

Über räumliche Behinderung chemischer Reaktionen.

II. Mitteilung:

Dimesitylverbindungen

von

F. Wenzel.

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

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

Jannasch und Weiler¹ glaubten durch Behandlung von Monobrommesitylen mit Natrium das Dimesityl erhalten zu haben. Die genauere Untersuchung zeigte jedoch, daß unter Verschiebung eines Bromatoms Xylylmesitylmethan entstanden war. Die Vereinigung zweier Mesitylreste unter Bildung eines Diphenylderivates war ihnen also nicht möglich. Im Gegensatz dazu gibt v. Baeyer² an, daß das Mesitylen zur quantitativen Bestimmung von Methylenacetat benützt werden kann, indem es sich außerordentlich leicht mit diesem zu Dimesitylmethan zu kondensieren vermag.

Auch Methylenchloracetat ergibt das Dimesitylmethan in guter Ausbeute, während mit Formaldehyd nur sehr geringe Mengen desselben erhalten werden.

Weiters wurde in vorliegender Arbeit im Anschlusse an die vorhergehende Mitteilung untersucht, wie sich das Mesitylen bei der Kondensation mit Methylenbromid, Äthylenbromid und Trimethylenbromid verhält.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 2521.

² Ebenda, 5, 1098.

Methylenbromid liefert, mit Mesitylen in Reaktion gebracht, wobei Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel angewendet wurde, das Dimesitylmethan in guter Ausbeute. Es wurde dieser Körper, welcher sich durch außerordentliche Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, auf diesem Wege in größerer Menge dargestellt und durch Herstellung eines Brom- und Nitroderivates näher charakterisiert.

Auch Äthylenbromid gibt unter den gleichen Bedingungen leicht ein Kondensationsprodukt, das sich als Dimesityläthan darstellte. Auch dieser Körper ist vermöge seines hervorragenden Krystallisationsvermögens leicht in großer Reinheit zu gewinnen und wurde durch sein Bromprodukt, das in quantitativer Ausbeute erhalten wurde, charakterisiert.

Während das Dimesitylmethan und Dimesityläthan so außerordentlich glatt entstehen, ist die Herstellung eines Dimesitylpropan nicht gelungen.

Es tritt beim Versetzen einer Mischung von Trimethylenbromid und Mesitylen mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel wohl eine mäßige Reaktion ein, indem allmählich sich Bromwasserstoffsäure abspaltet, doch konnte nach Aufarbeiten dieses Reaktionsgemisches ein Dimesitylpropan nicht aufgefunden werden.

Experimenteller Teil

von

Richard Kugel.

Darstellung des Dimesitylmethans aus Mesitylen und Methylenbromid.

Nachdem Methylenbromid im Handel nicht zu erhalten war, wurde Methylenjodid mit der berechneten Menge Brom (4 Atome) versetzt und mäßig am Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt. Es tritt alsbald Abspaltung von Jod ein; dieses wurde nach dem Erkalten durch Schütteln mit Sodalösung entfernt, worauf das nahezu farblose Methylenbromid abgetrennt wurde. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde es der fraktionierten Destillation unterworfen und beim Siedepunkte 98° rein erhalten.

20 g Mesitylen wurden mit 15 g Methylbromid versetzt, in Eis gekühlt und es wurde in kleinen Portionen Aluminiumchlorid eingetragen. Da die Reaktion nur sehr träge verlief, wurde sie durch Erwärmen unterstützt. Dabei entwichen reichliche Mengen von Bromwasserstoff, woraus der günstige Verlauf der Reaktion zu erkennen war. Nach mehrstündigem Stehen wurde die erstarrte Reaktionsmasse mit einem Glasstabe aus dem Kolben herausgebrochen und durch Eintragen in zerkleinertes Eis zersetzt. Es schied sich hierbei ein zähes, dunkelgelb gefärbtes Öl ab, welches in Benzol aufgenommen und nach dem Trocknen der Destillation unter normalem Druck unterworfen wurde. Es ging zunächst Benzol über. Allmählich stieg die Temperatur auf die Siedetemperatur des Mesitylens, bei welcher etwa die Hälfte der angewendeten Mesitylenmenge überging; mit steigendem Siedepunkt verlief die Destillation immer langsamer, bis sie bei etwa 230° völlig aufhörte.

