

318. W. Ipatiew und A. D. Petrow: Über die katalytische Kondensation von Aceton bei hohen Temperaturen und Drucken.
(I. Mitteilung).

(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

W. Ipatiew¹⁾ hat mitgeteilt, daß das Aceton beim Erhitzen in einem eisernen Rohr vorwiegend in Kohlendioxyd und Grenz-Kohlenwasserstoffe zerfällt; daneben entstehen aber in geringer Menge auch flüssige Produkte von ungesättigtem Charakter. Bei der Hydrierung von Aceton in Gegenwart von CuO und Zn wurden von W. Ipatiew und G. Balatschinski²⁾ als Nebenprodukt der Reaktion auch Kondensationsprodukte des Acetons von ungesättigtem Charakter erhalten, und zwar mit Zinkstaub in bedeutend größerer Menge als mit Kupferoxyd.

Senderens³⁾ erhielt, als er Aceton bei 350° über Al₂O₃ leitete, außer dem gasförmigen Gemisch von CO₂, CO und C₂H₄, noch eine unterhalb 200° siedende Flüssigkeit, die, wie er nachwies, Mesityloxyd und Phoron enthielt.

Bekanntlich sind diese beiden letztgenannten Produkte der Acetonkondensation nicht die einzigen; bei Anwendung verschiedener kondensierender Agenzien wurden außerdem *i*-Phoron, Xyliton u. a. erhalten⁴⁾. Des weiteren bildet sich aus Aceton durch Einwirkung von Schwefelsäure auch Mesitylen, und zwar, worauf einige Tatsachen schließen lassen, nur aus Roh-Aceton⁵⁾.

Reckleben und Scheiber⁶⁾, welche zur Darstellung von Hexamethylbenzol Überleiten eines Gemisches von Aceton und Methylalkohol über Al₂O₃ bei 400° empfehlen, nehmen an, daß sich das Aceton zuerst zu Mesitylen kondensiert; sie stützen aber diese Annahme nicht durch experimentelle Befunde und lassen die Frage ununtersucht, ob unter den gegebenen Bedingungen die Kondensation des Acetons zu Mesitylen überhaupt möglich ist. Nach den Beobachtungen von Greene⁷⁾ wird beim Erwärmen von Aceton mit ZnCl₂ neben verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wohl Hexamethylbenzol, aber kein Mesitylen erhalten; desgleichen beobachtete auch Senderens⁸⁾ beim Überleiten von Aceton über Al₂O₃ kein Mesitylen.

Um den Einfluß von hohen Temperaturen und Drucken auf die Art der Kondensation des reinen Acetons aufzuklären, haben wir im Hochdruck-Apparat von W. Ipatiew eine Reihe von Versuchen angestellt, die weiter unten im experimentellen Teil der Arbeit genau beschrieben sind. Als Katalysatoren benutzten wir Al₂O₃, ZnCl₂ u. a. Die Versuchs-Temperaturen schwankten zwischen 300° und 500°. Der maximale Druck betrug 200 Atm.

Die Ergebnisse sind:

1. Als Hauptprodukt der Kondensation entsteht Mesitylen, und zwar mit bedeutend höherer Ausbeute als bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton.

¹⁾ B. **37**, 2979 [1904]. ²⁾ Ж. **43**, 1760 [1911]. ³⁾ Bl. [4] **3**, 824.

⁴⁾ Städler, A. **111**, 279; Kachler, A. **164**, 78; Pinner, B. **15**, 588 [1882].

⁵⁾ Bielefeldt, Inaug.-Dissertat., Göttingen 1880.

⁶⁾ B. **46**, 2363 [1913]. ⁷⁾ Bl. [2] **32**, 422. ⁸⁾ loc. cit.

2. In bedeutender Menge entstehen auch andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen und der Terpen-Reihe von verschiedenem Molekulargewicht und der Zusammensetzung: C = 88.36–88.60%, H = 11.67–11.51%.

