

540. A. Lucas: Ueber das Mesitylen aus Aceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Das Mesitylen aus Aceton liefert bei der Bebandlung mit Acetylchlorid und bei der Oxydation des so erhaltenen Mesitylmethylketons nicht nur die Carbonsäure des Mesitylens, sondern nach den Versuchen von Sohn¹⁾ im Heidelberger Laboratorium auch die vom Hemimellithol ableitbare Prehnitylsäure. Nach meinen Beobachtungen²⁾, die etwa gleichzeitig mit jenen Versuchen publicirt wurden, konnte ausser Prehnitylsäure sogar noch α -Isodurylsäure, also die beiden aus dem benachbarten Trimethylbenzol ableitbaren Carbonsäuren³⁾ nachgewiesen werden.

Hieraus wurde von A. Hantzsch und mir geschlossen, dass das Mesitylen aus Aceton nicht einheitlich sei, sondern Hemimellithol enthalte, während V. Meyer auf Grund seiner ausgedehnten Versuche und Erfahrungen über das Verhalten von Alkylbenzolen bei der Bebandlung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid es für wahrscheinlicher hielt, dass das Ausgangsmaterial, also das Mesitylen, einheitlich sei, und dass die Hemimellitholderivate erst in Folge der Verschiebung von Methylgruppen während dieser Synthese secundär gebildet würden.

Zur Entscheidung dieser Frage sind in beiden Instituten und in gegenseitigem Einvernehmen die einschlägigen Versuche weiter fortgeführt worden.

Ich berichte über die meinigen in Folge einer hierauf bezüglichen Publication⁴⁾ des Hrn. Geh.-Rath V. Meyer, welche derselbe Hrn. Prof. Hantzsch vorher freundlichst zur Einsicht zugesendet hatte.

Auch ich unterzog das synthetische Mesitylen und dessen über 165° siedende Anteile, welche ich der chemischen Fabrik von Dr. König & Cie. verdanke, einer sorgfältigen Untersuchung und Prüfung auf die eventuelle Anwesenheit von Hemimellithol.

Zunächst war jedoch zu constatiren, ob sich reines Mesitylen etwa durch die Einwirkung der Schwefelsäure partiell intramolekular verändert.

Käufliches Mesitylen wurde nach Jacobsen⁵⁾ in die Sulfosäure verwandelt und durch Ausschütteln der wässrigen Lösung der Sulfosäure mit Aether alle nicht sulfurirbaren Verunreinigungen des Mesitylens entfernt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 846.

²⁾ Diese Berichte 29, 953.

³⁾ Jacobsen, diese Berichte 15, 1855 und 19, 1214.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2831.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 146, 95.

Aus der in prächtigen Krystallen erhältlichen Sulfosäure wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der Kohlenwasserstoff regenerirt.

Dieses reine Mesitylen besitzt im Gegensatze zu dem an Cajetöpf erinnernden Geruch der Handelswaare einen äusserst schwachen und milden, entfernt lauchartigen Geruch, siedet vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 163° (Bar. 747) und hat ein specifisches Gewicht von 0.864 bei 20°. Ein Theil dieses ganz reinen Mesitylens wurde nun noch einmal in die Sulfosäure übergeführt. Dieses Mal erfolgte die Sulfurirung glatt durch die ganze Masse, ohne dass unangegriffene Theile in den Aether gingen. Das fast ohne Verlust wieder gewonnene Mesitylen ging wieder vollständig und scharf bei 163° über. Es war somit constatirt, dass die Methylgruppen des Mesitylens selbst durch anhydridhaltige Schwefelsäure auch nicht einmal spurenweise verschoben werden.

Hierdurch war es auch erwiesen, dass, wenn Hemimellithol im Rohmesitylen vorhanden wäre, dieses nicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton aus dem primär gebildeten Mesitylen durch secundäre Umlagerung hätte entstanden sein können.

Dieses ganz reine Mesitylen wurde nunmehr acetyliert, während zu den früheren Versuchen ein Präparat vom Sdp. 160—170° gedient hatte.

Während dort die Präexistenz von Hemimellithol vermutet werden konnte, war derselbe hier ausgeschlossen; es musste sich also entscheiden lassen, ob die Vermuthung V. Meyer's sich bestätigte.

In der That lieferte nun dieses Mesitylen bei der Acetylierung und nachherigen Oxydation des erhaltenen Ketons ausser der symmetrischen Trimethylbenzoësäure einen kleinen Anteil einer esterifizirbaren Säure, welche sich nach der Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge als die vicinale Trimethylbenzoësäure (Prehnitylsäure) vom Schmp. 168° erwies.

Auffallend war nur, dass deren Menge hier, wo ich vom reinen Mesitylen ausging, ausserordentlich gering war, namentlich im Vergleiche mit den bis zu 10 pCt. betragenden Mengen, welche ich bei den früheren Versuchen aus selbst dargestellten aber nicht durch das Sulfurungsverfahren gereinigten Mesitylen vom Sdp. 160—170° erhalten hatte. Indessen ist damit sicher nachgewiesen, dass auch absolut reines Mesitylen durch Aluminiumchlorid und Acetylchlorid nicht nur in Mesitylmethylketon, sondern auch partiell in Ketone des Hemimellithols übergeführt wird.

