

Gerhard Hesse, Rolf Hatz und Ulrich Dutt

Die Dekonjugierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen, I

Die Tautomerie des Mesityloxids

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

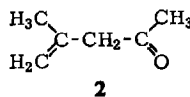
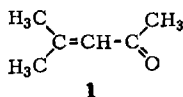
(Eingegangen am 24. September 1966)



Die Einstellung des Tautomeriegleichgewichts zwischen Mesityloxid und Isomesityloxid wird von beiden Seiten aus erreicht und kinetisch untersucht. Die nur aus spektralen Daten abgeleitete Strukturformel für Isomesityloxid wird durch Ozonabbau bestätigt. Eine Enolform war nicht nachweisbar.



Über Mesityloxid unterrichtet eine Zusammenfassung von *Hauser*¹⁾. Danach ist es ein Gemisch aus zwei tautomeren Verbindungen **1** und **2**, die als Mesityloxid (**1**) und Isomesityloxid



oxid (**2**) bezeichnet werden. Die Struktur **1** ist durch Ozonabbau^{2,3)} gesichert, während die von Isomesityloxid bisher nur durch spektroskopische Befunde gestützt wird. Die präparative Trennung größerer Mengen gelang *Stross, Monger* und *de V. Finch*⁴⁾ durch fraktionierende Destillation. Hier findet sich auch eine Angabe über die Lage des Gleichgewichts bei Raumtemperatur, die mit 91% **1** und 9% **2** angegeben wird. *Volger* und *Brackman*⁵⁾ finden neuerdings 8.7–9.6% **2**.

Diese Befunde sind aber mit unseren gaschromatographischen Bestimmungen unvereinbar. Hier setzt diese Arbeit⁶⁾ ein. Handelsübliches Mesityloxid (Fluka) läßt sich an einer Phthalestersäule in 6 Komponenten auftrennen (Abbild. 1).

Zur Abtrennung von Verunreinigungen haben wir es mit Natriumhydrogensulfid zu dem wasserlöslichen Additionsprodukt umgesetzt. Diese Reaktion wird durch einen kleinen Laugezusatz beschleunigt. Durch Zerlegung des Adduktes mit starker Natronlauge erhält man die Mesityloxide frei von den sonst kaum abtrennbaren Verunreinigungen **3** und **4** (Abbild. 2).

1) *M. Hauser*, Chem. Reviews **63**, 311 (1963).

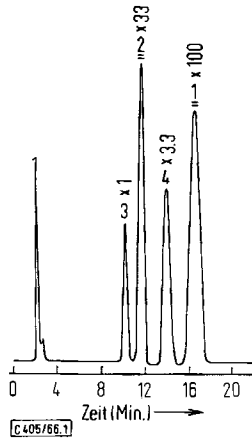
2) *C. Harries*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1933 (1903); *F. G. Fischer*, *H. Düll* und *L. Ertel*, ebenda **65**, 1467 (1932), und andere Arbeiten.

3) *R. Criegee*, *S. S. Bath* und *B. v. Bornhaupt*, Chem. Ber. **93**, 2891 (1960).

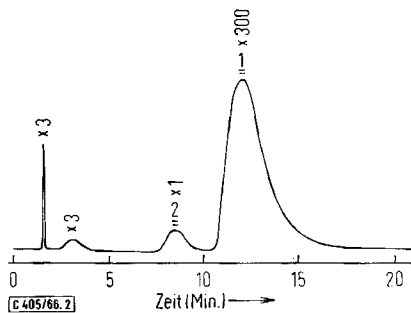
4) *F. H. Stross*, *J. M. Monger* und *H. de V. Finch*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1627 (1947).

5) *H. C. Volger* und *W. Brackman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1017 (1965).

6) *U. Dutt*, Diplomarb., Univ. Erlangen-Nürnberg 1965.