Beim weiteren Anheizen des Kölbchens mit direkter Flamme stieg der Quecksilberfaden des Thermometers rasch bis auf 340°, worauf zwischen 340 bis 360° ein zähes Öl überging, das in der Vorlage erstarrte. Nach dem Abpressen auf einer Tonplatte und Befeuchten mit Methylalkohol blieb eine weiße Krystallmasse zurück, welche zunächst aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Hierbei schied sich die Substanz in kleinen weißen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Alkohol konstant bei 135° blieb (während v. Baeyer 130° als Schmelzpunkt angibt).

Auch aus Eisessig ließ sich die Substanz sehr gut krystallisieren und wurde hierbei in wohl ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen erhalten.

Darstellung von Dimesitylmethan aus Mesitylen und Chlormethylacetat.

Wesentlich bequemer und billiger als die Herstellung von Methylbromid gestaltet sich die Gewinnung des Chlormethylacetates, welche nach den Angaben von Louis Henry¹ durchgeführt wurde.

¹ Chem. Centralblatt 1900, p. 1122.

Ungefähr äquimolekulare Mengen von Paraformaldehyd und Acetylchlorid, und zwar 20 g Paraformaldehyd auf 18 g Acetylchlorid wurden im Autoklaven im Wasserbade so lange erhitzt, bis ich eine klare Flüssigkeit erhielt, da dann der ganze Aldehyd verschwunden und in Reaktion getreten war. Das Flüssigkeitsgemisch wurde der fraktionierten Destillation unterworfen; zuerst ging Acetylchlorid über, welches nicht in Reaktion getreten war, hierauf das Chlormethylacetat, das immer noch durch Paraformaldehyd verunreinigt war. Erst wiederholte Destillation ergab einen reinen Körper vom Siedepunkt 111 bis 112°.

15 g Mesitylen wurden nun mit 10 g Chlormethylacetat mit Hilfe von fein pulverisiertem Aluminiumchlorid, welches langsam unter Kühlung eingetragen wurde, zur Kondensation gebracht. Obige Menge Chlormethylacetat bedeutet einen Überschuß, ich ließ nämlich statt 1 Molekül Chlormethylacetat $1\frac{1}{2}$ Moleküle dieses Körpers auf 2 Moleküle Mesitylen wirken, da Chlormethylacetat sehr flüchtig ist und ich bei rein molekularen Mengen keine gute Ausbeute erzielte. Das Reaktionsgemisch wurde sich selbst überlassen, so lange, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas aufhörte, worauf die breiige, schön violett gefärbte Masse auf fein zerstückeltes Eis gegossen wurde, um die gebildete Aluminiumverbindung zu zersetzen. Nach einigem Stehen schied sich ein gelbes Öl ab, welches aber auch an den Rändern des Krystallisationsgefäßes feine, weiße Nadeln abschied. Es wurde nun mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, sodann dieser abdestilliert. Das übrig gebliebene gelbbraune Öl wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 10 mm Druck ging bei einer Temperatur von 60 bis 70° das Mesitylen über, während die Temperatur, bei der das Chlormethylacetat überging, nicht zu ermitteln war; es war offenbar, ohne sich zu kondensieren, verdampft. Der Rest im Fraktionskolben wurde durch Erhitzen im Ölbad zum Destillieren gebracht, wobei das Bad über 250° erhitzt werden mußte, um alles hinüberzutreiben. Der Hauptanteil ging bei einer Temperatur von 170 bis 180° im Fraktionskolben über und erstarrte krystallinisch im Ansatzrohr des Fraktionskolben. Diese Krystalle wurden nach beendeter Destillation heraus-

geschmolzen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt, der konstant 135° blieb, mit dem auf dem früher beschriebenen Wege gefundenen Körper identifiziert, auf den schon der völlig gleiche Habitus der feinen Nadeln und die außerordentlich vollkommene Krystallisationsfähigkeit hinwies.

Tetrabromdimesitylmethan.

Da im Dimesitylmethan 4 reaktionsfähige Wasserstoffatome vorhanden sind, so war die Bildung eines Tetrabromdimesitylmethans zu erwarten. Dieselbe geht mit außerordentlicher Leichtigkeit vor sich.

