

# Über räumliche Behinderung chemischer Reaktionen

I. Mitteilung:

## Mesitylverbindungen

von

**F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1914.)

Für die Entstehungsmöglichkeit von Mesitylverbindungen sind im wesentlichen zwei Momente maßgebend, und zwar die große Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffe des Mesitylens, welche durch die symmetrische Verteilung der Methylgruppen bedingt ist, und die Behinderung beabsichtigter Reaktionen, die durch die orthoständigen Methylgruppen bewirkt wird. Diese beiden Einflüsse wirken einander entgegen und das hat zur Folge, daß von scheinbar ganz analogen Reaktionen die eine eintritt und die andere ausbleibt.

Tribrom- und Trinitromesitylen entstehen mit Leichtigkeit, auch die Friedel-Crafts'sche Reaktion führte zu einer Reihe von Mesitylenderivaten. So erhielt Jakobsen<sup>1</sup> aus Mesitylen und Chlormethyl das 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol und Louise<sup>2</sup> aus Mesitylen und Benzylchlorid das Benzylmesitylen. Klages<sup>3</sup> hat ein Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- und selbst ein Palmityl-

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 14, 2629.

<sup>2</sup> Ann. de chim. et de phys., 6, 177.

<sup>3</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 35, 2258.

mesitylen dargestellt. Während also die metaständigen Methylgruppen die zwischen ihnen befindlichen Wasserstoffatome außerordentlich labil und der Substitution zugänglich machen, ist die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms einer im Moleküle vorhandenen Carboxylgruppe durch dieselben stark behindert. Viktor Meyer und Sudborough<sup>1</sup> haben ganz allgemein gezeigt, daß der Eintritt des Alkyles in eine Carboxylgruppe durch zwei zu derselben orthoständige Substituenten beim Versuche einer Esterifizierung mit Alkohol und Salzsäure vollständig verhindert wird. Es konnte daher auch auf diesem Wege ein Ester der Mesitylencarbonsäure nicht hergestellt werden.

Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob der Eintritt einer alkylierten Carboxylgruppe in das Mesitylen möglich ist oder nicht, ob also die Behinderung, welche die Esterifizierung der Carboxylgruppe unmöglich macht, auch den Eintritt einer alkylierten Carboxylgruppe an Stelle eines Kernwasserstoffatoms, welches sonst leicht substituierbar ist, erschwert. Dies trifft in der Tat zu, denn wie die Versuche ergaben, vermag Aluminiumchlorid Chlorkohlensäureester mit Mesitylen nicht zu kondensieren.

Im Gegensatze zur Mesitylencarbonsäure ist die Mesityl-glyoxylsäure mit Alkohol und Salzsäure leicht esterifizierbar und dementsprechend sind ihre Ester auch durch Kondensation von Mesitylen mit Chloroxalsäureestern darstellbar. Um nun zu sehen, ob dieser Zusammenhang ein allgemeinerer ist, wurde versucht eine Reihe anderer Reste, die alkylierte Carboxylgruppen enthalten, mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion in das Mesitylen einzuführen, zunächst den dem Chloroxalsäureester so ähnlich konfigurierten Chloressigester, welche zu dem Ester der Mesitylenessigsäure, die sich durch leichte Esterifizierbarkeit auszeichnet, führen sollte. Unter den ganz gleichen Bedingungen ausgeführt, blieb der Versuch erfolglos, was mit Rücksicht auf den leichten Eintritt des Methyl- sowie des Benzylrestes kaum zu erwarten war. Um Anhaltspunkte zu gewinnen, worauf dieser Mißerfolg zurückzuführen sei, wurde

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 27, 1580.

