

805. Hans Reckleben und Johannes Scheiber:
Über eine einfache Darstellung des Hexamethyl-benzols.

[Mitteilung aus dem Labor. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 9. Juli 1913.)

Leitet man ein äquimolekulares Dampfgemisch von Methylalkohol und Aceton über erhitztes Aluminiumoxyd, so resultiert Hexamethyl-benzol in reichlicher Menge. Da dieser Kohlenwasserstoff bislang nur schwieriger zugänglich ist¹⁾, so sind einige Versuche angestellt, um die für präparative Ausnutzung der Methode geeigneten Bedingungen zu ermitteln. Der Prozeß verläuft wahrscheinlich so, daß sich zunächst Mesitylen bildet, das dann im Entstehungszustand mit Methylalkohol unter dem Einfluß des Katalysators weiter reagiert. Es ist wenigstens möglich, aromatische Kohlenwasserstoffe mittels Methylalkohol bei Anwesenheit von Aluminiumoxyd zu methylieren. Allerdings sind, selbst bei Benutzung von Mesitylen, die in solchen Fällen erhältlichen Mengen an Hexamethyl-Derivat nur geringe, so daß zu dessen Darstellung die Anwendung des Aceton-Methylalkohol-Gemisches vorzuziehen ist.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Hexamethyl-benzols kann bemerkt werden, daß es sich im Gegensatz zu den Angaben v. Korczynskis²⁾ und in Übereinstimmung mit früheren³⁾ Befunden leicht bromieren läßt. Ob das dabei entstehende Produkt aber wirklich Hexabrom-hexamethyl-benzol darstellt, ist nicht sicher. So hat A. W. Hofmann bei der Bromierung im Rohr bei 100° eine bei 227° schmelzende Substanz erhalten, während Friedel und Crafts unter ähnlichen Bedingungen eine bei 255° schmelzende Verbindung gewannen. Ebenso hoch schmelzende Produkte liefert aber auch die Bromierung im Sonnenlicht oder bei Anwesenheit von Brom-Überträgern. Beim Umkristallisieren aus Äthylenbromid stieg der Schmelzpunkt allmählich an und erreichte schließlich 274°. Dabei gaben die Gemische einzelner Krystallisationen keine Schmelzdepressionen. Der Bromgehalt der erhaltenen Produkte lag zunächst unter dem für das Hexabromid berechneten Werte (75.47 %); mit dem Ansteigen des Schmelzpunktes stieg aber auch der Bromgehalt und erreichte schließlich Werte über 75.5 %, ein Zeichen für das Vorliegen noch bromreicherer Beimengungen. Dabei muß angenommen werden, daß

¹⁾ Vergl. Beilstein, II, 37; ferner B. 35, 869 [1902].

²⁾ B. 35, 872 [1902].

³⁾ A. W. Hofmann, B. 13, 1729 [1880]; Friedel und Crafts, A. ch. [6]. 1, 468 [1884].

sämtliches Brom in den Methylgruppen sitzt, denn bei der Behandlung der Bromide mit essigsaurem Kalium wurden völlig bromfreie Acetate erhalten. Das Verhalten dieser beim Krystallisieren war ebenfalls eine Bestätigung der Mischnatur der Bromide, indem auch hier alle Versuche zur Gewinnung einheitlicher Produkte fehlschlugen.

Experimentelles (mit K. Schnabel).

Darstellung des Hexamethyl-benzols.

Ein mit käuflichem Aluminiumoxyd beschicktes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird in einem etwa 30 cm langen Gas- oder elektrischen Ofen auf ca. 400° erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einer gekühlten Vorlage verbunden, am anderen Ende befindet sich ein Kolben mit Ansatzrohr (Fraktionskolben) und Tropftrichter. Der Kolben wird durch ein lebhaft siedendes Wasserbad geheizt. Im Tropftrichter befindet sich ein Gemisch molekularer Mengen Aceton und Methylalkohol. Sobald das Rohr die angegebene Temperatur erreicht hat, läßt man das Aceton-Methylalkohol-Gemisch langsam in den geheizten Kolben tropfen, was sofortiges Verdampfen des Gemisches zur Folge hat. Der Zufluß ist so zu regulieren, daß der Kolben stets leer erscheint. Die Dämpfe streichen über das erhitze Aluminiumoxyd und werden dann in der Vorlage kondensiert. Das Kondensat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wäßrigen und einer braunen öligen. Außerdem scheiden sich im Ansatzrohr der Vorlage und im Destillat reichliche Mengen einer krystallisierten Substanz ab, die eben das Hexamethyl-benzol repräsentiert.