3. Mesityloxyd bildet sich nur wenig, während es, wenn unter den gewöhnlichen Bedingungen durch Einwirkung von HCl und anderen Agenzien kondensiert wird, als Hauptprodukt auftritt.

4. Festes Phoron ist nicht vorhanden (möglich ist dagegen das Vorhandensein geringer Mengen *i*-Phoron).

5. Hexamethyl-benzol ist nicht vorhanden.

Bei hohen Temperaturen und Drucken, sowie bei dauerndem Kontakt des Acetons und seiner Kondensationsprodukte mit den Katalysatoren bietet der Reaktions-Verlauf mithin ein ganz anderes Bild dar: Es handelt sich in diesem Falle nämlich um eine sehr weitgehende Kondensation (Dehydratation), die in überwiegender Menge zur Bildung von Kohlenwasserstoff-Gemischen führt. Es fragte sich nun: Entstehen diese Kohlenwasserstoffe analog dem Mesitylen durch direkte Kondensation der Aceton-Moleküle oder findet hier unter dem Einfluß der Tonerde eine Polymerisation von primär aus Aceton entstehenden Verbindungen der Äthylen-Reihe zu Polymethylen- und anderen Kohlenwasserstoffen statt? Um diese und andere Fragen (Struktur der entstehenden Kohlenwasserstoffe, Mechanismus der hier verlaufenden Reaktionen usw.) zu beantworten, ist Wiederholung der Versuche in größerem Maßstabe erforderlich.

Beschreibung der Versuche.

Für unsere Versuche benutzten wir das wasser-freie Aceton von Kahlbaum, das mittels eines Dephlegmators über KMnO_4 destilliert wurde (Sdp. 56.5°). Als Katalysatoren verwendeten wir hauptsächlich Al_2O_3 und ZnCl_2 und nur bei wenigen Versuchen Zinkstaub und CaO ; sie

Tabelle.

Nr. des Versuchs	Katalysator	Temp. des Versuchs	Dauer des Versuchs in Stdn.	Druck in Atm.	Menge des Kondensationsproduktes in cem pro 100 cem Aceton	Ausbeute ^{o)} an Kondensationsprodukt in Vol.-Proz. des verbrauchten Acetons
1	Al_2O_3	500	2	160	12.5	25
6	„	390	15	80	12	30
7	„	480	4	200	17	24
8	„	360	24	112	19	47
9	„	330	54	90	15	40
20	CaO	450	2	150	11	21
13	Zn-Staub	480	2	160	17	42
14	„	300	14	90	10	37
15	ZnCl_2	460	2	190	35	39
16	„	340	16	135	41	43
17	„	300	2	90	25	60
18	„	300	4	80	30	50
21	„	400	6	150	40	50
22	„	320	18	120	40	45

^{o)} Bei hohen Temperaturen wird ein Teil des Acetons zur Harz- und Gasbildung verbraucht.

wurden meist in Mengen von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ des zur Reaktion herangezogenen Acetons zugesetzt. Die Dauer des Erhitzens variierten wir zwischen 2 und 54 Stdn., die Temperatur zwischen 300° und 500°. Nach dem Versuch wurde das überschüssige Aceton auf einem Wasserbade abdestilliert, dann das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Na_2SO_4 getrocknet.

Die Ergebnisse einiger typischer Versuche sind in der Tabelle auf S. 2036 zusammengestellt.

Eine vorläufige Destillation der mit Al_2O_3 und der mit ZnCl_2 erhaltenen Kondensationsprodukte wies auf ihre wahrscheinliche Identität hin: Gleich große Fraktionen mit gleichen Siede-Temperaturen, gleicher Geruch, Übergang des Destillats aus einem farblosen in ein gelblich grünes Öl bei 170—180° und gleiches spez. Gewicht. Deshalb wurden beide Kondensationsprodukte zur weiteren Untersuchung vereinigt.

