

Für die Analyse wurde die Substanz noch aus dem Ölbad (120°, 13 mm Druck) sublimiert.

4.912 mg Sbst.: 14.475 mg CO₂, 2.220 mg H₂O. — 2.982 mg Sbst.: 0.373 ccm N (19°, 751 mm, 50-proz. KOH).

C₁₃H₁₀N₂ (194). Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43. Gef. C 80.39, H 5.06, N 14.45.

Das Methyl-naphthopyrazin löst sich leicht in 20-proz. H₂SO₄ mit intensiv gelber Farbe; in konz. H₂SO₄ geht es mit grenadinroter Nuance über, die bei Verdünnen mit H₂O in gelb umschlägt.

Der Misch-Schmelzpunkt der Methyl-naphthopyrazine aus synthetischem und biochemisch entstandenem Methyl-glyoxal blieb unverändert.

473. W. Ipatiew, B. Dolgow und J. Wolnow: Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Mesitylen.

(Eingegangen am 17. September 1930.)

Die Kondensation von Aceton unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln und Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen ist bereits in einer Reihe von Arbeiten¹⁾ ausführlich beleuchtet worden. Freer und Lachman²⁾ sättigten das Aceton mit trockenem Chlorwasserstoff und beobachteten hierbei die Bildung niederer sauerstoffhaltiger Kondensationsprodukte, z. B. des Phorons und des Mesityloxyds. Kane¹⁾ erhielt beim Steigern der Temperatur Produkte tiefergehender Kondensation, darunter auch das Mesitylen. Küster und Stallberg³⁾, sowie später Noyes⁴⁾ arbeiteten für das Mesitylen ein Darstellungs-Verfahren aus, bei welchem sie Schwefelsäure auf Aceton einwirken ließen und eine 13.5—17.2-proz. Ausbeute erzielten.

In einer Reihe von Arbeiten ist von Ipatiew und Petrow die Kondensation des Acetons unter der Einwirkung von Aluminiumhydroxyd und Zinkchlorid bei hohen Temperaturen und Drucken ausführlich besprochen worden⁵⁾. Es konnte unter den beschriebenen Bedingungen die Bildung einer ganzen Reihe von Kondensationsprodukten, beginnend bei den niedersten und bei Verbindungen vom Sesquiterpen-Typus endend, beobachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit interessierte uns hauptsächlich der Mechanismus der Kondensations-Reaktion, die das Aceton in Mesitylen umwandelt. Veranlassung zu dieser Untersuchung gaben die von W. Ipatiew jun. bei seinen Versuchen über die Verdrängung der Metalle der 5. Gruppe aus ihren Chloriden (SbCl₃, BiCl₃) durch Wasserstoff in Aceton-Lösung unter Druck gemachten Beobachtungen. Bei diesen Versuchen wurde unter anderem eine tiefgehende Kondensation des Lösungsmittels, ohne Beziehung zu den verwendeten Salzen, beobachtet; hierzu sei als hochinteressant bemerkt, daß die Kondensation sogar bei Verdünnung der Lösungen mit Wasser stattfindet. Dieser letztere Umstand legt die Annahme nahe, daß die Reaktion

¹⁾ Kane, Ann. Physik 44, 475 [1838]; Descudé, Ann. Chim. Phys. [7] 29, 493 [1903]; Mannich, B. 41, 574 [1908]; Hoffman, Journ. Amer. chem. Soc. 31, 723 [1909]; Fittig, A. 110, 32 [1859]; Baeyer, A. 140, 297, 301 [1866]; Heintz, A. 187, 250 [1877].

²⁾ Amer. chem. Journ. 19, 887 [1897].

³⁾ A. 278, 210 [1893].

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 20, 807 [1898].

⁵⁾ B. 60, 1956 [1927].

des Mesitylen-Ringschlusses, sowie die Bildung der höheren Kondensationsprodukte nicht nur auf der wasser-entziehenden Wirkung des Chlorwasserstoffs beruht, sondern auch seiner katalytischen Wirkung zuzuschreiben ist.

