

485. Oscar Jacobsen: Ueber den Verlauf der Methylierung des Benzols mittelst Methylchlorid und Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ortsbestimmungen für die bei der Friedel-Crafts'schen Synthese in Benzolkohlenwasserstoffe neu eintretenden Methylgruppen sind bereits von Ador und Rilliet¹⁾ ausgeführt worden. Diese fanden, dass durch solche Methylierung aus Toluol erhalten werden: Metaxylol mit etwa 5 pCt. Paraxylol, aber ohne Orthoxylol, ferner Mesitylen und Pseudocumol, aber nicht das unbekannte dritte Trimethylbenzol, endlich Durol neben einem anscheinend mit dem Isodurol identischen, flüssigen Tetramethylbenzol.

Da ich bei einer Untersuchung der durch jene Synthese aus Toluol gewonnenen Xylole zu wesentlich andern Resultaten geführt wurde, als Ador und Rilliet, so sah ich mich veranlasst, die Untersuchung auch auf die übrigen Benzolkohlenwasserstoffe in der Weise auszudehnen, dass ich diese einzeln der Behandlung mit Aluminiumchlorid und Methylchlorid unterwarf, um namentlich die Constitution der daraus entstandenen nächsthöheren Homologen zu bestimmen und so zu einem Gesamtbilde von dem Verlauf der Methylierung des Benzols zu gelangen.

Auch solche Kohlenwasserstoffe, bei welchen für den Eintritt der nächsten Methylgruppe eine Stellungsverschiedenheit nicht in Frage kommt, habe ich in den Kreis der Untersuchung gezogen, um ein Urtheil zu erhalten über die relative Leichtigkeit, mit welcher bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen die weitere Methylierung stattfindet.

Die von mir einzeln methylierten Kohlenwasserstoffe sind: das Toluol, die drei Xylole, die beiden bekannten Trimethylbenzole und die beiden bekannten Tetramethylbenzole.

Es versteht sich von selbst, dass alle diese Kohlenwasserstoffe, wie es die Natur meiner Aufgabe durchaus erforderte, nur im Zustande höchster Reinheit zur Anwendung kamen.

Je nach der Zugänglichkeit dieser Kohlenwasserstoffe und je nach den bei ihrer Methylierung zu entscheidenden Fragen dienten als Ausgangsmaterial sehr verschiedene Mengen derselben:

Ich verarbeitete 1200 g Toluol (in drei Operationen), 300 g Metaxylol (in zwei Operationen), fast 60 g Paraxylol, 110 g Orthoxylol, 400 g Mesitylen (in zwei Operationen), 80 g Pseudocumol, 25 g Durol und 50 g Isodurol.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1627; XII, 329.

Die Versuchsbedingungen waren in allen Fällen dieselben, wie sie Ador und Rilliet als bei Darstellung ihres Materials von Friedel und Crafts eingehalten angegeben:

Durch die mit einem Fünftel ihres Gewichts Aluminiumchlorid versetzten und auf 75—85° erhitzten Kohlenwasserstoffe wurde ein durch Schwefelsäure getrockneter Strom Methylchlorid geleitet. Die austretenden Gase hatten eine 5—6 cm hohe Schicht Quecksilber zu passiren.

Beide Schichten des Reaktionsproduktes wurden mit Eisstücken und Wasser versetzt, das ausgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge gewaschen und sorgfältigst, zuletzt über Natrium, fraktionirt.

In Betreff der Leichtigkeit, mit welcher bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen die Methylierung stattfand, kann ich kurz angeben, dass mir bei isomeren Kohlenwasserstoffen in dieser Beziehung eine wesentliche Verschiedenheit nirgends aufgefallen ist. Allenfalls schien das Mesitylen der weiteren Methylierung etwas leichter zugänglich, als das Pseudocumol.