Abbild. 1. Gaschromatogramm von handelsüblichem Mesityloxid. 2-m-Didecylphthalat, 100°, 36 ccn N₂/Min., FID. Die Bandenflächen sind mit den darüber angegebenen Faktoren zu multiplizieren



Abbild. 2. Gaschromatogramm von gereinigtem Mesityloxid. 2-m-Siliconöl, 30°, 32 ccn N₂/Min., FID. Die Bandenflächen sind mit den darüber angegebenen Faktoren zu multiplizieren

Sie können dann durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden. Bei großen Ansätzen ist es bequemer, dem Gemisch unter Ausnutzung der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der Tautomeren mit Natriumhydrogensulfidlösung, der wenig Alkali zugesetzt wird, die Isoform **2** zu entziehen. Durch abschließende Destillation erhält man Mesityloxid in einer Reinheit von 99.95–99.98% nach Aussage der gaschromatographischen Analyse (Abbild. 2). Das aus dem Addukt zurück-erhaltene Isomesityloxid hatte eine Reinheit von 99.9%. Mit den reinen Isomeren konnte auch sichergestellt werden, daß bei der Gaschromatographie an geeigneten Säulen keine Zersetzung oder Umlagerung eintritt. Es zeigte sich, daß schlecht ausgeheizte Säulen eine Verschiebung im Tautomerenverhältnis verursachen können.

Die reinen Tautomeren lassen sich in Glasgefäßen unter Stickstoff bei -20° unverändert aufbewahren. Bei Raumtemperatur wurde im Mesityloxid nach 6 Monaten eine Zunahme von 0.05 auf 0.15% Isomesityloxid festgestellt. An der Luft tritt nach kurzer Zeit Oxydation unter Gelbfärbung ein. Die physikalischen Konstanten, die

UV- und IR-Spektren sowie die Kernresonanzspektren^{5,7)} der Tautomeren sind in der Literatur ausreichend beschrieben.

Unsere Deutung des Kernresonanzspektrums von Mesityloxid stimmt mit der von Baldwin⁷⁾ überein. Das Signal der beiden olefinischen Protonen von Isomesityloxid ist gut auflösbar in $\tau = 5.09$ und $\tau = 5.17$.

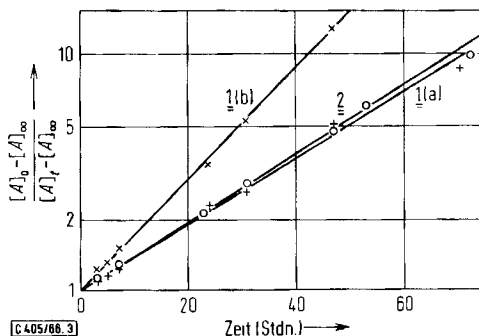
Die Ozonspaltung von **1** liefert als charakteristische Spaltstücke Aceton und Methylglyoxal. Isomesityloxid (**2**) gibt in Methanol erwartungsgemäß Formaldehyd und Acetylaceton. Daneben entstehen in geringer Menge noch mehrere andere Verbindungen. Eine davon wurde als Methylglyoxal identifiziert, das sich durch Ozonspaltung aus der Enolform von Acetylaceton bilden kann. Die andere Möglichkeit, daß Isomesityloxid selbst teilweise als Enol vorliegt, ist nach den IR- und NMR-Spektren sehr unwahrscheinlich. Die Lösungen von **2** geben weder eine Eisen(III)-chloridreaktion noch einen Verbrauch von 0.01 *n* Lauge beim Versuch einer Titration.

Die Einstellung des *Tautomeriegleichgewichts* wird durch Säuren und Laugen katalysiert. Die meisten Katalysatoren verursachen aber Nebenreaktionen und sind daher für kinetische Studien nicht brauchbar. Eine Ausnahme machen *tertiäre Amine*, die zudem in homogener Reaktion eingesetzt werden können.

