Werk

Label: Rezension

Ort: Braunschweig

Jahr: 1897

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0012|LOG_0603

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

V. Meyer und **W. Molz**: Ueber das Mesitylen aus Aceton. (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 1896. XXIX. Jahrg., S. 2831.)

A. Lucas: Ueber das Mesitylen aus Aceton. (Ebd. S. 2884.)

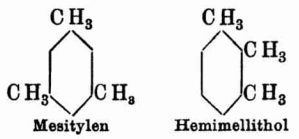
V. Meyer und **W. Molz**: Ueber angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe. (Ebd. 1897, XXX. Jahrg., S. 1270.)

Die symmetrische Trimethylbenzoesäure oder Mesitylensäure, deren Nichtesterificirbarkeit Herrn V. Meyer zur Auffindung des Gesetzes über die Esterbildung aromatischer Säuren führte (vgl. Rdsch. XI, 2), wird aus Mesitylen (1, 3, 5-Trimethybenzol) auf einem Umwege erhalten. Der Kohlenwasserstoff wird zuerst im Sinne der Friedel-Craftsschen Reaction mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium behandelt, wobei zunächst unter Austritt einer Molekel Salzsäure ein Methylmesitylenketon entsteht gemäss der Gleichung $C_6H_3(CH_3)_3 + ClCOCH_3 = C_6H_2(CH_3)_3 . CO . CH_3$. Oxydirt man dieses mit Permanganat in alkalischer Lösung, so entsteht unter Uebergang der aus dem Acetylchlorid stammenden Methylgruppe in Carboxyl die Mesitylglyoxylsäure, $C_6H_2(CH_3)_3 . CO . COOH$, welche analog der Phenylglyoxylsäure beim trockenen Destilliren zum theil in Kohlenoxyd und Trimethylbenzoesäure zerlegt wird: $C_6H_2(CH_3)_3CO . COOH = C_6H_2(CH_3)_3 . COOH + CO$. Letztere Säure enthält nun nach fast gleichzeitigen Beobachtungen von Herrn Lucas und Herrn Sohn noch als Beimengung eine zweite Säure, welche nach ihrem Schmelzpunkt und ihrer glatten Esterificirung als Prehnitylsäure, d. h. als die Carbonsäure eines anderen, dem Mesitylen isomeren Trimethylbenzols, des Hemimellithols (1, 2, 3-Trimethylbenzols), angesprochen wurde.

Diese Beobachtung führte Herrn Hantzsch zu dem Schlusse, dass das Mesitylen, welches synthetisch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aceton dargestellt wird, geringe Mengen von Hemimellithol enthalte, dessen Entstehung aus Aceton er theoretisch zu erklären suchte. Dem gegenüber vertrat Herr V. Meyer die Ansicht, dass das Mesitylen an sich einheitlich sei und erst bei der Einführung der Carboxylgruppen zum theil in Hemimellithol umgewandelt werde. Die Prüfung der Frage durch die Herren V. Meyer und W. Molz einerseits und durch Herrn Lucas im Laboratorium des Herrn Hantzsch andererseits hat die Einheitlichkeit des Mesitylens in der That bestätigt.

Bei der Behandlung von Aceton mit Schwefelsäure nach Fittig entsteht nur ein einziger Benzolkohlenwasserstoff, das s-Trimethylbenzol oder Mesitylen.

Der von Herrn V. Meyer eingeschlagene Weg betraf das Verhalten des synthetischen Mesitylens zu Acetylchlorid in Gegenwart von Chloraluminium. Behandelt man Benzol und seine Homologen mit diesen Reagentien, so können ein oder zwei Acetylgruppen aufgenommen werden, wodurch Mono- oder Diketone (z. B. $C_6H_5 . COCH_3$ aus Benzol) entstehen. Dabei hat sich nun als Gesetzmässigkeit ergeben, dass bloss diejenigen Homologen des Benzols, bei denen die Acetylgruppe zwischen zwei Methylradicale eintreten kann, im stande sind, ein Diacetylderivat zu liefern, während alle anderen nur Monoacetylkörper ergeben (Rdsch. XI, 478). Wendet man dieses auf Mesitylen und Hemimellithol an, so wird ersteres in ein Diketon, letzteres aber nur in Monoketon



Mesitylen Hemimellithol

überzuführen sein. Da nun das synthetische Mesitylen auch in seinen höher siedenden Antheilen, welche das Hemimellithol enthalten müssten, nur das Diacetylderivat des Mesitylens liefert, so ist dasselbe als ein einheitliches Trimethylbenzol anzusehen.