Sehr deutlich trat aber eine solche Verschiedenheit darin hervor, dass unter gleichen Bedingungen die Methylierung bei den niederen Kohlenwasserstoffen viel langsamer und weniger energisch verlief, als bei ihren höheren Homologen. Die Methylierung scheint durchweg um so leichter zu erfolgen, je mehr Methylgruppen in dem betreffenden Kohlenwasserstoff schon vorhanden sind.

Nachdem z. B. durch 400 g Toluol binnen dreimal 12 Stunden das Methylchlorid aus 600 g Methylalkohol hindurchgeleitet worden war, konnten noch über 250 g des unveränderten Kohlenwasserstoffs wiedergewonnen werden; von 200 g Mesitylen hingegen war nach Einwirkung eines gleich langsamen Stromes Methylchlorid aus 300 g Methylalkohol keine Spur mehr unverändert geblieben.

Methylierung des Toluols. Von den entstandenen, höher methylierten Kohlenwasserstoffen wurden zwei Fraktionen eingehend untersucht, von denen die erste bei der letzten Fraktionirung vollständig zwischen 133 und 143°, die zweite zwischen 155 und 170° übergegangen war.

Die erstere Fraktion, welche die Xylole enthalten musste, wurde in schliesslich erhitzter Schwefelsäure vollständig gelöst und die verdünnte Lösung mit reinem kohlen-sauren Baryum gesättigt. Während des Eindampfens der Baryumsalzlösung schied sich in geringer Menge ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz ab, von welchem die übrige Flüssigkeit noch warm getrennt und welches dann mit wenig warmem Wasser gewaschen und einmal umkrystallisirt wurde. Es konnte seinen Eigenschaften nach paraxylolschwefelsaures Baryum sein. Für eine weitere Reinigung reichte seine Menge nicht aus. Es

wurde deshalb durch Ueberhitzen mit Salzsäure der Kohlenwasserstoff daraus abgespalten und durch Schütteln mit überschüssiger, heisser Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Die dadurch entstandene unlösliche Säure erwies sich als Terephtalsäure, womit die Bildung von Paraxylol constatirt war.

Die Menge dieses Paraxylols konnte nach ungefährrer Schätzung kaum 2 bis 3 pCt. von der Gesamtmenge der Xylole betragen.

Die Hauptmenge des sulfonsauren Baryumsalzes krystallisirte nach Beseitigung jenes kleinen, schwerer löslichen Antheils fast bis zum letzten Tropfen der Lösung in deutlichen Blättern. Sie wurden umkrystallisirt und in Natriumsalz umgesetzt. Die Lösung des letzteren gab wieder fast bis zum letzten Tropfen eine grossblättrige Krystallmasse und nach einmaligem Umkrystallisiren dieser ausgepressten Krystallmasse die schönen, grossen, flachen Prismen des orthoxylolechwefelsauren Natriums, die ich schon nach dem äusseren Ansehen des Baryumsalzes erwarten musste.

Ogleich ich selber nach vielfacher Darstellung dieser Salze über ihre Natur nicht in Zweifel sein konnte, habe ich nicht unterlassen wollen, zur Bestätigung die Oxydationsprodukte des betreffenden Kohlenwasserstoffs zu untersuchen.

Das Natriumsalz wurde zu dem Zweck in das Amid der Sulfonsäure übergeführt, welches bei 142 — 144° schmolz und alle Eigenschaften des Orthoxyloleulfamids zeigte. Das Amid wurde durch unzureichendes Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung grösstentheils zu den früher von mir beschriebenen Sulfamintoluylsäuren¹⁾ oxydirt und deren Gemenge mit Salzsäure auf 210° erhitzt. Die dadurch abgespaltene und mit Wasserdämpfen destillirte Toluylsäure schmolz fast genau bei 100°. Sie lieferte endlich bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat, nach dem Abdestilliren eines kleinen, unveränderten Restes, völlig reine Phtalsäure, die sich durch die Bildung ihres zwischen 125 und 130° schmelzenden Anhydrids auf's Bestimmteste zu erkennen gab.