Wenn wir dagegen unter sonst gleichen Bedingungen Schwefelsäure als kondensierendes Mittel anwandten, beobachteten wir eine äußerst tiefgehende Kondensation unter Bildung einer Reihe schwefel-haltiger Produkte. Da wir nun, wie schon erwähnt, unser Interesse hauptsächlich auf den Mechanismus der Kondensation des Acetons zu Mesitylen richteten, vermieden wir deshalb die Anwendung der Schwefelsäure, weil der Prozeß unter diesen Versuchs-Bedingungen von Nebenreaktionen, an denen die Schwefelsäure selbst beteiligt ist, begleitet wird.

Die Wahl der mildesten Kondensations-Bedingungen und die Untersuchung des Prozesses unter veränderten Versuchs-Bedingungen gab uns die Möglichkeit, die optimalen Bedingungen zur Mesitylen-Herstellung zu erforschen.

Als Grundkriterium für den Verlauf des Prozesses diente uns die Menge des je nach den veränderten Versuchs-Bedingungen entstandenen Mesitylens. Es sei schon hier bemerkt, daß eine Steigerung der Temperatur, wie auch zu erwarten ist, zur Bildung komplizierterer Kondensate führt. Die Gegenwart sauerstoff-haltiger Produkte konnte ausschließlich bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden. Höhere Kondensationsprodukte haben wir in allen Fällen beobachtet, sie wurden aber nicht näher untersucht; berücksichtigt wurde nur ihre Menge, ihre Zusammensetzung dagegen nur annähernd festgestellt. Dabei wurde konstatiert, daß die höheren Kondensationsprodukte fast völlig analog sind mit den von Ipatiew und Petrow⁶⁾ bei der Kondensation des Acetons unter der Einwirkung von Zinkchlorid erhaltenen Produkten.

In den Ipatiewschen Hochdruck-Apparat wurde immer die gleiche Menge Aceton eingefüllt und in Gegenwart von Salzsäure auf 100–200° erhitzt; hierbei verfolgten wir die Abhängigkeit der Aceton-Kondensation von der Menge der zugefügten wäßrigen Salzsäure, von der Temperatur, sowie von der Dauer des Prozesses; im besonderen ermittelten wir den Einfluß dieser Faktoren auf die Mesitylen-Ausbeute. Als kondensierendes Mittel wurde Salzsäure vom spezif. Gew. 1.19 benutzt. Durch Ausmessung ihrer Menge in Vol.-% konnte festgestellt werden, daß parallel mit der Steigerung ihrer Konzentration im Aceton auch der Prozentsatz des in Reaktion tretenden Acetons steigt, jedoch ändert sich der Prozeß-Verlauf in Richtung der Bildung höherer, sauerstoff-freier Produkte, unter Abnahme der Mesitylen-Ausbeute. Diese Erscheinung wird verständlich, da die kondensierende Kraft der Salzsäure mit der Verdünnung sinkt und die Kurve der Mesitylen-Bildung bei der Salzsäure-Konzentration von 5 Vol.-%, die als optimal für die Mesitylen-Darstellung anzusehen ist, eine Biegung erfährt.

Die Figur 1 zeigt die Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Volumen-Konzentration der Säure bei 175° und einem Anfangsdruck von 100 Atm. Die oberste Kurve (I) bedeutet die prozentuale Mesitylen-Ausbeute, berechnet auf das verbrauchte Aceton, die unterste (II) die auf das gesamte, zur Reaktion genommene Aceton berechnete.

⁶⁾ loc. cit.

Es ist interessant, daß bei HCl-Konzentrationen unterhalb 5% ein rasches Anwachsen der Mesitylen-Bildung neben der einer gewissen Menge niedriger sauerstoff-haltiger Kondensationsprodukte stattfindet, während beim Steigern der Säure-Konzentration über 5% bis auf 50% die Kurve auf ein allmähliches Sinken der Mesitylen-Ausbeute hinweist, wobei terpen-artige Produkte von höherem Kondensationsgrade auftreten.