Trotzdem konnte natürlich in den höher siedenden Nachläufen des Rohmesitylens noch das 12° höher siedende Hemimellithol enthalten sein.

Beim Fractioniren dieser Parthien ergab sich jedoch kein annähernd constant siedendes Product, wohl aber die Anwesenheit ungesättigter Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten.

In der Meinung, dass dieselben im Wesentlichen aus Phoron oder verwandten Ketonen beständen, wurde versucht, dieselben durch Oximirung in alkoholisch-alkalischer Lösung abzuscheiden, indess ohne Erfolg. Wohl aber reagirten die Nachläufe energisch auf Brom.

Sie wurden deshalb, nachdem die relative Indifferenz des reinen Mesitylens unter gleichen Bedingungen constatirt worden war, in Schwefelkohlenstoffverdünnung (1:4) mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff (1:20) so lange bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln versetzt, bis das Brom nicht mehr augenblicklich absorbirt wurde, sondern durch Jodkaliumstärke deutlich nachgewiesen werden konnte.

Hierdurch waren in der That die höher siedenden Producte fast vollkommen entfernt worden; denn bei der nachfolgenden Fraktionirung des mehrmals mit Wasser gewaschenen Reactionsproducts siedete die Hauptmenge bei 163—165°. Von 60 g ursprünglichen Mesitylennachlaufes gingen nämlich nach der Bromirung 30 g zwischen 163—165° und 10 g von 165—177° bei zuletzt rasch steigendem Thermometer über. Der Rest verblieb als braune syrupartige Masse unter beginnender Zersetzung im Kölbchen zurück.

Die zwischen 165—177° übergegangenen Theile wurden nun sulfurirt. Hierbei wurde alles bis auf einen kleinen Anteil in Mesitylensulfosäure verwandelt. Der nicht sulfurirte Theil wurde wieder durch Ausschütteln der wässrigen Säurelösung mit Aether entfernt, und hinterblieb wie bei allen früheren Sulfurirungen des unreinen Mesitylens als ein dickflüssiges Oel, das intensiv nach Cajeputöl roch, also kein Hemimellithol sein konnte. Seine Menge betrug annähernd 1 g; es stellt wohl die kleinen Mengen der der Bromirung entgangenen ungesättigten Verbindungen dar.

Danach glaube ich Folgendes festgestellt zu haben:

Aus Aceton entsteht bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach Fittig's Angaben als einziger Benzolkohlenwasserstoff Mesitylen. Die höher siedenden Parthien bestehen nur aus ungesättigten Verbindungen und enthalten entgegen unserer früheren Annahme kein Hemimellithol.

Hemimellitholderivate entstehen also gemäss der Vermuthung von V. Meyer nur indirect aus Mesitylen durch Umlagerung bei der Aluminiumchloridsynthese, aber nicht bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Die Menge der entstehenden Hemimellitholderivate mag vielleicht von den bei der Acetylirung obwaltenden Umständen (Intensität der Reaction) beeinflusst werden.

Ich bin damit beschäftigt zu untersuchen, ob bei Condensation acetylenartiger Verbindungen von der Formel R.C:CH zu Benzol-derivaten neben den bisher ausschliesslich nachgewiesenen symmetrischen Derivaten auch vicinale Trisubstitutionsprodukte des Benzols entstehen, wie das nach der von A. Hantzsch befürworteten Condensation durch centrale Ineinanderlagerung der acetylenartigen Moleküle möglich wäre.

541. Fritz Mende: Die Spaltung der Pipcolinsäure in ihre beiden optischen Componenten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. December; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Pipcolinsäure zu spalten.

I. Darstellung der Pipcolinsäure.

a) Oxydation des α -Picolins.

Die Fraction 127—132° des von Erkner bezogenen α -Picolins (letzteres wurde nicht durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt)—wurde nach der Angabe von Weidel¹⁾ der Oxydation mittels Kaliumpermanganat unterworfen. Während aber Weidel das picolinsaure Kali in das in Wasser nicht eben leicht lösliche Kupfersalz verwandelt, welches 2—3 Mal umkristallisiert werden muss, und aus diesem die Säure durch Schwefelwasserstoff abscheidet, wird das Kaliumsalz gleich mit titrirter Schwefelsäure zerlegt, das Gemisch zur vollständigen Trockne eingedampft, und aus demselben die Picolinsäure mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach zweimaliger Umkristallisation ergab sie den gewünschten Schmelzpunkt 134.5—136°.

b) Reduction der Picolinsäure²⁾.

Je 6 g Picolinsäure werden in 120 g absoluten Aethylalkohols gelöst. Die siedende Lösung lässt man durch den Tropftrichter auf 23 g metallischen Natriums fliessen und giesst immer wieder siedenden Alkohol nach. Die allzu heftige Reaction, welche im Durchschnitt etwa 8—10 Minuten dauert, mildert man durch Kühlung des Reductionskolbens mit der Spritzflasche. Der erkaltete Kolbeninhalt wird salzsauer gemacht, zur Trockne eingedampft, und das Pipcolinsäurechlorhydrat von Kochsalz durch absoluten Alkohol getrennt. Die demselben anhaftenden Schmieren entfernt man durch Kochen mit

¹⁾ Diese Berichte 12, 1992.

²⁾ Diese Berichte 24, 641.