Für die Nachweisung etwa noch vorhandenen Metaxylols waren die allerletzten Mutterlaugen des orthoxylolechwefelsauren Baryums und Natriums zu benutzen, welche weniger leicht krystallisirten, dabei aber immerhin durch den blossen Augenschein erkennen liessen, dass sie vorwiegend die Derivate des Orthoxylole enthielten.

Für die Oxydation und die sichere Erkennung etwaiger Isophtalsäure reichte die Menge nicht aus. Ich stellte deshalb das Gemenge der Sulfamide daraus dar und versuchte, das in Weingeist schwerer lösliche Orthoxyloleulfamid von seinen Isomeren zu trennen. Es gelang mir aber nur, die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge des

¹⁾ Diese Berichte XIV, 88.

α -Metaxyloisulfamids wahrscheinlich zu machen. Eine bestimmte Entscheidung war wegen der auf alle Fälle sehr geringen Menge des letzteren und wegen anscheinender Beimengung von etwas Toluolsulfamid nicht möglich.

Mit völliger Bestimmtheit musste sich diese Entscheidung herbeiführen lassen durch die Untersuchung der zweiten Fraktion der Kohlenwasserstoffe (155 — 170°), insofern, wie schon Ador und Rilliet fanden, durch weitere Methylierung des Metaxylois neben Pseudocumol auch Mesitylen gebildet wird, die Sulfamide dieser beiden Kohlenwasserstoffe sich aber leicht auf's Vollständigste von einander trennen lassen.

Jene höhere Fraktion wurde daher ebenfalls in Sulfonsäuren verwandelt und nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge der Pseudocumolsulfonsäure aus deren Mutterlauge das Amidgemenge hergestellt. Aus der letzten alkoholischen Mutterlauge des Pseudocumolsulfamids wurde dann eine kleine, aber für die sichere Erkennung völlig ausreichende Menge fast ganz reinen Mesitylensulfamids erhalten.

Da von den drei Xylolen nur das Metaxylole zur Bildung von Mesitylen Veranlassung geben kann, so ist hiermit auch die Entstehung dieses dritten Xylois bei der Methylierung des Toluols erwiesen.

Es entsteht also bei dieser Methylierung wesentlich Orthoxylole. Beigemengt sind diesem einige Procent Paraxylole und eine jedenfalls noch geringere Menge Metaxylole.

Die auffallende Abweichung dieses Resultats von demjenigen, welches Ador und Rilliet erhielten, konnte möglicherweise in der verschieden weit durchgeführten Methylierung des Toluols ihren Grund haben; — es war denkbar, dass das von jenen Chemikern als Hauptprodukt gefundene Metaxylole sich erst anhäufte, nachdem das von ihnen nicht gefundene Orthoxylole eine weitere Methylierung erfahren hatte, oder dass umgekehrt die Hauptmenge des Metaxylois in meinem Falle bereits solcher weiteren Methylierung verfallen war.

Ich habe weitere Versuche angestellt, um hierüber Gewissheit zu erhalten.

In dem soeben beschriebenen Versuche war von den 400 g Toluol nur die kleinere Hälfte (140—150 g) überhaupt verändert worden.

In einem zweiten Versuch wurde nun das Einleiten des Methylchlorids so lange fortgesetzt, dass weniger als ein Drittel, in einem dritten aber nur so lange, dass fast drei Viertel des Toluols durch sorgfältige Fraktionirung wiedergewonnen werden konnten.

Durch keine dieser Abänderungen wurde das Mengenverhältniss der drei Xylole in irgend auffälligem Grade verändert; immer war das wesentliche nächste Produkt Orthoxylole.