1 g Dimesitylmethan wurde in 5 cm^3 Eisessig in der Hitze gelöst und langsam 2.6 g Brom = 8 Atome auf ein Molekül Dimesitylmethan allmählich zutropfen gelassen. Jeder Tropfen bewirkte eine explosionsartige Reaktion, indem Ströme von Bromwasserstoff entwichen und die Lösung sich sofort entfärbte, indem gleichzeitig sich das Bromprodukt in Form von feinen Nadeln ausschied. Als alles Brom eingetragen war, war die ganze Masse erstarrt und die vom Krystallbrei aufgesaugte Flüssigkeit durch die geringe Menge von überschüssigem Brom braungelb gefärbt. Nach dem vollständigen Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen, bis sie fast weiß waren.

Es wurden so direkt 1.5 g erhalten; durch Eindampfen der Mutterlaugen wurden noch 0.75 g abgeschieden, so daß bei der Bromierung im ganzen 2.25 g des Bromproduktes resultierten, welche Menge der für ein Tetrabromprodukt zu erwartenden (2.27 g) so nahe kommt, daß die Ausbeute als eine quantitative bezeichnet werden kann.

Das Bromprodukt ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisieren desselben eignet sich am besten Eisessig oder Xylol. Beide Lösungsmittel wurden zur Reindarstellung des Bromproduktes benützt; dasselbe wurde aus Xylol in körniger Krystallaggregation erhalten, während aus Eisessig Nadeln gewonnen werden konnten, die den konstanten Schmelzpunkt 223 bis 225° zeigten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2037 g Substanz ergaben nach der Halogenbestimmung von Carius
0·269 g AgBr.

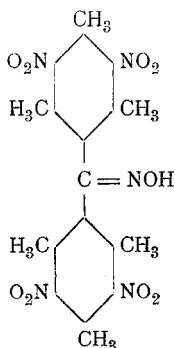
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}Br_4$
Br.....	56·2	56·32

Darstellung von Nitroprodukten des Dimesitylmethans.

0·3 g des Dimesitylmethans wurden in ein Nitriergemisch von 30 cm^3 Salpetersäure und 50 cm^3 Schwefelsäure eingetragen und $2\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade gekocht.

Das abgekühlte Gemisch schied weiße Krystalle ab, welche, in Eisessig umkrystallisiert, feine prismatische Nadeln ergaben. Bei 220° bräunte sich die Substanz, bei 225° begann sie zu schmelzen und bei 230° wurde sie völlig klar und durchsichtig. Die im Folgenden angeführten Resultate der Verbrennung und Stickstoffbestimmung ließen auf einen Körper von der Konstitution eines Tetranitrodimesitylmethanoxims schließen:



Die Analyse der Substanz ergab folgende Werte:

- I. 0·1680 g Substanz liefern 0·3051 g Kohlensäure und 0·0640 g Wasser.
- II. 0·1532 g Substanz gaben bei 21° C. und 750 mm Druck 20·0 cm^3 Stickstoff.
- III. 0·1560 g Substanz gaben bei 22° C. und 752 mm Druck 20·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{19}H_{19}N_5O_9$	I	II	III
C	49·47	49·50	—	—
H	4·12	4·17	—	—
N	15·18	—	15·02	15·16

Da ich zunächst ein Tetranitroprodukt darzustellen beabsichtigte, wollte ich die Möglichkeit der Bildung von salpetriger Säure ausschalten, da ja das eben beschriebene Produkt höchstwahrscheinlich infolge der Wirkung der salpetrigen Säure entstanden ist, die sich beim langen Kochen der Salpeterschwefelsäure gebildet haben mochte. Ich nitrierte daher die Substanz in Eisessiglösung unter Zusatz von Harnstoff mit Ammonnitrat und Schwefelsäure, indem ich die Substanz stäubchenweise eintrug, um Erwärmung zu vermeiden. Es entstand eine dickflüssige Masse, welche in Wasser gegossen einen flockigen, weißen Niederschlag erzeugte. Derselbe war jedoch nicht einheitlich, da sich nur ein Teil desselben in Alkohol löste, während das Ungelöste nur sehr schwer in Eisessig aufgenommen werden konnte. Beide Teile wurden mehrmals umkrystallisiert.

Die aus Alkohol erhaltenen homogenen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 220 bis 225° und ergaben bei der Analyse den folgenden Wert:

0·1325 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 22° C. und einem Barometerstande von 749 mm 5·0 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

Berechnet für	Gefunden
$C_{19}H_{28}NO_2$	
4·71	4·2

Das Resultat läßt auf das Vorhandensein eines Mononitroproduktes schließen.

