

168. A. d. Lucas: Vicinales Trimethylbenzol als Begleiter des synthetischen Mesitylens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 21. März.)

In einer kürzlich gemeinsam mit Prof. Hantzsch publicirten Arbeit¹⁾ über die Oximderivate des symmetrischen Trimethylbenzaldehydes haben wir unser Ausgangsmaterial, den sog. Mesitylaldehyd, nach Feith²⁾ aus Mesitylen durch Ueberführung in Mesitylmethylketon $C_6H_2(CH_3)_3CO \cdot CH_3$, Oxydation zu Mesitylglyoxylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO \cdot COOH$ und trockene Destillation dieser letzteren gewonnen, welche hierbei theilweise in Koblensäure und Trimethylbenzaldehyd $C_6H_2(CH_3)_3COH$, theilweise in Kohlenoxyd und Trimethylbenzoësäure $C_6H_2(CH_3)_3COOH$ zerfällt. Bereits damals ist die Beobachtung gemacht, jedoch noch nicht veröffentlicht worden, dass die so erhaltene Trimethylbenzoësäure nicht ausschliesslich aus der zu erwartenden symmetrischen Säure bestand, sondern dass sie von einer geringen Menge einer isomeren Säure und zwar höchst wahrscheinlich von der sogenannten Prehnitylsäure begleitet wurde. Ebenso liess sich aus verschiedenen Anzeichen entnehmen, dass auch der erhaltene Aldehyd nicht völlig einheitlich sein konnte.

Diese Beobachtungen mussten namentlich dann von Interesse werden, wenn diese Begleiter auch aus synthetischem reinstem Mesitylen erhalten werden könnten, da alsdann bewiesen wäre, dass bei der Condensation des Acetons nicht nur symmetrisches Trimethylbenzol entsteht.

Das früher benutzte Ausgangsmaterial, als Mesitylenpuriss. von der chemischen Fabrik H. König in Leipzig bezogen, war zwar laut einer dahin ergangenen Anfrage allerdings synthetisch aus Aceton dargestellt und zeichnete sich auch durch eine relativ grosse Reinheit (Sdp. 162—170°) aus. Trotzdem habe ich aus dem oben angegebenen Grunde nach der bekannten Fittig'schen Methode auch das reinsteste, mittels der Bisulfitverbindung gereinigte Aceton mit Schwefelsäure condensirt.

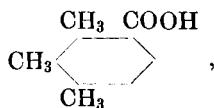
Auch das so gewonnene Mesitylen zeigte, wie dies schon verschiedene Autoren, namentlich Jacobsen, hervorgehoben haben, einen sehr unconstanten Siedepunkt. Die von mir aus 500 g Aceton nach wiederholter Destillation über Natrium erhaltenen 45 g des zwischen 160—170° siedenden Oeles liessen sich durch fractionirte Destillation nur unter grossen Verlusten weiter reinigen und wurden daher direct verarbeitet, d. h. mit Acetylchlorid in Keton übergeführt und alsdann zu Glyoxylsäure oxydiert. Bei der trockenen Destillation liefert die-

¹⁾ Diese Berichte 28, 745.

²⁾ Diese Berichte 25, 3544.

selbe nicht quantitativ Trimethylbenzaldehyd und Trimethylbenzoësäure, sondern geht auch in nicht unbeträchtlichen Mengen unzersetzt über. Es handelte sich also um die Trennung von Mesitylglyoxylsäure, symmetrischer Trimethylbenzoësäure und die Isolirung der neuen Säure der vermuteten Prehnitylsäure. Aus diesem Gemisch lässt sich die Mesitylglyoxylsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit ca. 30° warmem Wasser als relativ leicht löslich entfernen. Claus giebt zwar an¹⁾, dass durch diese Behandlung die Trimethylbenzoësäure in Lösung gehe, was jedoch wohl auf eine Verwechslung beim Niederschreiben zurückzuführen ist, da sich die Sache gerade umgekehrt verhält.