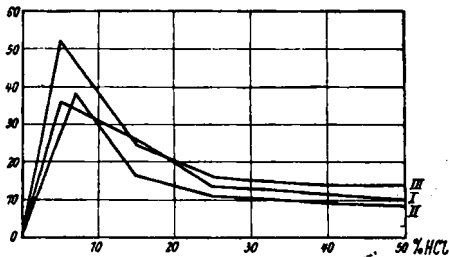


Fig. 1.

Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Volumen-Konzentration der HCl.

$P = 100 \text{ Atm.}$, $T = 24 \text{ Stdn.}$, $t^0 = 175^0$.

Chlorwasserstoff: die große Konzentration des kondensierenden Agens kann nur 10–12% Mesitylen ergeben, was mit den Literatur-Angaben in völligem Einklang steht. Die von uns erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Volumen-Konzentration der Salzsäure.

$P = 100 \text{ Atm.}$, $T = 24 \text{ Sdtn.}$, $t^0 = 175^0$.

% HCl	% Mesitylen, berechnet auf das		Zur Bildung von Mesitylen verbrauchtes Aceton (%)	Nicht in Reaktion getretenes Aceton (%)	% Mesityloxyd	Zur Bildung von Mesityloxyd verbrauchtes Aceton (%)
	verbrauchte Aceton	Gesamt-aceton				
0.0	0	0	—	—	—	—
2.5	25	19	28.05	21	0.3	0.43
5	36	36	52.56	0.2	0.0	0.0
15	25	17	24.6	20	0.5	0.59
25	14	11	16.0	25	2.5	3.6
40	12	10	14.6	20	0.0	0.0
50	10	10	14.6	9	0.0	0.0

Ausgehend von dem ermittelten Konzentrations-Optimum, wurde ferner die Abhängigkeit der Kondensation von der Temperatur untersucht.

Bei der Prüfung der in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate ergibt sich, daß die Kurve der auf das verbrauchte Aceton berechneten prozentualen Mesitylen-Ausbeute bei 140^0 eine scharfe Biegung erleidet, wobei auf ein rasches Steigen der Mesitylen-Bildung ein langsames Sinken der Ausbeute folgt. Berechnet man dagegen auf die gesamte, zur Reaktion verwendete Aceton-Menge, so befindet sich der Höhepunkt der Kurve bei 170^0 . Bei 175 – 190^0 decken sich die beiden Kurven (Fig. 2), was auf den vollen Verbrauch des zur Reaktion genommenen Acetons hindeutet. Sehr bezeichnend

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Temperatur.
HCl 5%, T = 24 Stdn., P = 100 Atm.

Temperatur	% Mesitylen, berechnet auf das		Zur Bildung von Mesitylen verbrauchtes Aceton (%)	Nicht in Reaktion getretenes Aceton (%)	% Mesityloxyd	Zur Bildung von Mesityloxyd verbrauchtes Aceton (%)
	verbrauchte Aceton	Gesamt-aceton				
100°	2.0	1.0	1.46	60	2.5	2.9
125°	16	7.7	11.2	25	1.3	1.5
135°	32	20	29.2	45	1.0	2.9
140°	43	29	41.9	55	1.3	1.6
150°	41	23	33.58	21	0.0	0.0
175°	36	36	52.56	0.2	0.0	0.0
250°	20	20	29.2	1.0	0.0	0.0

ist das Sinken der Ausbeute an niederen, sauerstoff-haltigen Kondensationsprodukten (Mesityloxyd) beim Steigern der Temperatur, was auf die Bildung höherer Kondensate bei schärferen Reaktions-Bedingungen hindeutet.

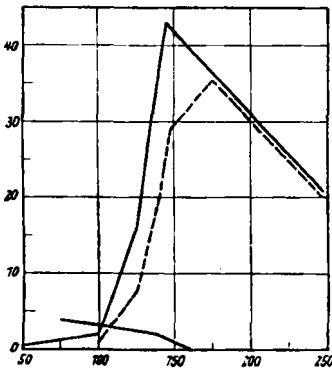


Fig. 2.

Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Temperatur.

— % Mesitylen, berechn. auf d. verbrauchte Aceton.

--- % Mesitylen, berechn. auf d. Gesamt-Aceton.

Unterste Kurve: Bildung von Mesityloxyd.

HCl 5%, T = 24 Stdn., P = 100 Atm.