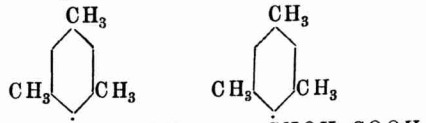
Herr Lucas hat zuerst die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Mesitylen studirt. Er hat dasselbe chemisch rein durch Verwandlung in die Sulfosäure und Kochen derselben mit Salzsäure hergestellt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff hat im Gegensatz zu dem an Cajeputöl erinnernden Geruch der Handelswaare einen äusserst schwachen, entfernt lauchartigen Geruch und geht vollständig bei 163° über. Unterwirft man ihn nochmals demselben Verfahren, so gewinnt man ihn fast ohne Verlust wieder zurück. Es ist dies ein Beweis, dass das Mesitylen selbst durch anhydridhaltige Schwefelsäure keine Umlagerung erfährt. Das etwa in dem synthetischen Product vorhandene Hemimellithol könnte also nicht auf diesem Wege aus dem primär gebildeten Mesitylen entstanden sein.

Der bei der Destillation des Handelsmesitylens bleibende Nachlauf, welcher das Hemimellithol enthalten müsste, ergab bei der Untersuchung neben Mesitylen nur ungesättigte Verbindungen, welche sehr energisch Brom aufnehmen und auf diese Weise sich fast vollständig entfernen lassen, aber keine Spur von Hemimellithol. Damit war der Beweis geliefert, dass bei der Synthese des Mesitylens aus Aceton nur dieses allein entsteht und Hemimellithol nicht gebildet wird.

Als nun Herr Lucas das oben erwähnte, vollkommen reine Mesitylen acetylirte und in der oben besprochenen Weise in Mesitylensäure überführte, erhielt er wiederum neben dieser geringe Mengen von „Prehnitylsäure", so dass also die Umlagerung erst während der Synthese der Säure und zwar nach seiner Ansicht bei der Acetylirung des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von Chloraluminium einträte. Das zuerst gebildete Acetomesitylen müsste demnach ein Gemenge zweier Isomeren sein.

Die neuerliche Prüfung dieser Frage durch die Herren V. Meyer und Molz ergab, dass chemisch reines Mesitylen in dem Falle ein vollkommen einheitliches Acetomesitylen gab, welches sich bei weiterer Behandlung mit Acetylchlorid und Chloraluminium vollständig und ohne Rückstand in Diacetomesitylen überführen liess. Ein Isomeres war also beim Acetyliren des Mesitylens nicht entstanden.

Die Bildung der zweiten, von der Mesitylencarbonsäure verschiedenen Säure musste demnach erst in einem späteren Stadium gesucht werden. Als zu dem Zwecke die Oxydation des Acetomesitylens mittels Permanganat in alkalischer Lösung einer genauen Prüfung unterzogen wurde, stellte es sich heraus, dass dabei immer neben der oben genannten Mesitylglyoxylsäure eine zweite bisher übersehene Säure, die symmetrische Trimethylmandelsäure oder Mesitylglycolsäure, in geringer und wechselnder Menge entsteht. Letztere kommt dadurch zu stande, dass die Ketongruppe der Mesitylglyoxylsäure in der alkalischen Lösung in die secundäre Alkoholgruppe übergeht:



Mesitylglyoxylsäure Mesitylglycolsäure.

Sie lassen sich durch fractionirte Krystallisation, besser durch Schwefelkohlenstoff oder Bisulfitlösung, welche nur die Ketonsäure lösen, trennen.

Beide Säuren wurden für sich der trockenen Destillation unterworfen. Dabei wurde aus der Mesitylglyoxylsäure fast ausschliesslich Mesitylencarbonsäure erhalten, welche, wie oben erwähnt, die Eigenschaft hat, mit Holzgeist und Salzsäure keinen Ester zu liefern. Die Trimethylmandelsäure hingegen ergab neben nur wenig Mesitylencarbonsäure hauptsächlich Mesitylessigsäure nach der Gleichung