der  $\beta$ -Jodpropionsäureester und das Malonsäureesterchlorid herangezogen. Während das erstere nicht im geringsten reagierte, lieferte das zweite das gesuchte Kondensationsprodukt. Für diese Verbindung läßt sich nach der gebräuchlichen Nomenclatur kaum eine Benennung finden, ich möchte daher vorschlagen, den Rest der Mesitylencarbonsäure Mesityloyl zu nennen, im Gegensatz zum Mesitoyl, dem Reste der Mesitylensäure. Darnach würde das Kondensationsprodukt aus Mesitylen und Malonsäureäthylesterchlorid als Mesityloylessigsäureäthylester zu bezeichnen sein. Nach den angeführten Resultaten besteht somit ein auffallender Unterschied zwischen der Reaktionsfähigkeit der Säurechloride und der Halogenalkyle einerseits und der Halogensäureester andererseits, der sich keineswegs voraussehen ließ. Schließlich wurde noch der  $\beta$ -Bromisobornsteinsäureester und einige Derivate der Isobornsteinsäure dargestellt. Auch hier fiel der Versuch einer Kondensation negativ aus.

## Experimenteller Teil

von

Hans Hellmann.

### Mesitylen und Chlorkohlensäuremethylester.

15 g Mesitylen wurden mit 12 g chlorkohlensaurem Methylversetzt und in das gekühlte Gemisch allmählich 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Es trat schwache Rotfärbung ein, eine Temperaturerhöhung war aber ebensowenig wie eine Salzsäureentwicklung bemerkbar. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch durch Aufgießen auf Eis zersetzt. Hierbei verschwand die Rosafärbung vollständig und es schied sich ein farbloses Öl ab, welches bei der Destillation sich als Mesitylen erwies. Das gleiche Resultat lieferte auch ein Versuch mit Chlorkohlensäureäthylester.

### Mesitylen und Chloroxalsäureäthylester.

Der Chloroxalsäureäthylester wurde zunächst nach den Angaben von Peratoner und Strazzeri<sup>1</sup> dargestellt. Da jedoch

<sup>1</sup> Gaz. chim. ital., 21, 300.

dieses Verfahren etwas zu umständlich erschien, habe ich bei späteren Darstellungen Phosphorpentachlorid mit der entsprechenden Menge von oxalsaurem Äthyl übergossen, sodann allmählich angewärmt und im Verlaufe von 6 Stunden im Öl-bade auf  $170^{\circ}$  erhitzt. Die Masse verflüssigte sich dabei vollständig und konnte bei Verwendung eines kleinen mit Glasperlen gefüllten Fraktionieraufsatzes bei zweimaliger Destillation leicht in die beiden Bestandteile Phosphoroxychlorid und Chloroxalsäureester zerlegt werden. Der Chloroxalsäureäthylester ging bei einer Temperatur von  $136$  bis  $138^{\circ}$  über und wurde ebenso wie die vorhergehende Fraktion ( $120$  bis  $136^{\circ}$ ) für die folgenden Kondensationsversuche verwendet.

$20$  g Mesitylen wurden mit  $26$  g Chloroxalsäureäthylester gemischt und mit Aluminiumchlorid versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde auf Eis gegossen und das abgeschiedene Öl nach dem Trocknen fraktioniert. Während die Hauptmenge bei  $160$  bis  $170^{\circ}$  übergeht, wurde ein kleiner Teil etwa ein Zehntel der Gesamtmenge zwischen  $250$  und  $270^{\circ}$  erhalten. Dieser zeigte nach zweimaliger Destillation den Siedepunkt  $265$  bis  $267^{\circ}$ . Frisch destilliert war dieses Öl farblos, nahm aber nach kurzem Stehen allmählich eine dunkelbraune Färbung an. Eine Methoxylbestimmung erwies die Reinheit der Substanz. Bei derselben schied sich die entmethylierte Säure in glänzenden breiten Krystallnadeln aus der Jodwasserstoffsäure ab. Dieselben wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß erhalten und zeigten den scharfen Schmelzpunkt von  $118^{\circ}$ , was mit den Angaben von Bouveault<sup>1</sup> übereinstimmt.