Verfolgt man den zeitlichen Prozeß-Verlauf, so kann man bemerken, daß unter optimalen Bedingungen (5% HCl und 145°) nach 24 Stdn. keine Zunahme der Mesitylen-Ausbeute mehr stattfindet. Die erhaltenen Resultate siehe in Tabelle 3.

Aus dieser Tabelle, sowie aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß die Bildung von Mesitylen in ihrer Abhängigkeit von der

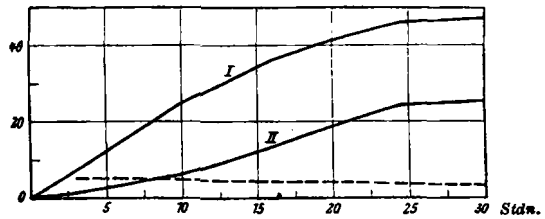


Fig. 3. Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Reaktionsdauer. I. % Mesitylen, berechn. auf d. verbrauchte Aceton. II. % Mesitylen, berechnet auf d. Gesamt-Aceton. --- % Mesityloxyd. HCl 5%, P = 100 Atm., t° = 145°.

Reaktions-Dauer sehr gleichmäßig verläuft, wobei die Bildungs-Geschwindigkeit langsam fällt. Da diese Versuchsreihe unter ziemlich milden Bedingungen zur Ausführung kam, konnten in allen Fällen 3–4.5% Mesityloxyd, das als erstes Kondensationsprodukt auftritt, isoliert werden, was mit den Versuchen von Claisen und Jacobsen⁷⁾ völlig im Einklang steht,

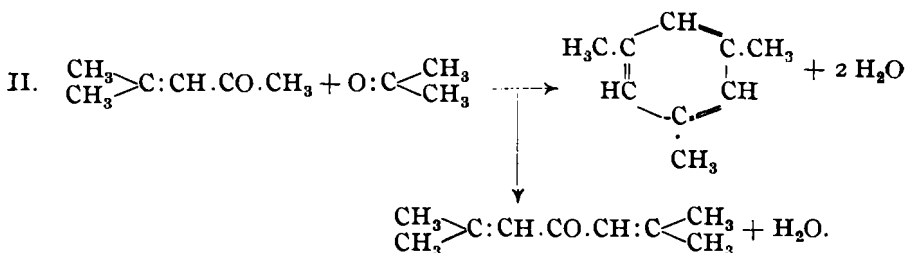
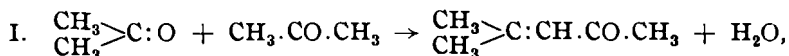
⁷⁾ B. 10, 858 [1877].

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Mesitylen-Ausbeute von der Reaktions-Dauer.
HCl 5%, P = 100 Atm., t° = 145°.

Reaktions- dauer (Stdn.)	% Mesitylen, berechnet auf das		Zur Bildung von Mesitylen verbraucht Aceton (%)	Nicht in Reaktion getretenes Aceton (%)	% Me- sityloxyd	Zur Bildung von Mesityl- oxyd ver- braucht Aceton (%)
	verbrauchte Aceton	Gesamt- aceton				
3	7	1	1.46	90	4.5	6.6
10	25	6.6	9.6	75	4.0	5.8
16	36	16.0	23.3	50	3.0	4.3
20	41	23.0	33.58	21.0	0.0	0.0
24	46	24.1	35.0	50.0	5.00	7.3
30	46	24.1	35.0	50.0	2.9	4.2

die feststellen konnten, daß als Zwischenprodukte bei der Bildung von Mesitylen Mesityloxyd und Phoron erscheinen, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure unter anderen Kondensationsprodukten auch das Mesitylen liefern. Auf Grund aller dieser Angaben kann man sich den ganzen Prozeß so vorstellen, als verlaufe er in zwei auf einander folgenden Phasen unter möglicher Phoron-Bildung:



Zuerst bildet sich Mesityloxyd, das sich dann mit einem weiteren Molekül Aceton zu Mesitylen kondensieren kann. Unter den Versuchs-Bedingungen ist letzteres bei Temperaturen bis zu 150° noch einigermaßen beständig, oberhalb dieser Temperatur jedoch verschwindet es völlig. Nicht ausgeschlossen ist auch die Möglichkeit, daß 3 Moleküle Aceton beim Zusammen-treffen in einem Punkte im Raume eine Kondensation eingehen können, wobei dann wiederum Mesitylen entsteht.