Die Methylierung des Toluols nach der Methode von Friedel und Crafts eignet sich danach sehr gut zur praktischen Gewinnung des Orthoxylols, welches von den kleinen Mengen seiner Isomeren nach dem von mir angegebenen Verfahren sehr leicht vollständig befreit werden kann. Ich würde diese Darstellungsmethode des Orthoxylols als die ergiebigste und empfehlenswerthe bezeichnen müssen, wenn ich nicht neuerdings die Erfahrung gemacht hätte, dass die im Handel vorkommenden Rohxylole mitunter noch weit reicher an Orthoxylol sind, als diejenigen, aus welchen ich das Orthoxylol zuerst abgeschieden habe. Bei zwei käuflichen Xylole verschiedener Herkunft, welche besonders für die Isolirung des Paraxylols bestimmt waren, stellte sich heraus, dass sie von diesem Kohlenwasserstoff nur geringe Spuren enthielten und zur praktischen Gewinnung desselben schlechthin unbrauchbar waren. Sie enthielten aber dafür ungewöhnlich viel Orthoxylol, dessen Menge ich auf mindestens 20 bis 25 pCt. vom reinen Xylogemenge veranschlagen konnte.

Methylierung des Metaxylols. Das angewandte Metaxylol war aus völlig reinem α -Sulfamid durch Salzsäure abgespalten. Die Ueberführung der hier erhaltenen, zwischen 158 und 168° siedenden Kohlenwasserstoffe in die Sulfonsäuren und deren Amide gestattete die vollständige Zerlegung in Pseudocumol und Mesitylen. Von dem Sulfamid eines dritten Trimethylbenzols war nicht die geringste Spur vorhanden. Es stimmt dies überein mit den Resultaten von Ador und Rilliet, die in den entsprechenden, aus Toluol direkt erhaltenen Fraktionen ebenfalls das dritte Trimethylbenzol nicht fanden.

Das Verhältniss des entstandenen Mesitylens zum Pseudocumol, welches sich relativ genau ermitteln lässt, fand ich in einem Falle fast wie 1:4, im zweiten ungefähr wie 1:4½, so dass das Pseudocumol sich immer in erheblich grösserer Menge zu bilden scheint.

Die Methylierung des Paraxylols ergab, wie vorherzusehen war, in der betreffenden Fraktion reines Pseudocumol. Sie verlief ebenso leicht, wie diejenige der andern beiden Xylole.

Die Methylierung des Orthoxylols haben schon Ador und Rilliet, wie diejenige der Trimethylbenzole, in Aussicht gestellt, ohne aber meines Wissens später über ihre Resultate berichtet zu haben.

Die von diesen Chemikern ausgesprochene Hoffnung, von dem Orthoxylol zum dritten Trimethylbenzol zu gelangen, konnte ich kaum theilen, nachdem ich aus Toluol als Hauptprodukt dieses Orthoxylol, trotzdem aber in den weiter methyilirten Antheilen nur Pseudocumol mit etwas Mesitylen erhalten hatte. Immerhin habe ich die aus reinem Orthoxylol erhaltene Trimethylbenzolfraction aufs Genaueste untersucht, um über jene Frage bestimmten Aufschluss zu erhalten.

Es hat sich dabei ergeben, dass aus Orthoxylol ausschliesslich Pseudocumol entsteht. Die letzte Ausscheidung aus den alkoholischen Mutterlaugen des Pseudocumolsulfamids hatte zwar einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt als dieses, erwies sich aber bei näherer Untersuchung als ein mit etwas Pseudocumolsulfamid verunreinigtes Orthoxylolsulfamid.

Methylierung des Mesitylens. Das Mesitylen wird leicht ganz vollständig in seine höheren Homologen übergeführt. Das Isodurolo lässt sich von dem reichlich entstehenden Penta- und Hexamethylbenzol durch Auskrystallisiren der letzteren und Fraktioniren so leicht reinigen, dass diese Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode für seine praktische Gewinnung viel geeigneter ist als die der Fittig'schen Synthese.