345 g dieses vereinigten Produktes zeigten beim Fraktionieren am Dephlegmator ein ununterbrochenes Steigen der Temperatur; sie wurden in folgende Fraktionen geteilt:

I. 120—150° 90 g;	IV. 210—310° 95 g;
II. 150—170° 62 g;	V. Rest 25 g.
III. 170—210° 72 g;	

Zum Zwecke der Untersuchung, ob das Kondensationsprodukt die gewöhnlichen Produkte (Mesityloxyd, Phoron usw.) enthielt, wurden obige Anteile einer Reihe von weiteren Destillationen unterworfen, wobei folgende Fraktionen abgetrennt wurden:

1. 128—131°; 2. 163—167°; 3. 188—195°; 4. 205—210°; 5. 248—253°; 6. 300—310°.

Die zweite, ihrer Siede-Temperatur nach dem Mesitylen entsprechende Fraktion wurde über metallisches Natrium destilliert. Die Molekulargewichte aller Fraktionen wurden mittels der Erniedrigung der Erstarrungs-Temperatur des Benzols bestimmt. Der Brechungskoeffizient wurde mit dem Abbe'schen Refraktometer bestimmt.

1. Sdp. 128—131°: $d_{25}^{25} = 0.828$; $M = 102$; $n_D^{24} = 1.4351$; $C 76.26, 76.4, H 11.21, 11.03$.

Mesityloxyd: Sdp. 128.4°: $d_{25}^{25} = 0.854$; $M = 98$; $n_D^{20} = 1.4439$; $C 73.4, H 10.1$.

2. Sdp. 163—167°: $d_{25}^{25} = 0.857$; $M = 120.1$; $n_D^{23.5} = 1.4850$; $C 90.1, 89.86, H 10.4, 10.7$.

Mesitylen: Sdp. 163°: $d_{25}^{25} = 0.862$; $M = 120.1$; $n_D^{20} = 1.4911$; $C 89.92, H 10.08$.

3. Sdp. 188—195°: $d_{25}^{25} = 0.871$; $M = 136.1$; $n_D^{22.5} = 1.4774$; $C 84.66, 84.65, H 10.83$.

11.25.

Phoron: Sdp. 195°: $d_4^{29} = 0.877$; $M = 138.1$; $n_D^{20} = 1.4949$; $C 78.26, H 10.14$. —

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$: Sdp. 193—195°: $M = 134$; $C 89.5, H 10.5$.

4. Sdp. 205—210°: $d_{25}^{25} = 0.896$; $M = 148.2$; $n_D^{22.5} = 1.4860$; $C 82.64, 82.60, H 10.82, 10.95$.

i-Phoron: Sdp. 205—210°: $d = 0.925$; $M = 138.1$; $C 78.26, H 10.14$.

5. Sdp. 248—253°: $d_{25}^{25} = 0.922$; $M = 177.3$; $n_D^{22.5} = 1.5060$; $C 84.4, 83.8, H 10.67, 10.68$.

Xyliton: Sdp. 251—252°: $d_4^{10} = 0.936$; $M = 178$; $C 80.90, H 10.10$.

6. Sdp. 300—310°: $M = 218.6$; $n_D^{22} = 1.5280$; $C 88.28, 88.4, H 10.8, 10.7$.

Wie hieraus ersichtlich, stellt das Mesitylen zweifellos die Hauptfraktion dar. Zu seiner Identifizierung haben wir es außerdem nach Fittig¹⁰⁾ in das Dinitro-mesitylen vom Schmp. 86° übergeführt.