Das Fehlen des Phorons unter den Kondensationsprodukten läßt vermuten, daß es unter den vorhandenen Versuchs-Bedingungen entweder gar nicht erst entsteht oder aber quantitativ eine weitere Kondensation zu komplizierter gebauten Produkten erleidet.

Nachdem wir die Abhängigkeit der Kondensationen von verschiedenen physikalischen Faktoren erforscht hatten, konnten wir beim Einfüllen des technischen Acetons in den Ipatiewschen Autoklaven unter Einhaltung der optimalen Bedingungen, also bei 140–150°, Mesitylen-Ausbeuten erreichen, die, auf das verbrauchte Aceton berechnet, 43% betragen. Bis

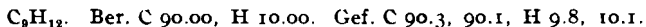
zu 50% des Acetons bleiben außerhalb der Reaktion, was jedoch keinen Verlust ergibt, da dieses nicht in Reaktion getretene Aceton von neuem in den Prozeß eingeführt werden kann. Bei 175–180° beteiligt sich praktisch das gesamte Aceton an der Kondensation, wobei es 36% Mesitylen liefert. Früher gelang es, nur 17.5% Mesitylen zu erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Zur Untersuchung des Prozesses wandten wir das Hochdruck-Verfahren an, wobei gewöhnlich 200 ccm Aceton, mit der erforderlichen Menge (10–20 ccm) Salzsäure vom spezif. Gew. 1.19 gemischt, in den Ipatiewschen Autoklaven eingefüllt und unter einem Wasserstoff-Druck von 100 Atm. auf 100–200° erhitzt wurden.

Obleich wir keinen merklichen Einfluß des Wasserstoff-Druckes auf den Prozeß-Verlauf feststellen konnten (es wurden Versuche unter Stickstoff-Druck angestellt, die keine abweichenden Resultate lieferten), so bietet dieses Verfahren doch den Vorteil der Einfachheit und der geringen Verluste. Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches aus der Bombe wurde meist eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und eine Schichtung derselben: unten das HCl-haltige Gemisch des nicht in Reaktion getretenen Acetons mit Wasser und darüber die Kondensationsprodukte, Mesitylen und Sesquiterpene, beobachtet. Die gesamte Masse wurde vorsichtig mit trockener Pottasche neutralisiert, dann die wäßrige Schicht mit dem Salz gesättigt und nach Abtrennung der oberen Schicht der Destillation unterworfen. Meist ging die Temperatur nach Entfernung des Acetons rasch in die Höhe, worauf die Mesitylen-Fraktion überging, die wir zwischen 160° und 180° auffingen. Durch weitere Fraktionierung dieser Fraktion wurde der Mesitylen-Gehalt in ihr zu 85–88% ermittelt. In einigen Versuchen trat bei niedrigen Temperaturen und kurzer Dauer des Reaktions-Verlaufs eine bei 120–140° siedende Fraktion auf; sie wurde in einem gewogenen Gefäß aufgefangen und wieder gewogen; ihre Zusammensetzung war: 91% Mesityloxyd, im übrigen Aceton und höhere Beimengungen. Den oberhalb 170° unt. Zers. siedenden Rückstand haben wir nicht weiter destilliert, sondern unmittelbar gewogen.

Die Mesitylen-Fraktion wurde noch weiter fraktioniert, wobei sich erwies, daß sie bis zu 88% reinen Mesitylens enthielt; letzteres hatte folgende Konstanten: $d_{15}^{15} = 0.8660$; Mol.-Gew. 118.122 (in Benzol); Sdp. 163.5° (nach dem Mikro-Verfahren); $n_D^{20} = 1.4928$.



Zur weiteren Identifizierung wurden zwei Derivate dargestellt: Dinitromesitylen (durch Nitrieren in Eisessig), Schmp. 86° und Tribrom-mesitylen, Schmp. 221° (einmal umkrystallisiert).