Die Umlagerung von Mesityloxid oder Isomesityloxid mit Trimethylamin (Triäthylamin) als Katalysator ist eine *umkehrbare Reaktion pseudoerster Ordnung*. Sie läßt sich durch die Gleichung

$$\ln \frac{(A)_0 - (A)_\infty}{(A)_t - (A)_\infty} = (k + k') \cdot t$$

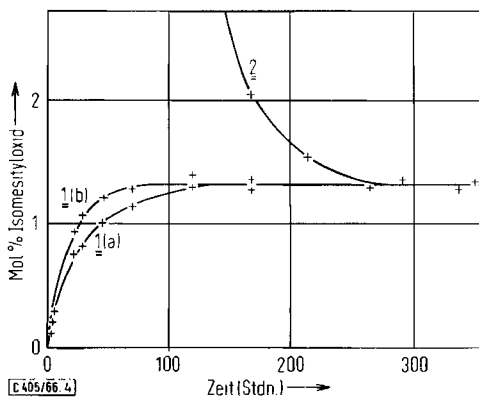
beschreiben⁸⁾ (Abbild. 3). Abbild. 4 zeigt, daß von beiden Seiten aus die gleiche Zusammensetzung des Gemisches erreicht wird. Die *Gleichgewichtslage* bei 20° ist also $98.7 \pm 0.1\%$ **1** und $1.3 \pm 0.1\%$ **2**. Alle käuflichen „Mesityloxide“ waren reicher an **2**, was bei dem niedrigeren Siedepunkt von **2** verständlich ist. Sie befinden sich in einem „eingefrorenen“ Ungleichgewicht.



Abbild. 3. Kinetik der Einstellung des Tautomeriegleichgewichts. **1** (a): Mesityloxid mit 1% Trimethylamin; **1** (b): Mesityloxid mit 2% Trimethylamin; **2**: Isomesityloxid mit 1.8% Trimethylamin

⁷⁾ J. E. Baldwin, *J. org. Chemistry* **30**, 2423 (1965); N. C. Yang und Do-Minh Thap, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3671.

⁸⁾ R. Huisgen in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organ. Chemie*, 4. Aufl., Bd. 3/1, S. 135, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.



Abbild. 4. Die Einstellung des Tautomeriegleichgewichts bei 20°. Bezeichnung wie Abbild. 3

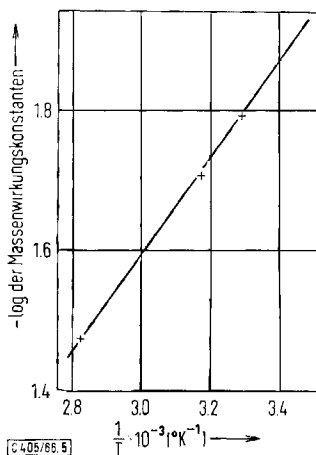
Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage wurde für 5 Temperaturen zwischen 20 und 80° bestimmt. Die Ergebnisse und die daraus berechneten Enthalpien und Entropien gibt Tab. 1 wieder.

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage zwischen Mesityloxid (MO) (1) und Isomesityloxid (IMO) (2); Enthalpien und Entropien

Temperatur in °K ±0.05	Mol-% Isomesityloxid (IMO)	$K_x = \frac{x(\text{IMO})}{x(\text{MO})}$	Freie Standard- reaktionsenthalpie $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_x$ in kcal/Mol	Reaktions- entropie ΔS^0 in cal/°K · Mol Fehler: ±0.5
293	1.3 ± 0.1	0.0132 ± 0.001	2.52 ± 0.04	2.3
303	1.6 ± 0.1	0.0162 ± 0.001	2.48 ± 0.04	2.4
313	1.9 ± 0.1	0.0194 ± 0.001	2.44 ± 0.04	2.4
333	2.6 ± 0.2	0.0267 ± 0.002	2.40 ± 0.04	2.4
353	3.2 ± 0.2	0.0330 ± 0.002	2.39 ± 0.04	2.3

Abbild. 5 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Massenwirkungskonstanten und der reziproken absoluten Temperatur. Daraus entnimmt man für die Reaktionsenthalpie $\Delta H^0 = 3.2 \pm 0.3$ kcal/Mol. Mit Hilfe dieses Wertes ist die Reaktionsentropie in Tab. 1 berechnet. Sie ist von 20 bis 80° praktisch unabhängig von der Temperatur. Aktivitätskoeffizienten bleiben allerdings unberücksichtigt, zumal sich eine weitere Unsicherheit daraus ergibt, daß die Gleichgewichtseinstellung bei den höheren Temperaturen vielleicht doch nicht ganz ohne Nebenreaktionen gelingt.