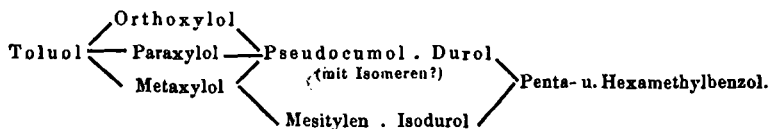
Die Methylierung des Pseudocumols verläuft ebenfalls sehr rasch.

Die bei 180—200° übergehende Fraktion des Produktes erstarrte zum grössten Theil. Das Erste wurde nach dem Absaugen ausgepresst, der flüssige Antheil weiter fraktionirt. So wurde schliesslich als einziges wesentliches Produkt Durolo erhalten.

Von diesem Durolo konnte indess nur die kleinere Hälfte bis auf den Schmelzpunkt von nahezu 80° gebracht werden. Ob der viel niedriger schmelzende Rest nur aus Durolo mit etwas Pseudocumol bestand, war bei der geringen Menge durch weitere Fraktionirung nicht zu entscheiden. Ich stellte deshalb das Sulfamidgemenge daraus dar. Aus diesem liess sich in der That durch Krystallisation aus Alkohol zunächst etwas Pseudocumolsulfamid in den charakteristischen, derben, bei 175° schmelzenden Prismen abscheiden. Dann folgte die Ausscheidung eines viel weniger gut in kleinen Nadeln krystallisirenden Amids, welches mit demjenigen des Durolo dem Aussehen nach übereinstimmte, aber auf keinen konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Der Kohlenwasserstoff, welcher aus diesem Amid durch Salzsäure bei 200° abgespalten wurde, erstarrte in der Kälte, aber selbst der mehrfach zwischen Fliesspapier ausgepresste Theil desselben schmolz schon zwischen 50° und 60°. Ich vermag danach nicht mit Bestimmtheit anzugeben, ob bei der Methylierung des Pseudocumols als nächstes Homologon ausschliesslich Durolo entsteht, oder ob diesem Durolo, wie ich für wahrscheinlich halte, kleine Mengen von Isodurolo oder dem dritten, noch unbekannten Tetramethylbenzol beigemengt sind.

Durolo und Isodurolo werden beide sehr leicht zu Penta- und Hexamethylbenzol weiter methyliert. Besonders leicht sind diese beiden höchsten Methylbenzole aus dem Isodurolo, also auch aus dem Mesitylen, ganz rein zu erhalten, weil sie sich von dem bei mittlerer

Der Verlauf der Methylierung des Benzols lässt sich nach dem Vorstehenden mit Hervorhebung der Hauptprodukte durch das folgende Schema ausdrücken:



(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die Grenzreihe der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ gab mir Gelegenheit die Aetherificirung der primären Bernsteinsäure und normalen Pyroweinsäure, sowie der primär- secundären Pyroweinsäure zu untersuchen und zwar mit folgendem Resultat:

		Anfangs- geschwin- digkeit	Grenze
Bernsteinsäure	$(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H})$	42.94	70.18
Norm. Pyrowein- säure . . .	$(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H})$	50.21	73.91
Pyroweinsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H})$	42.85	73.52

Obleich die Bedingungen für die Aetherbildung bei den mehrbasischen Säuren complicirter sind, als bei den einbasischen Säuren, findet doch, in dieser Hinsicht, eine vollkommene Analogie zwischen den genannten Säuren statt. Die Grenzen, sowie die Geschwindigkeiten der Aetherificirung bei den mehrbasischen Säuren sind um ein Unbedeutendes höher als bei den gesättigten einbasischen Säuren mit gleicher Anzahl der Kohlenstoffatomen. Auch die Isomerie der mehrbasischen Säuren beeinflusst deren Aetherificirung in der nämlichen Weise, wie es bei den einbasischen Säuren der Fall war. Die Aetherificirung der beiden Pyroweinsäuren zeigt, dass die Isomerie nicht die