

M. E. ist für diese erneute Analyse die angemessene Methode diejenige, welche bereits vor zwanzig Jahren von mir veröffentlicht<sup>1)</sup>, im Jahre 1925 von *Kohman* und *Andrews*<sup>2)</sup>, die offenbar meine Arbeit auf diesem Gebiete nicht kannten, auf's neue abgeleitet und seit 1910 von *Holleman* und seinen Schülern bei mehreren Untersuchungen über die Substitution im Benzolkern angewendet worden ist. Sie beruht auf der Bestimmung erster und zweiter Erstarrungspunkte. Auf den Fall der Dinitrobenzole angewendet ist die Methode folgende: Man bestimmt den ersten Erstarrungspunkt des Nitrationproduktes. Aus der binären Erstarrungspunktlinie von Meta-Ortho oder Meta-Para liest man ohne weiteres den Gehalt am Meta-Isomeren ab. Hierfür braucht man also keine chemische Methode.

Das Verhältnis von o- zu p-Dinitrobenzol findet man nachher durch Bestimmung des zweiten Erstarrungspunktes, womöglich in demselben Gemisch. Vielleicht aber ist es notwendig vorher den Überschuss am Meta-Isomeren zu entfernen durch Absaugen des geschmolzenen Eutektikums von dem kristallisierten Meta-Isomeren bei einer Temperatur mehrere Grade unter dem ersten Erstarrungspunkte. Gibt dies Schwierigkeiten, so kann man sich helfen, indem man entweder das Ortho- oder das Para-Isomere in einer derartigen, aber bekannten Quantität hinzufügt, dass der zweite Erstarrungspunkt bequem bestimmt werden kann.

Auch die Methode von *Valeton*<sup>3)</sup>, ebenso von *Kohman* und *Andrews* (l. c.), ohne Erwähnung von *Valeton's* Publikation auf's neue beschrieben, kann angewendet werden.

Für die Erzielung zuverlässiger Resultate sind in derartigen Fällen Schmelzpunktbestimmungen immer zu verwerfen und man wird Erstarrungspunktbestimmungen anwenden müssen. Zur Konstruktion des Schmelzdiagramms braucht man im Falle der Idealität nur eine geringe Menge der reinen Komponenten, denn *Kohman* und *Andrews* (l. c.) haben eine Methode angegeben, nach welcher man aus nur wenigen Bestimmungen das ganze ideale ternäre Schmelzdiagramm konstruieren kann.

Amsterdam, Organ. Chem. Lab. d. Univ., März 1932.

---

## Les tert.-butyl-cymènes et leurs produits de nitration

par Henri Barbier.

(22. III. 32.)

Les Muscs artificiels nitrés sont les dérivés trinitrés du tert.-butyl-toluène et du tert.-butyl-xylène. Les dérivés mononitrés et dinitrés de ces hydrocarbures ne possèdent pas l'odeur de musc, mais celle-ci apparaît dans les dérivés dinitrés lorsqu'on y introduit certains osmophores tels que CHO, CN, COCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl, Br, etc. Des conditions de position paraissent nécessaires pour que l'odeur soit réalisée, car on connaît des muscs nitrés dont des isomères sont sans odeur, mais une règle générale ne peut être formulée. C'est ainsi que dans le Musc Xylène, le groupe butyle est en méta par rapport aux groupes méthyle, tandis qu'il est en para dans le Musc Ambrette,

<sup>1)</sup> J. chim. phys. **10**, 454 (1912).

<sup>2)</sup> J. Phys. Chem. **29**, 1317 (1925).

<sup>3)</sup> Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam **1910**, 754; J. chim. phys. **10**, 465 (1912).

d'après *Kerkhoff*<sup>1)</sup> ou en ortho d'après *Darzens et Lévy*<sup>2)</sup>. Dans tous les muscs nitrés les groupes NO<sub>2</sub> sont en position 1,3 et 1,3,5, sauf dans le trinitro-tert.-butyl-hydrindène qui possède l'odeur de musc et où les groupes NO<sub>2</sub> sont en position 1,3,4<sup>3)</sup>.

Il faut donc, d'après tous les exemples connus, pour qu'il y ait odeur de musc, que l'hydrocarbure portant les groupes méthyle et butyle tertiaire soit trinitré, ou qu'il soit dinitré en possédant en outre l'une des substitutions osmophores citées précédemment. On pouvait donc supposer que les tert.-butyl-cymènes conduiraient à des dérivés trinitrés possédant l'odeur de musc ou à des dérivés dinitrés la possédant également si le groupe isopropyle y fonctionne comme groupe osmophore. Cette seconde hypothèse est plausible si on considère l'influence prépondérante du groupe isopropyle sur l'odeur des produits naturels et synthétiques qui le contiennent.