Die Gewinnung der Krystalle ist sehr einfach, da man sie nur aus dem kälter gebliebenen Teile des Rohres und aus dem Verbindungsstück zur Vorlage herauszunehmen braucht. Eine weitere Menge gewinnt man durch Befreiung der Destillate von niedriger siedenden Anteilen und Ausfrieren des Rückstandes. Durch ein- bis zweimaliges Umlösen aus siedendem Alkohol erhält man ein chemisch reines Produkt vom scharfen Schmp. 164°.

0.1344 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.1341 g H₂O. — 0.2149 g Sbst.: 0.6984 g CO₂, 0.2150 g H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 88.68, 88.63, » 11.09, 11.14.

Das Molekulargewicht wurde in siedendem Benzol zu 157 und 157, in gefrierendem Äthylenbromid zu 160 und 163 gefunden; ber. 162.

Die Ausbeute beträgt bei Innehaltung der skizzierten Arbeitsweise etwa 10 %. Da man aber aus dem Kondensat große Mengen Aceton und Methylalkohol wieder gewinnen und ohne weiteres nochmals über das erhitze Aluminiumoxyd treiben kann, so ist eine Steigerung der Ausbeute auf 20 % und mehr möglich. Allerdings darf das benutzte Aluminiumoxyd nicht zu alt sein, da es nach mehrmaliger Benutzung erheblich an Wirksamkeit einbüßt.

Man kann es durch Ausglühen regenerieren, muß dann aber, um die frühere Wirksamkeit wieder zu erlangen, etwas Wasser zufügen.

Versuche, das Aluminiumoxyd durch Chromoxyd, Eisenoxyd, Calciumoxyd, Kaolin usw. zu ersetzen, schlugen fast völlig fehl. Mit diesen Stoffen wurden nur minimale Mengen Hexamethyl-benzol erhalten. Die Temperatur ist auf etwa 400° zu halten. Darunter verläuft der Prozeß zu langsam, darüber hinaus findet zu weitgehende Zersetzung statt, welche den Katalysator schnell unwirksam macht.

Bezüglich des ölichen Kondensats sei bemerkt, daß es ein kompliziertes Gemisch repräsentiert. Auf genauere Untersuchung ist vorläufig verzichtet worden.

Die einleitend angedeuteten Methylierungsversuche aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol und Mesitylen) sind in analoger Weise ausgeführt; nur wurde natürlich die Verdampfung dieser Stoffe bei entsprechend höherer Temperatur vorgenommen.

Bromierung des Hexamethyl-benzols.

Da Übergießen von Hexamethyl-benzol mit überschüssigem Brom fast explosive Wirkung hervorbrachte, wurde das Brom allmählich zu dem Kohlenwasserstoff zutropfen gelassen. Es entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff; mit dem Bromzusatz wurde so lange fortgefahrene, als noch Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar war. Alsdann wurde mit Alkohol verrieben, abfiltriert und gewaschen. Das Umkristallisieren erfolgte aus heißem Äthylenbromid. Das Bromderivat war weiß und krystallisierte sehr gut. Der direkt beobachtete Schmelzpunkt betrug etwa 220°. Beim Umkristallisieren stieg er ständig an. Der Bromgehalt (nach Carius bestimmt) ergab sich für Produkte vom

Schmp. 231° zu 64.5 %, Schmp. 247° zu 75.5 %, Schmp. 269° zu 79.9 %.

Gemische dieser Substanzen zeigten mittlere Schmelzpunkte. Anwendung von Bromüberträgern (Phosphor, Aluminiumbromid, Bromschwefel) änderten die Resultate nicht. Einwirkung von essigsaurem Kalium in Eisessiglösung nahm aus den Bromprodukten alles Brom heraus. Beim Eingießen in Wasser fiel ein weißes, bromfreies Produkt aus, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren ließ. Der Schmelzpunkt stieg dabei langsam von 76—80°, ohne konstant zu werden. Gemische zeigten wieder mittlere Schmelzpunkte; die ausgeführten Elementaranalysen deuteten auf Gemische.