheiden, sondern man kann die Nitrirung direct mit dem Sulfurirungsgemische vornehmen. Man erhält jedoch in diesem Falle immer eine grössere Menge von nitirtem Butyltoluol.

Als Beispiel möge folgende Operation beschrieben werden.

Das Butyltoluol wird mit dem drei und einhalbfachen Gewichte rauchender Schwefelsäure (15 pCt. SO_3) auf dem Wasserbade bei $40-45^{\circ}$ sulfurirt. Zur Nitrirung diene ein Gemisch von einem Theile rauchender Salpetersäure von 85 pCt. und zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 15 pCt. SO_3 .

Auf 100 g des Sulfurirungsproductes (entsprechend 22 g Butyltoluol) wurden ca. 180 g der Nitirmischung verwendet. Man lässt das erstere langsam in das letztere einfließen, unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Wasser, und überlässt die Masse einige Zeit sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf wird in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein alsbald erstarrendes Oel ab, welches aus nitirtem Butyltoluol besteht, und von dem abfiltrirt wird. Behandelt man dasselbe nochmals auf dem Wasserbade mit Salpeterschwefelsäure, so erhält man reines Trinitrobutyltoluol vom Schmelzpunkt $96-97^{\circ}$.

Die Lösung der nitirten Sulfonsäure wird wiederholt ausgeäthert, sodann mit Baryt behandelt und das Baryumsalz, wie oben beschrieben, gereinigt. Statt dessen kann man aber auch direct das Natriumsalz darstellen, indem man die mit nicht zu viel Wasser versetzte Lösung mit festem Kochsalz sättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Natriumsalz in glänzenden weissen Blättern aus. Dasselbe wird abfiltrirt und getrocknet. Auf diese Weise erhalten, zeigt es immer noch einen intensiven Moschusgeruch, welcher aber dem reinen Salze nicht zukommt. Man löst es wiederum in Wasser, extrahirt die Lösung mehrmals mit Aether, dampft zur Trockne und behandelt mit absolutem Alkohol, welcher die von dem Natriumsalz mitgerissenen unorganischen Salze als unlöslich zurücklässt.

Beim Einengen der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz etwas gelb gefärbt heraus. Vollkommen rein erhält man es, wenn man die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft und

den Rückstand unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser krystallisirt. Es bildet alsdann grosse Blätter, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem jedoch nur mässig löslich sind.

Das Natriumsalz der Dinitrobutyltoluolsulfonsäure krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 120—130° vollständig entweichen.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{NO}_2)_2\text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	13.70	13.52	13.65 pCt.

Stickstoff und Natriumbestimmung im wasserfreien Salze:

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
N	8.23	8.28	8.45 pCt.
Na	6.76	6.44	6.32 »

Nitrirung der Butylmetaxyolsulfonsäure.

Der Butyltoluolsulfonsäure durchaus analog verhält sich die Sulfonsäure des Tertiärbutylmetaxyols. Neben einer vollkommen geruchlosen nitrirten Sulfonsäure bildet sich immer das von Baur¹⁾ beschriebene Trinitrobutylmetaxylo. Die in ausländischen Patenten von F. Valentiner²⁾ enthaltene Behauptung, dass die Dinitrobutylxylsulfonsäure und ihre Salze Moschusgeruch besässen, beruht demnach auf einem Irrthum. Der Geruch rührt, wie im Falle des Butyltoluols, von Trinitroderivat her, welches durch die nie zu vermeidende Elimination der Sulfogruppe entstanden ist.

Das Baryumsalz der nitrirten Butylxylsulfonsäure ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol mässig löslich. Das Natriumsalz ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich, in Wasser weniger. Es bildet schöne silberglänzende Blättchen.

Butylmetaxylo aus Xylo, Isobutylalkohol und Schwefelsäure.

In den oben erwähnten Patenten von Valentiner ist die gleichzeitige Bildung eines Butylxyls und seiner Sulfonsäure durch Eintragen eines äquimolecularen Gemisches von Isobutylalkohol und Metaxylo in concentrirte Schwefelsäure beschrieben.

Es schien mir von einigem Interesse zu untersuchen, ob bei dieser in der Kälte verlaufenden Reaction Isobutylxylol gebildet würde, oder ob auch hier eine Umlagerung in die Tertiärbutylgruppe stattfände.

¹⁾ Baur, diese Berichte XXIV, 2841.

²⁾ Dr. F. Valentiner, französisches Patent No. 208872 vom 15. October 1890. Englisches Patent No. 15687 vom 3. October 1890.

Moleculare Mengen von reinem Metaxylol und reinem Isobutylalkohol wurden in das fünffache Gewicht concentrirter Schwefelsäure eingetragen, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung auf mehr als 45°. Nach einigen Stunden wurde das Gemisch in Wasser gegossen und das obenschwimmende Oel abgehoben.