*Valentiner*<sup>4)</sup> avait déjà observé qu'en mélangeant sous agitation du cymène, de l'alcool isobutylique et de l'acide sulfurique à une température de 45°, et en introduisant ce mélange dans de l'acide nitrique, on obtient un acide sulfonique nitré dont le sel de sodium possède l'odeur de musc. En vérifiant cette observation, j'ai reconnu que ce sulfonate de sodium ne possède pas d'odeur lorsqu'il est convenablement purifié et que l'odeur observée est due à la formation d'une petite quantité de produits nitrés non sulfonés qui prennent naissance en même temps que des résines pendant la nitration. Cette observation est en accord avec celle de *Noelting* sur l'odeur des produits de nitration de l'acide butyl-xylène-sulfonique dont les sels sont complètement inodores quand ils sont purs<sup>5)</sup>.

J'ai donc cherché à préparer le tert.-butyl-p-cymène et le tert.-butyl-m-cymène pour les nitrer ensuite.

Ces deux hydrocarbures sont inconnus. Il a été décrit l'isopropyl-isobutyl-toluène et l'isopropyl-n-butyl-toluène qui ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes<sup>6)</sup>. Ces hydrocarbures qui ne contiennent pas le groupe butylique sous forme tertiaire sont inaptes à fournir des produits nitrés à odeur de musc.

Le p-cymène se prête mal à la réaction de *Friedel et Crafts* parce que le chlorure d'aluminium le détruit en grande partie, et, au moyen de cette réaction, on n'obtient à partir de p-cymène qu'une très faible proportion d'un hydrocarbure bouillant entre 220° et 230°. Un bon rendement en tert.-butyl-p-cymène n'a pu être obtenu qu'en traitant un mélange de p-cymène et d'alcool butylique tertiaire par l'acide sulfurique concentré à basse température pour éviter la sulfonation.

<sup>1)</sup> R. 48, 251 (1929).      <sup>2)</sup> C. r. 193, 321 (1931).

<sup>3)</sup> E. *Noelting*, Chimie et Industrie, 6, 719 (1921).

<sup>4)</sup> Brevet anglais N° 15 687.      <sup>5)</sup> B. 25, 786 (1892).

<sup>6)</sup> *Claus*, J. pr. [2] 46, 486 (1892).

Le tert.-butyl-p-cymène donne par nitration ménagée un dérivé mononitré inodore et par nitration plus énergique un dérivé dinitré qui possède une intense odeur de musc.

Le m-cymène se prête mieux à la réaction de *Friedel et Crafts* que son isomère para, mais le tert.-butyl-m-cymène donne un dérivé dinitré qui ne possède qu'une très faible odeur.

Il est intéressant de constater que c'est le p-cymène et non le m-cymène dont le dérivé butylé donne par nitration un produit fortement odorant. On pouvait attendre le contraire par analogie avec la série du xylène où c'est l'isomère méta qui conduit au produit odorant. Et il est une autre constatation qui doit être signalée, c'est que, à partir du m-xylène, il faut aller jusqu'au dérivé trinitré du butyl-xylène pour obtenir l'odeur de musc, tandis qu'à partir du p-cymène, c'est le dérivé dinitré qui est odorant. Cette observation confirme le caractère osmophore du groupe isopropyle.

Dans le dinitro-tert.-butyl-p-cymène, il reste encore dans le noyau benzénique une place libre pour un substituant. Il est donc indiqué de chercher à introduire dans le dinitro-tert.-butyl-cymène un dernier substituant, comme cela a été fait pour le Musc Cétone, dans le but de modifier ou d'intensifier l'odeur du dérivé dinitré. Ces essais en cours d'exécution feront l'objet d'un prochain mémoire.

#### Partie expérimentale.

*Tert.-butyl-m-cymène.* A 200 gr. de m-cymène on ajoute 8 gr. de chlorure d'aluminium et 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire. Après cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis avec une solution de soude caustique, et on le fractionne par distillation sous pression ordinaire ou dans le vide. Le m-cymène en excès distille tout d'abord puis entre 220° et 230°, ou entre 75° et 90° dans le vide, on recueille le tert.-butyl-m-cymène qu'on purifie par une nouvelle distillation.

Le tert.-butyl-m-cymène constitue un liquide incolore, d'odeur faible. Point d'ébullition, 227° sous 737 mm. (Thermomètre dans la vapeur.)  $d_{20} = 0,8660$ .  $n_D^{20} = 1,4950$

4,865 mgr. subst. ont donné 15,780 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,970 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub> Calculé C 88,42 H 11,58%

Trouvé „ 88,46 „ 11,35%

*Dinitro-tert.-butyl-m-cymène.* 200 gr. d'acide nitrique (d = 1,5) sont refroidis au-dessous de 0° dans un mélange réfrigérant, et, sous constante agitation et sans laisser la température du mélange s'élever au delà de 0°, on fait couler 20 gr. de tert.-butyl-m-cymène. Le mélange est ensuite versé sur glace, le produit solide qui se sépare est essoré et lavé avec une solution étendue de soude caustique, puis on le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool.

Le dinitro-tert.-butyl-m-cymène se présente sous forme d'aiguilles blanches dont le point de fusion est situé à 155°.