Die schwer lösliche, ursprünglich nur als Mesitylcarbonsäure angesprochene Säure besass nun, was uns zuerst auf die Vermuthung der Anwesenheit einer isomeren Säure führte, einen unscharfen Schmelzpunkt, der sich selbst durch oft wiederholtes Umkristallisiren aus heissem Wasser nicht auf den der Mesitylcarbonsäure (nach Claus 155°) bringen liess. Auch hier gelang die Trennung gemäss der V. Meyer'schen Regel durch Esterificirung. Als das Säuregemisch in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt wurde, blieb sofort reine Mesitylcarbonsäure vom Schmp. 155° zurück, die sich als diorthosubstituirte Säure nicht esterificirte. Die esterificirten, ölig bleibenden Partieen wurden nun mit alkoholischem Kali verseift und aus den entstandenen Kalisalzen die Säuren regenerirt. Die direct erhaltene Fällung schmolz noch unscharf, ergab aber beim Umkristallisiren aus Alkohol lange glasglänzende Prismen. Dieselben sind identisch mit der von Jacobsen²⁾ beschriebenen Prehnitylsäure



die er aus dem vicinalen Tetramethylbenzol gewonnen hat und welche nach ihm bei 167.5°, nach meinen Beobachtungen bei 168° schmilzt. Zudem ist der Habitus der Krystalle derselbe; desgleichen auch das Aussehen des Barytsalzes, welches als feinstrahliger Krystallbrei aus der mit Barytcarbonat neutralisirten Säurelösung nach dem Eindampfen anschießt.

Analyse der Säure: Ber. für C₁₀H₁₂O₂.

Procento: C 73.17, H 7.31.

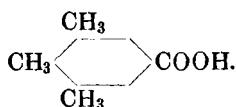
Gef. » » 73.11, » 7.41.

Die alkoholische Mutterlauge der Säure, welcher noch färbende Verunreinigungen anhafteten, ergab direct keine gut ausgebildeten Krystalle mehr; wohl aber durch Aufnehmen in Ligroin, wobei die

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 41, 504.

²⁾ Diese Berichte 19, 1214.

färbenden Verunreinigungen zurückblieben. Die erste Krystallisation bestand alsdann wieder aus Prehnitylsäure. Da die weiteren Krystallisationen kein einheitliches Gepräge mehr zeigten, wurde der Verdampfungsrückstand in das Barytsalz verwandelt und die Salzlösung durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Hierbei schossen prächtige lange Nadeln an, welche in der Mutterlauge schwammen. Die aus diesen Nadeln ausgeschiedene Säure schmolz unter Bräunung bei $210-215^{\circ}$. Leider war jedoch die vorhandene Menge so gering, dass eine nochmalige Umkrystallisation nicht möglich war. Die Krystallform des Barytsalzes wie der Schmelzpunkt zeigten indess doch unzweideutig an, dass hier die zweite isomere Säure vorlag, welche aus dem vicinalen Trimethylbenzol, dem Hemimellithol, entstanden sein konnte, nämlich die von Jacobsen¹⁾ beschriebene α -Isodurylsäure vom Schmp. 215°



Die Mutterlauge des Barytsalzes ergab noch eine gleichmässige feinstrahlige Krystallisation; die daraus ausgeschiedene Säure erwies sich durch ihren scharfen Schmelzpunkt von 168° wieder als Prehnitylsäure.

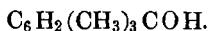
Die esterifirten Säuren bestanden also zum weitaus grössten Theile aus Prehnitylsäure, zum kleinsten Theile aus Isodurylsäure. Beide müssen aus dem vicinalen Trimethylbenzol hervorgegangen sein.

Im synthetischen Mesitylen ist also sicher Hemimellithol enthalten.

Anderseits ist aber ebenso hervorzuheben, dass bei obigen Versuchen trotz eifrigen Suchens ausser den 3 genannten Trimethylbenzoësäuren keine anderen isomeren Säuren, welche sich vom Pseudocumol abgeleitet haben würden, gefunden werden konnten.

Pseudocumol ist also im synthetischen Mesitylen nicht enthalten.

Aehnliche Resultate ergab die nunmehrige Untersuchung des aus der Mesitylglyoxylsäure durch trockene Destillation neben den erwähnten Trimethylbenzoësäuren entstandenen Aldehydes



Es ist zunächst nicht möglich, denselben von constantem Siedepunkte zu erhalten. Auch Feith²⁾, welcher den auf diese Weise erhaltenen Aldehyd schon vorher beschrieben hat, giebt einen Sdp. von $235-240^{\circ}$ an. Auch er erhielt aus der bei der Aldehyddarstellung gewonnenen

¹⁾ Diese Berichte 15, 1855.