### Mesitylen und Chloroxalsäuremethylester.

Auch für die Darstellung des Chloroxalsäuremethylesters wurde die vorstehend angeführte Methode benützt und von der Isolierung des Dichlorides Abstand genommen. Allerdings ist hier eine Trennung von Phosphoroxychlorid durch Destillation kaum möglich, da die Siedepunkte der beiden Stoffe zu nahe beieinander liegen. Es gestattet jedoch die Tatsache, daß das Gemisch als solches für die Kondensation verwendet werden

<sup>1</sup> Compt. rend., 124, 257.

kann, diese wesentliche Vereinfachung des Verfahrens. Allerdings war es nicht leicht möglich, die Menge des vorhandenen Chloroxalsäuremethylesters in einfacher Weise zu bestimmen, es wurde daher dem Mesitylen stets eine reichliche Menge des Säurechloridgemisches zugesetzt, um das angewendete Mesitylen möglichst vollständig auszunützen. Nachdem die Kondensation durch Aluminiumchlorid bewirkt war, wurde das Reaktionsgemisch in analoger Weise wie im vorherigen Falle aufgearbeitet. Nach mehrmaligem Destillieren zeigte das mesityl-glyoxylsaure Methyl den Siedepunkt 253 bis 255°. Das farblose Öl wurde der Analyse unterworfen.

- I. 0·2135 g Substanz lieferten 0·5460 g Kohlensäure und 0·1339 g Wasser.  
 II. 0·1923 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2226 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

|                        | Berechnet für<br>$C_{11}H_{11}O_2OCH_3$ | Gefunden |
|------------------------|---|----------|
| C .....                | 69·90                                   | 69·78    |
| H .....                | 6·79                                    | 6·97     |
| OCH <sub>3</sub> ..... | 15·05                                   | 15·28    |

Auch von diesem Ester wurde der Rückstand der Methoxylbestimmung aufgearbeitet und daraus die Mesitylglyoxylsaure vom Schmelzpunkt 118° erhalten.

### Mesitylen und Chloressigester.

Beim Versetzen von Mesitylen mit Chloressigester und Aluminiumchlorid trat in der Kälte keinerlei Reaktion ein und beim Erhitzen destillierte der Chloressigester ab. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab nicht die geringste Menge der Mesitylessigsäure.

### Mesitylen und $\beta$ -Jodpropionsäureester.

Um zu konstatieren, ob durch die Nähe der Carboxylgruppe im Chloressigester die Kondensation verhindert wurde, versuchte ich den  $\beta$ -Jodpropionsäureester mit Mesitylen in Reaktion zu bringen. Der  $\beta$ -Jodpropionsäuremethylester wurde durch Veresterung der  $\beta$ -Jodpropionsäure in Methylalkohol mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellt. Das mit Aluminiumchlorid

versetzte Gemisch dieses Körpers mit Mesitylen wurde zuerst in der Kälte stehen gelassen und nachher, nachdem keine Jodwasserstoffentwicklung eingetreten war, 24 Stunden am Wasserbade erwärmt. Obwohl auch hierbei eine wesentliche Entwicklung von Halogenwasserstoff nicht auftrat, wurde doch die Masse aufgearbeitet und durch Vakuumdestillation in ihre Bestandteile zerlegt. Unter 12 *mm* Druck ging bei einer Temperatur von 80° das Mesitylen über und es destillierte zwischen 160 und 180° der  $\beta$ -Jodpropionsäureester ab, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es hatte sich also auch in diesem Falle kein Kondensationsprodukt gebildet.