4,731 mgr. subst. ont donné 10,390 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,120 mgr. H<sub>2</sub>O  
 3,291 mgr. subst. ont donné 0,292 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 761 mm)  
 C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 60,00 H 7,14 N 10,00%  
 Trouvé „ 59,90 „ 7,32 „ 10,14%

*Tert.-butyl-p-cymène.* La réaction de *Friedel et Crafts* appliquée au p-cymène ne donne, comme je l'ai exposé précédemment, qu'un rendement très faible en hydrocarbures dont le point d'ébullition soit situé entre 220° et 235°. La raison en est que le p-cymène ne supporte pas sans décomposition l'action du chlorure d'aluminium<sup>1</sup>). Mais on peut préparer le tert.-butyl-p-cymène avec un bon rendement par l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange d'alcool isobutylique ou d'alcool butylique tertiaire et de p-cymène à condition d'opérer à basse température pour éviter la sulfonation des hydrocarbures. L'alcool butylique tertiaire donne de meilleurs rendements et un produit plus pur que l'alcool isobutylique.

On refroidit 200 gr. d'acide sulfurique conc. ordinaire à -10° dans un bain réfrigérant, et sous agitation on y fait couler successivement ou en mélange 80 gr. de p-cymène et 16 gr. d'alcool butylique tertiaire en ayant soin de ne pas laisser la température du mélange dépasser 0°. On maintient ensuite l'agitation pendant quelques instants, on verse le tout sur de la glace, on décante la couche supérieure qu'on lave avec une solution diluée de soude caustique et on sépare le tert.-butyl-p-cymène par distillation fractionnée dans le vide ou sous pression ordinaire.

Le tert.-butyl-p-cymène constitue un liquide incolore dont le point d'ébullition est situé à 228° sous 730 mm. (thermomètre dans la vapeur), et à 64° sous 2 mm.  $d_{15} = 0,8876$ ,  $n_D^{20} = 1,4972$ .

7,775 mgr. subst. ont donné 25,160 mgr. CO<sub>2</sub> et 8,150 mgr. H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub> Calculé C 88,42 H 11,58%  
 Trouvé „ 88,26 „ 11,65%

Des queues de distillation du tert.-butyl-p-cymène, il est possible de retirer par une minutieuse distillation fractionnée une portion dont le point d'ébullition est situé entre 236° et 237° sous 737 mm. et dont la composition centésimale est la même que celle de la fraction principale.

6,425 mgr. subst. ont donné 20,855 mgr. CO<sub>2</sub> et 6,810 mgr. H<sub>2</sub>O  
 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub> Calculé C 88,42 H 11,58%  
 Trouvé „ 88,52 „ 11,77%

Il se forme donc dans cette réaction les deux isomères 1,2,4 et 1,3,4 et celui qui a le plus bas point d'ébullition est en proportion très

<sup>1</sup>) R. Anschütz, A. 235, 191 (1886); E. Boedtker, O. M. Halse, Bl. [4] 19, 447 (1916); A. W. Schorger, Am. Soc. 39, 2671 (1917); A. Lacourt, Bull. Soc. chim. Belg. 38, 1 (1916).

prépondérante. Mais je n'ai aucune raison expérimentale pour attribuer une constitution déterminée à chacun d'eux.

*Dinitro-tert.-butyl-p-cymène.* On obtient ce dérivé dinitré en faisant couler goutte à goutte, sous agitation, 50 gr. de tert.-butyl-p-cymène (p. d'éb. 228°) dans 500 gr. d'acide nitrique ( $d = 1,5$ ) préalablement refroidis au-dessous de 0°. On règle la vitesse d'introduction du butyl-cymène de façon à éviter une élévation de température au-dessus de 0°. Le mélange est ensuite versé sur de la glace et la masse cristallisée qui se sépare est, après lavage alcalin, purifiée par cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

Le dinitro-tert.-butyl-p-cymène constitue des cristaux lamellaires en forme de losanges dont le point de fusion est situé entre 132° et 133°. Ces cristaux qui sont de teinte jaune-clair sont solubles à raison de 7 gr. par kg. d'alcool à 15° et très solubles dans les différents dissolvants organiques. Par cristallisation dans l'acétone, on obtient de volumineux cristaux prismatiques.

Le dinitro-tert.-butyl-p-cymène possède une intense odeur de musc, dont la note très spéciale rappelle celle de la Graine d'Ambrette.

4,115 mgr. subst. ont donné 9,105 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,670 mgr. H<sub>2</sub>O

3,525 mgr. subst. ont donné 0,3386 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 713 mm.)

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Calculé C 60,00 H 7,14 N 10,00%

Trouvé „ 60,34 „ 7,20 „ 10,09%

Des solutions-mères de cristallisation de la substance précédente qui constitue la majeure partie du produit de nitration brut, j'ai retiré deux produits cristallisés différents: L'un est en paillettes nacrées, fusibles à 126°, teneur en azote trouvée 10,09%, l'autre est en aiguilles blanches, fusibles à 145°, teneur en azote trouvée 10,04%. Ces deux substances qui sont inodores sont probablement deux isomères du produit principal de point de fusion 133°.

Genève, Laboratoire scientifique des  
*Usines L. Givaudan & Cie.*