²⁾ Diese Berichte 24, 3544.

Säure einen Methylester, dessen Analysenzahlen auf einen Trimethylbenzoësäuremethylester hinwiesen. Seine frühere Vermuthung, dass derselbe der symmetrischen Säure zugehöre, ist bereits von ihm in einer späteren Notiz¹⁾ berichtigt worden.

Bei der Behandlung des einmal destillirten Aldehyds mit Hydroxylamin entsteht zwar ganz überwiegend Mesitylantialdoxim vom Schmp. 124—125°, daneben jedoch auch ein anfangs nicht erstarrendes Oel. Aus demselben wurde Anfangs weder durch nochmalige Oximierung noch durch Behandeln mit Chlorwasserstoffgas in Aetherlösung eine feste Substanz erhalten. Als jedoch das durch Chlorwasserstoffgas ölig niedergefallene Chlorhydrat mit Sodalösung versetzt wurde, begann das durch Aether gesammelte Product im Exsiccator langsam Krystalle abzuscheiden, welche nach dem Abpressen und Krystallisiren aus Ligroin glänzende Prismen vom scharfen Schmp. 115° bildeten. Da die Vermuthung nahe lag, dass bei dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin eine Umlagerung in das stereoisomere Oxim stattgefunden habe, so wurde dieses Oxim noch einmal in absol. Aether gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Jetzt schied sich alsbald ein krystallinisches Chlorhydrat ab, das nach dem Zerlegen mit Sodalösung einen Schmp. von 168° zeigte. Die anfänglich ölige Beschaffenheit beider Oxime war somit nur eine Folge anbängender ölicher Verunreinigungen gewesen.

Das bei 168° schmelzende Synoxim zeigte gleich dem Mesitylsynaldoxim die charakteristische Erscheinung, dass seine Lösung in Natronlauge schon beim Kochen unter Trübung ein Säurenitril abspaltete, welches sich dem in der früheren Arbeit näher beschriebenen Nitril ganz ähnlich verhielt. Es war in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines höchst augreifenden, charakteristischen Geruches flüchtig.

Leider war es nicht mehr möglich, durch Ueberführung des Oximes bezw. des Nitriles in die zugehörige Säure bezw. in bekannte Derivate derselben sicher zu entscheiden ob dieses Aldoxim der Prehnitylsäure oder der α -Isodurylsäure angehört, da die zur Verfügung stehende geringe Menge durch einen Unfall beim Versuche verloren ging. Da jedoch nach obigem in dem Gemische der Hemimellitholcarbonsäuren die Prehnitylsäure, also auch in dem Gemische der ursprünglichen Ketonsäuren die Prehnitylglyoxylsäure weitaus überwiegt, wird es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass auch das durch Abspaltung von Kohlensäure aus der rohen Ketonsäure hervorgegangene Aldehydgemisch, abgesehen von dem weitaus vorherrschenden Mesitylaldehyd, in nächst grösserer Menge Prehnitylaldehyd enthalten haben wird. Das Aldoxim vom Schmp. 115° ist

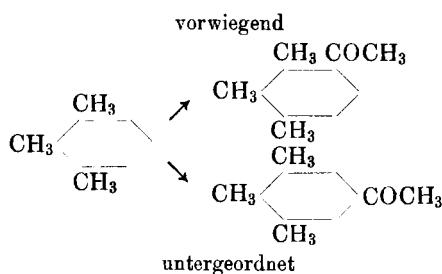
¹⁾ Diese Berichte 25, 503.

demnach höchst wahrscheinlich Prehnitylantialdoxim, das Stereoisomere vom Schmp. 168° Prehnitylsynaldoxim.

Die Mengenverhältnisse der neben den Mesitylenderivaten gebildeten Hemimellitholderivate können nur annähernd auf etwa 10 pCt. geschätzt werden.