Tab. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Isomerisierung mit 1 Gew.-% Triäthylamin. Danach beträgt die Aktivierungsenergie der Umlagerung für Mesityloxid 16.5 ± 2 kcal/Mol und für Isomesityloxid 14.0 ± 1.5 kcal/Mol.



Abbild. 5. Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Massenwirkungskonstanten und der reziproken absoluten Temperatur

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Isomerisierung $1 \rightleftharpoons 2$ in Gegenwart von 1 Gew.-% Triäthylamin

Ausgangsstoff	Temperatur	$k + k'$ in Stdn. ⁻¹	k in Stdn. ⁻¹
Mesityloxid (1)	20°	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
Mesityloxid (1)	40°	$(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(8.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$
Mesityloxid (1)	60°	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$(4.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$
Isomesityloxid (2)	20°	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
Isomesityloxid (2)	40°	$(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$
Isomesityloxid (2)	60°	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-1}$	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-1}$

Volger und Bruckman⁵⁾ deuten die *Amin-Katalyse* als eine normale Basenkatalyse. Sie würde also mit einer Protonenabspaltung in einer α -Stellung des Ketons ihren Anfang nehmen. Dies läßt aber nicht verstehen, warum Amine im Gegensatz zu anderen basischen Katalysatoren keine Nebenreaktionen verursachen. Auch die katalytische Wirkung der äußerst schwachen Base Anilin bleibt unverständlich. Einen besseren Einblick hoffen wir bei der Untersuchung des Homomesityloxids zu erhalten, die gerade in Arbeit ist.

Herrn Dozent Dr. H. Göhr danken wir für seine Unterstützung bei der Bearbeitung des thermodynamischen Teils, Herrn Dozent Dr. H.-G. Viehe für die Aufnahme und Diskussion der Protonenresonanzspektren. Herr Dr. H. Waldmann hat freundlicherweise das Manuskript kritisch durchgesehen.

Beschreibung der Versuche

1. Herstellung der reinen Tautomeren des Mesityloxids

Man schüttelt 100 g käufliches „Mesityloxid“ (Fluka) mit 100 g Natriumdisulfit (Riedel de Haën Nr. 13459) und 4 g Ätznatron in 280 ccm Wasser, bis nur noch einige Ölflecken auf der wäbr. Lösung schwimmen. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther beseitigt man die zurückgebliebenen Verunreinigungen. Die wäbr. Lösung der Hydrogensulfitverbindung wird bei 0° mit 200 g 40-proz. Natronlauge (0°) sowie 250 ccm gekühltem Äther versetzt und 8 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln zwischen 0 und +5° gehalten. Danach gibt man 600 ccm Wasser zu, trennt die Ätherschicht ab und schüttelt noch zweimal mit je 150 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird über eine 30-cm-Kolonne mit Glaswendeln abdestilliert. Ausb. 60 g.

Mesityloxid (1): 160 g vorgereinigtes Tautomerengemisch schüttelt man mit 80 g Natriumdisulfit und 3.2 g Ätznatron in 160 ccm Wasser. Nach 60 Min. wird das Mesityloxid abgetrennt, einmal mit Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und rasch i. Vak. über eine Kolonne mit Glaswendeln (30 cm) destilliert. 102 g (63%), Sdp.₂₈ 41.3°. Reinheit 99.95—99.98%.