Die Fraktionen 1 und 3 sind anscheinend Gemische von Mesityloxyd mit flüssigem Phoron und Kohlenwasserstoffen (im Kälte-Gemisch erstarrt die 3. Fraktion nicht, folglich ist festes Phoron nicht vorhanden). Die Analysen-Werte, das Molekulargewicht und der Siedepunkt der 3. Fraktion

¹⁰⁾ A. 141, 133.

sprechen dafür, daß diese in beträchtlichem Umfange aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ besteht, der von Haltmeyer¹¹⁾ auch in den Rückständen von der Mesitylen-Darstellung durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Aceton nachgewiesen wurde.

Die Fraktionen 4 und 5 bestehen anscheinend aus *i*-Phoron und Xyliton, gleichfalls im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen. Der Versuch, das Oxim des *i*-Phorons aus der Fraktion 210—240° nach Kerp und Müller¹²⁾ darzustellen, scheidete allerdings (möglicherweise infolge Beimengung großer Mengen von Kohlenwasserstoffen).

Die 6. Fraktion endlich stellt einen fast reinen Kohlenwasserstoff dar. Es ist interessant, daß diese Fraktion in ihrer Siede-Temperatur dem unter gewöhnlichen Bedingungen entstehenden Dixyliton (Sdp. 310—320°) von Pinner¹³⁾ nahekommt.

Um nachzuweisen, daß unter unseren Versuchs-Bedingungen noch andere Kohlenwasserstoffe (außer Mesitylen) entstehen, und um ihre Menge zu bestimmen, destillierten wir die Zwischenfraktionen 140—160° und 260—300° über Natrium. (Die letzte Fraktion reagierte, wie auch zu erwarten war, nur noch sehr schwach mit dem Metall.) Die bei der Destillation erhaltenen, farblosen bzw. gelben Flüssigkeiten siedeten in den Grenzen 154—164° und 250—290°.

Fraktion 154—164°: 88.36% C, 11.67% H, $n_D^{25} = 1.4758$,

„ 250—290°: 88.60% C, 11.51% H, $n_D^{25} = 1.5157$.

Die Analysen-Werte (im Vergleich zum Kohlenstoff- nur geringer Wasserstoff-Gehalt) und die oben zusammengestellten spez. Gewichte der Fraktionen zeigen, daß eine Beimengung von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen in den niedrig siedenden Fraktionen des Kondensationsproduktes nur in geringem Ausmaße möglich ist, daß vielmehr unter unseren Versuchs-Bedingungen sich hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der aromatischen und der Terpen-Reihe bilden.

Auf die Gegenwart von Terpenen weisen folgende Reaktionen hin:

1. Die Fraktionen 154—164° und 250—290° werden durch Salpetersäure verharzt; 2. Ein Gemisch aus Eisessig und Schwefelsäure wird durch die Fraktion 154—164° rot, durch die Fraktion 250—290° rotbraun gefärbt.

Es ist interessant, daß sich beim Behandeln der Frakt. 250—290° mit Salpetersäure ein starker Moschus-Geruch verbreitete. Welcher Verbindung und aus welcher Reihe er seine Entstehung verdankt, ist noch nicht festgestellt. In der Literatur finden sich Angaben über die Bildung von künstlichem Moschus bei der Einwirkung von Salpetersäure sowohl auf Verbindungen aus der Terpen-Reihe, z. B. rektifiziertes Bernstein-Öl¹⁴⁾, als auch auf Verbindungen der aromatischen Reihe (Butyl-xylool u. a.)¹⁵⁾.

Die Gesamtmenge der unter unseren Versuchs-Bedingungen entstehenden Kohlenwasserstoffe erreicht, wie die Berechnung nach den Analysen-Befunden und die Destillation über Natrium zeigen, 70% der Gesamtmenge des Kondensationsproduktes.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leningrad, Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften, 2. Juni 1926.

¹¹⁾ Z. 1867, 689. ¹²⁾ A. 290, 140. ¹³⁾ loc. cit. ¹⁴⁾ Elsner, J. pr. [2] 26, 97.

¹⁵⁾ Battegay, Kappler, Bl. [4] 35, 989 [1924].