### Mesitylen und Malonsäureäthylesterchlorid.

Das Malonsäureesterchlorid wurde nach den Angaben von van t'Hoff<sup>1</sup> bereitet und 15 *g* desselben mit 12 *g* Mesitylen und dann unter Eiskühlung mit 10 *g* Aluminiumchlorid versetzt. Es trat bald Chlorwasserstoffentwicklung ein, welche durch Erwärmen auf 50 bis 60° befördert wurde. Nach zwölfstündigem Stehen wurde durch Aufgießen auf Eis zersetzt, das ausgeschiedene Öl mit Benzol aufgenommen, die erhaltene Lösung zur Entfernung des Malonsäuremonoesters mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Unter gewöhnlichem Drucke wurde sodann das Benzol abdestilliert, im Vakuum bis 100° das unveränderte Mesitylen, dann stieg der Siedepunkt rasch auf 160° und es ging bis 180° ein gelblich gefärbtes Öl über, welches nach mehrmaligem Destillieren im Vakuum unter 12 *mm* Druck einen Siedepunkt von 174 bis 176° zeigte. Die Analyse dieser Verbindung gab die folgenden Werte.

- I. 0·2331 *g* Substanz lieferten 0·6113 *g* Kohlensäure und 0·2025 *g* Wasser.  
 II. 0·1958 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1961 *g* Jodsilber.

| In 100 Teilen:                       | Berechnet für            |          |
|--------------------------------------|--------------------------|----------|
|                                      | $C_{12}H_{13}O_2OC_2H_5$ |          |
|                                      |                          | Gefunden |
| C .....                              | 71·79                    | 71·52    |
| H .....                              | 7·69                     | 7·82     |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ..... | 19·23                    | 19·58    |

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., VII, 1572.

**Mesitylolessigsäure.**

Ein Gramm des eben beschriebenen Esters wurden durch Digerieren mit 50  $cm^3$  einprozentiger Kalilauge verseift, nach 24 Stunden die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um etwa entstandenes Acetomesitylen zu entfernen und sodann mit Salzsäure angesäuert. Es schieden sich feine Nadelchen aus, die abfiltriert und auf der Tonplatte getrocknet wurden. Dieselben sind in Alkohol leicht, in Benzol etwas schwerer löslich und wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei stärkere Erwärmung vermieden wurde. Sie schmolzen nach dreimaligem Umkrystallisieren unscharf bei 150 bis 156° unter Gasentwicklung. Der Inhalt der Schmelzpunktsröhrchen konnte nicht mehr zum Erstarren gebracht werden, was wohl dadurch zu erklären ist, daß unter Kohlensäureentwicklung Acetomesitylen entstanden ist. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

0·1792 g Substanz lieferten 0·4601 g Kohlensäure und 0·1117 g Wasser.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{12}H_{12}O_3$ | Gefunden |
|---------|------------------------------------|----------|
| C ..... | 69·90                              | 70·02    |
| H ..... | 6·79                               | 6·99     |

**Bromisobernsteinsäuremethylester.**

Der Methylester der Isobernsteinsäure wurde zur Darstellung des Monobromesters direkt mit der entsprechenden Menge Brom versetzt. Die Reaktion beginnt nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, wird aber bald äußerst stürmisch, so daß es sich empfiehlt mit langem Steigrohr zu arbeiten und das Brom in kleinen Quantitäten allmählich zuzugeben und zu kühlen. Durch mäßiges Erwärmen im Vakuum wurde Brom und Bromwasserstoffsäure entfernt und der gebromte Ester mehrmals destilliert. Er geht bei 12  $mm$  Druck bei 106 bis 108° konstant über und ist ein farbloses, leichtflüssiges Öl mit angenehm nesselartigem Geruch, der jedoch bald zum Niesen reizt.

- I. 0·4331 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·9131 g Jodsilber.
- II. 0·2435 g Substanz gaben nach Carius 0·2037 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

|                        | Berechnet für<br><u>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br</u> | Gefunden |
|------------------------|---|----------|
| OCH <sub>3</sub> ..... | 27·57   | 27·83    |
| Br .....               | 35·53   | 35·61    |

Ein Versuch der Kondensation dieses Körpers mit Mesitylen fiel negativ aus.