Isomesityloxid (2): 400 g vorgereinigtes Gemisch werden mit 4 g Dicyclohexylamin versetzt und bei Normaldruck unter Stickstoff über eine 1-m-Kolonne mit Stahlwendeln langsam destilliert. Bei einem Rücklaufverhältnis 1:100 gingen bei 122° in 64 Stdn. 320 g über; trotzdem kondensierte sich nur etwa 1% des Einsatzes. Bei dem früher⁴⁾ üblichen Katalysator *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat waren es etwa 20%. Das Destillat, das ca. 72% 2 enthält, wird einmal mit *n* HCl und zweimal mit 0.5 *n* NaOH ausgeschüttelt, um gelbe Oxydationsprodukte zu entfernen. Dabei soll die Temperatur unter 10° gehalten werden. Nach Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat wird an einer 1-m-Kolonne mit Stahlwendeln i. Vak. destilliert. Im Verlauf von 40 Stdn. erhält man 190 g 2 (Sdp.₃₉ 43°), das noch 1—3% Mesityloxid enthält. Redestillation unter den gleichen Bedingungen liefert ein 99.5-proz. *Isomesityloxid*.

Um reineres 2 zu erhalten, schüttelt man 20 g vorgereinigtes Gemisch mit mindestens 90% *Isomesityloxid* 2 Min. mit 17.5 g Natriumdisulfit und 0.7 g Ätznatron in 80 ccm Wasser. Ungelöst bleibendes 1 wird abgetrennt und die wäbr. Phase noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Man kühlt auf 0°, gibt die gekühlte Lösung von 40 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 120 ccm Wasser zu und schüttelt erst mit 50, dann mit 20 ccm Äther durch. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit wenig Wasser neutral gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers rasch i. Vak. destilliert: 4.5 g (25%) 99.9-proz. *Isomesityloxid*, Sdp.₃₂ 39°.

2. Ozonspaltung von Isomesityloxid (2): 1.75 g reines 2 in 40 ccm absol. Methanol werden bei -78° ozonisiert⁹⁾ und mit einem Pd/Kohle-Katalysator (10% Pd) hydriert (282 ccm H₂, 71%). Einen Teil der filtrierten Lösung versetzt man zur Bindung des Formaldehyds mit der doppelten Menge wäbriger Natriumhydrogensulfit-Lösung und fällt das Acetylaceton mit Kupfer(II)-acetat-Lösung als Kupferchelate aus (58%). Den Rest der Lösung versetzt man mit einem Überschuß von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in *n* H₂SO₄ und nimmt den getrockneten Niederschlag mit Chloroform auf, wobei das Bis-dinitrophenylhydrazon des Methylglyoxals zurückbleibt (7%). Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon (69%) erhält man analysenrein durch Chromatographie der Chloroformlösung an Kieselgel.

⁹⁾ G. Hesse und E. Bayer, Z. Naturforsch. 19b, 875 (1964).

3. *Gleichgewichtsuntersuchungen*: Die Isomerisierung wurde in einem kleinen Rundkolben (10 ccm) mit einem Planschliff-Stutzen ausgeführt; auf diesen ist mit „Uhu plus“ ein rundes Scheibchen aus Silicongummi aufgeklebt, wie es in der Gaschromatographie üblich ist. Der Hals des Kölbchens ist mit einem zugeschmolzenen Rohrschliff verschlossen, der zur Halterung dient. Das reine Tautomere (ca. 2 g) wird eingewogen, das verschlossene Kölbchen in einem Flüssigkeitsthermostaten auf die gewünschte Temperatur ($\pm 0.05^\circ$) gebracht und mit einer Hamilton-Spritze eine bestimmte Menge Trimethylamin oder Triäthylamin eingespritzt. Zu bestimmten Zeiten entnimmt man mit einer 10- μ l-Hamilton-Spritze Proben von 2.5 μ l für die Gaschromatographie. Die rasche Trennung des leichtflüchtigen Amins von den Tautomeren stoppt die Isomerisierung im Augenblick des Einspritzens in den Gaschromatographen. An einer 2 m \times 5 mm-Glassäule mit 20 g Di-n-decylphthalat auf 100 g Kieselgur (Merck Nr. 9697), die über Nacht im Trägergasstrom bei 160° ausgeheizt war, erhielt man bei 84° und 90 ccm He/Min. folgende Retentionszeiten: 2 12 Min. und 1 17 Min. Unter diesen Bedingungen zeigte eine Wärmeleitfähigkeitszelle eine lineare Eichkurve im gesamten Mischungsbereich. [405/66]