Danach dürften auch in dem synthetisch erhaltenen Mesitylen vom Sdp. 160—170° rund etwa 10 pCt. Hemimellithol enthalten sein. Da ferner die Prehnitylsäurederivate gegenüber den α -Isodurylsäurederivaten überwiegen, tritt bei der Behandlung mit Acetylchlorid die neue Seitenkette vorwiegend in die Nachbarstellung und nur untergeordnet in die Gegenstellung ein.

Es entsteht also aus



Als wichtigstes Ergebniss steht also fest:

»Auch durch Condensation reinsten Acetones entsteht nicht nur symmetrisches Trimethylbenzol, Mesitylen, sondern auch in einigen Procenten vicinales Trimethylbenzol, Hemimellithol, während Pseudocumol nicht nachgewiesen werden konnte.

Weiter untersuchte ich auch die Nachläufe des synthetisch gewonnenen Mesitylens auf etwaigen Gehalt an höheren Homologen des Benzols. Das hierzu nötige Ausgangsmaterial habe ich durch die Freundlichkeit der chemischen Färik H. König in Leipzig-Plagwitz erhalten, wofür derselbe auch an dieser Stelle bestens gedankt werde. Allein durch Fractioniren konnte kein nur annähernd constant übergehender Anteil isolirt werden. Die grösste Menge destillirte etwa beim Siedepunkte des Phorones, bezw. der Tetramethylbenzole und bei noch höheren Temperaturen.

Dass aber in diesen Fractionen überhaupt keine Benzolderivate enthalten waren, liess sich dadurch nachweisen, dass sie schon in der Kälte beim Schütteln mit saurer Permanganatlösung völlig und rasch oxydiert wurden, während zufolge besonders angestellter Versuche die Homologen des Benzols unter gleichen Bedingungen intact blieben und erst nach stundenlangem Stehen von dem Permanganat oberflächlich beeinflusst wurden. Auch liess sich in den Oxydationsproducten keine aromatische Säure nachweisen.

Endlich wurde auch noch versucht, ob Allylen sich direct zu Trimethylbenzol bzw. zu einem Gemische von Trimethylbenzolen condensirt. Das Gas wurde aus Propylen dibromid und alkoholischem Kali erhalten, in Gasometern aufgefangen und durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes erhitztes Rohr geleitet. Hierbei wurden trotz Wechselns der Temperatur nur kohlige Producte erhalten. Hierzu sei jedoch bemerkt, dass auch Acetylengas, aus Calciumcarbid dargestellt, verhältnissmässig sehr wenig Benzol, wohl aber viel höher condensirte, bzw. kohlige Umwandlungsproducte lieferte.

Die Thatsache, dass Phoron nach den älteren Arbeiten von Gerhardt, Liés Bodart, Fittig u. a. die soeben von Kerp¹⁾ bestätigt worden sind, bei der Condensation neben wenig Mesitylen vorwiegend Pseudocumol liefert, kann solange nicht in Beziehung zu der hier behandelten Condensation des Acetons gebracht werden, als die Constitution des Phorons noch nicht sicher bestimmt worden ist.

169. A. Hantzsch: Zur Synthese und Constitution des Benzols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 21. März.)

Der in der vorangehenden Arbeit des Hrn. A. Lucas enthaltene Nachweis, dass durch Condensation des Acetons von den drei Trimethylbenzolen nicht nur das symmetrische, sondern auch das benachbarte, dagegen nicht das asymmetrische Isomere entsteht, ist mit Rücksicht auf die Deutung der ältesten und einfachsten Benzolsynthesen nicht ohne Interesse.

Die Condensation des Acetons als solchen lässt sich bekanntlich nur auf eine einzige Art formuliren, wobei als einziges Product symmetrisches Trimethylbenzol hervorgeht.

Die Bildung einer anderen Trimethylbenzols lässt sich überhaupt nicht vom Aceton ausgehend formuliren. Hierdurch wird also zunächst die vielfach verbreitete Fittig'sche Annahme²⁾ bestätigt, dass sich nicht das Aceton als solches condensirt, sondern dass wohl das aus ihm durch Wasseraustritt hervorgegangene Allylen sich spontan polymerisirt — um so mehr, als unter dieser Voraussetzung die Bildung der zwei Trimethylbenzole unter einer ganz bestimmten Annahme erklärt und formulirt werden kann.

¹⁾ Am. Chem. 290, 123.

²⁾ Diese Berichte 8, 18.