Das Mesityloxyd wurde durch folgende Bestimmungen identifiziert: Sdp. 129–130°; Mol.-Gew. 96, 100, 97 (in Benzol) (ber. 98). Auch alle Nachweis-Reaktionen entsprachen den Literatur-Angaben.

Die höheren Kondensationsprodukte, die unter normalem Druck bei 200–300° und noch höher siedeten, gaben bei 2-maliger Destillation im Vakuum folgende Fraktionen:

I. 40–142°	IV. 150–160°	VII. 274–276°
II. 142–146°	V. 160–161°	
III. 147–150°	VI. 270–274°	

Die erste Fraktion war offenbar ein Gemisch; sie wurde wegen ihrer Geringfügigkeit nicht näher untersucht.

Die zweite Fraktion, ein schwach gelbes Öl von angenehmem Campher-Geruch, ergab: Mol.-Gew. 208, 206; $n_D^{21.5} = 1.5150$ (nach Abbe). Gef. C 88.32, H 11.31.

Die dritte Fraktion war ein schwach riechendes, gelbes Öl: Mol.-Gew. 206, 208 (C₁₅H₂₁; Ber. 204); $n_D^{21.5} = 1.5212$. Gef. C 88.54, H 11.21.

Die vierte Fraktion — offenbar ein Gemisch — war zu gering, um untersucht werden zu können.

Die fünfte Fraktion hatte: Mol.-Gew. 216, 208, 208 (in Benzol); $n_D^{21.5} = 1.5258$. Gef. C 88.21, H 11.60.

Die sechste Fraktion, ein gelbes, geruchloses Öl: Mol.-Gew. 230, 230 (in Benzol); $n_D^{20.4} = 1.5306$. Eine Analyse konnte infolge zu geringer Menge nicht ausgeführt werden.

Die siebente Fraktion: Mol.-Gew. 230 (in Benzol); $n_D^{20.4} = 1.5306$. Die Substanz war nicht rein genug, um analysiert werden zu können.

Bei der ersten, zweiten und fünften Fraktion ist bemerkenswert, daß hier die Molekulargewichte fast die gleichen sind, so daß zu derselben Klasse gehörende isomere Verbindungen vorliegen dürften. Das Gleiche gilt von der sechsten und siebenten Fraktion. Keine von diesen Fraktionen enthält Sauerstoff (Natrium-Probe).

Eine nähere Untersuchung der diese Fraktionen bildenden Substanzen unterließen wir einerseits wegen ihrer großen Verwandtschaft mit den schon früher von vielen Forschern untersuchten Produkten, andererseits infolge der großen Schwierigkeit, mit geringen Mengen von Substanzen, die immerhin wenig untersuchte Verbindungen enthielten, zu manipulieren.

Zusammenfassung: 1) Es wurde die Abhängigkeit des Kondensations-Prozesses des Acetons in Gegenwart von wäßriger Salzsäure von der Temperatur, der HCl-Konzentration und der Reaktions-Dauer aufgeklärt.

2) Es wurde gezeigt, daß eine Steigerung der Temperatur und der Konzentration der Bildung höherer Kondensationsprodukte förderlich ist.

3) Es wurde in technisch leicht ausführbares Verfahren zur Darstellung von Mesitylen ausgearbeitet, bei welchem eine Ausbeute von 43 % (berechnet auf das verbrauchte Aceton) bzw. von 36 % (berechnet auf das gesamte, zur Reaktion verwendete Aceton) erzielt worden ist.

Leningrad, 12. Juni 1930.

474. Theodor Posner † und Irmengard Sichert, geb. Modrow: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, XII.: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Furfur-hippur-säure und deren Ester, sowie auf Furfur-acrylsäure-ester.

(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Theoretischer Teil.

Bisher waren die Anlagerungs-Verhältnisse bei den konjugierten Doppelbindungen hauptsächlich an den verschiedenen substituierten Zimtsäuren studiert worden. In der vorliegenden Arbeit wurde nun die Wirkung auf die Additionsfähigkeit bei Ersatz des Benzolkerns durch den