Dasselbe wurde zunächst mit Wasserdampf destillirt und das so gereinigte Product der fractionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 190 und 215° übergehende Antheil wurde längere Zeit mit Natrium am Rückflusskühler gekocht und sodann weiter mit Lebel-Henninger'schem Aufsatz fractionirt. Das schliesslich zwischen 200 und 204° übergehende Product zeigte alle Eigenschaften des von Baur beschriebenen Tertiärbutylxylols¹⁾.

Zur sicheren Identificirung wurden einige Derivate vergleichsweise dargestellt.

Ein Theil des Kohlenwasserstoffes wurde durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure von 15 pCt. SO₃ sulfurirt. Aus der Sulfonsäure wurden sodann in bekannter Weise das Chlorid und das Anilid dargestellt. Letzteres bildet, aus etwas verdünntem Alkohol krystallisirt, prachtvolle weisse Nadeln, die bei 143.5—144.5° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wird von Alkalilauge aufgenommen und aus dieser Lösung bereits durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus der concentrirten alkalischen Lösung krystallisirt das freie Sulfanilid.

Aus reinem Tertiärbutylxylol dargestelltes Anilid zeigte denselben Schmelzpunkt und absolut die gleichen Eigenschaften.

Die Analyse der beiden Verbindungen ergab folgende Resultate.

	Berechnet	Gefunden	
		I. Aus Xylol, Isobutylalkohol und Schwefelsäure	II. Aus Tertiärbutylxylol
für $C_8H_2(CH_3)_2(C_4H_9)SO_2N < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix}$			
C	68.13	68.40	68.04 pCt.
H	7.25	7.31	7.34 „

Durch Nitriren des mit Schwefelsäure erhaltenen Butylxylols erhielt ich des Weiteren dasselbe Trinitroderivat, welches Baur²⁾ aus dem Tertiärbutylxylol dargestellt hat. Weisse, stark nach Moschus riechende Nadeln vom Schmelzpunkt 110°.

Die Schwefelsäure bewirkt also ebenfalls, und schon in der Kälte, dieselbe Umlagerung wie das Chloraluminium.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dass ich schon vor einiger Zeit Butylmetaxylol nach der Methode von Goldschmidt, durch Erhitzen von Metaxylol, Isobutylalkohol und Chlorzink habe darstellen lassen.

¹⁾ Baur, diese Berichte XXIV, 2840.

²⁾ Baur, diese Berichte XXIV, 2841.

Dasselbe war ebenfalls mit dem Tertiärbutylxylole identisch. Chlorzink scheint also auch allgemein die Umlagerung der Isobutyl- in die Tertiärbutylgruppe zu bewirken. (Vergl. oben.)

Von den drei Darstellungsweisen ist diejenige mit Chloraluminium bei Weitem die vortheilhafteste.

Nach der Methode von Valentiner erhält man neben dem Butylxylole auch eine Butylxylolsulfonsäure. A priori war natürlich anzunehmen, dass dieselbe durch die sulfurirende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das zuerst gebildete Butylxylole entstanden sei, dass sie sich also auch vom Tertiärbutylxylole ableite.

Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die direct von mir constatirte Thatsache, dass Tertiärbutylxylole sich schon durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte sulfuriren lässt. Immerhin schien es geboten, diese Hypothese durch das Experiment zu stützen.

Eine neue Portion Metaxylol und Isobutylalkohol wurde, wie oben, in Schwefelsäure eingetragen und das Reactionsproduct nach einiger Zeit mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde abdecantirt und die zurückbleibende saure Flüssigkeit mit festem Kochsalz gesättigt. Nach einiger Zeit schied sich das Natriumsalz der Sulfonsäure in weissen Blättchen aus. Aus demselben wurde dieses Mal in bekannter Weise das Sulfonamid, $C_6H_2(CH_3)_2(C_4H_9)(SO_2NH_2)$, dargestellt, welches prachtvolle, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet, die bei 140° schmelzen. Das aus Tertiärbutylxylole dargestellte Sulfonamid zeigte absolut die gleichen Eigenschaften. Bei der Behandlung des oben erwähnten Natriumsalzes mit rauchender Salpetersäure wurde neben der nitrirten Sulfonsäure Trinitrobutylxylole, Schmelzp. 110° , erhalten.

120. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen von Chloral und von Butylchloral mit Paraldehyd und mit Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Staates zu München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Während die Condensationen, welche Acetaldehyd und viele andere Aldehyde der Fettreihe untereinander eingehen, von Kekulé, Wurtz, sowie von Lieben und seinen Schülern in umfassendster Weise untersucht worden sind, liegen über die Einwirkung von Chloral auf Aldehyde und Ketone nur wenige Angaben vor.