Der in Eisessig lösliche Teil schied sich in tafelförmigen Krystallen aus und zeigte einen Zersetzungspunkt von 250°. Trotz wiederholtem Umkrystallisieren gelang es nicht, eine homogene Substanz zu gewinnen, weshalb die Analyse unterlassen wurde.

Da auch auf diesem Wege ein Tetranitroprodukt nicht zu erhalten war, wurde wieder die zum Oxim führende Methode mit folgender Abänderung versucht, welche dann auch Erfolg brachte.

Die Substanzen wurden in gleicher Weise, wie früher beschrieben, zusammengebracht und bloß die durch die Reaktion auftretende Wärme zur Nitrierung benützt. Die Substanz bräunte sich anfangs, alsbald aber wurde sie immer lichter und lichter, schließlich schieden sich weiße Körner ab. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in die fünffache Menge Wasser gegossen. Das abgeschiedene Produkt zeigte eine theoretische Ausbeute, auf das Tetranitroprodukt berechnet, indem 0·3 g des Ausgangsmaterials zirka 0·5 g des Endproduktes ergaben.

In Eisessig mehrmals umkrystallisiert, bräunt sich der Körper bei 215° und wird bei 230° schwarz.

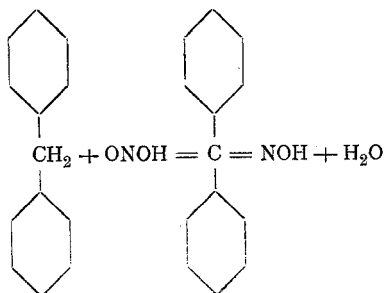
Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·1832 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstand von 748 mm 21 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₈
N	13·15	12·96

Es ist somit erwiesen, daß tatsächlich bei der Nitrierung ein Tetranitroderivat entsteht und die Entstehung eines Produktes mit 5 Atomen Stickstoff ist wohl nur dadurch zu erklären, daß die beiden Wasserstoffatome der im Molekül vorhandenen Methylengruppe mit salpetriger Säure unter Austritt von Wasser reagierten.



Um die Bildung des Oxims zu beweisen, wurde der Versuch gemacht, einen Äther desselben darzustellen, doch scheiterte derselbe an der Schwerlöslichkeit des vorliegenden Produktes.

Darstellung des Dimesityläthans.

Leichter noch als die Kondensation mit Methylbromid vollzieht sich die Vereinigung von Äthylbromid mit dem Mesitylen.

20 g Mesitylen wurden mit 17 g Äthylbromid versetzt und unter Kühlung 15 g gepulvertes Aluminiumchlorid allmählich eingetragen. Es trat alsbald Erwärmung ein unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoffsäure. Das Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen gelassen, wobei die Bromwasserstoffentwicklung fort dauerte.

Das erhaltene Produkt wurde durch Aufgießen auf zerkleinertes Eis zersetzt und auch hier ein Öl erhalten, das, bei gewöhnlichem Druck destilliert, in drei Fraktionen geteilt werden konnte. Der erste Anteil ging bei 150 bis 180° über, sodann trat bei 220 bis 240° wieder lebhaftes Destillieren ein, bei 355 bis 365° endlich ging eine beträchtliche Fraktion über, welche in der Vorlage erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol zunächst in feinen, zu kugeligen Aggregaten gruppierten Nadelchen erstarrte. Bei weiterer Reindarstellung erhielt ich schließlich Nadeln von Zentimeterlänge.

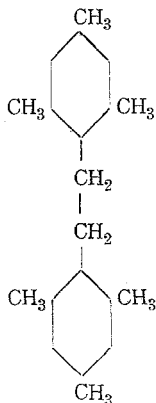
Dieselben sind in Alkohol relativ leicht löslich, ebenso in Benzol und Eisessig, weniger in Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 117 bis 118° und die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2026 g Substanz ergaben 0·6705 g Kohlensäure und 0·1793 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}$
C	90·26	90·2
H	9·8	9·8

Dem Körper kommt daher folgende Struktur zu:



Darstellung des Tetrabromdimesityläthans.

1 g Dimesityläthan wurde in Eisessig gelöst und mit 2·5 g Brom allmählich versetzt. Die Reaktion ist außerordentlich heftig und tritt sofort Ausscheidung des Bromproduktes ein, welches in quantitativer Ausbeute erhalten wurde, indem 1 g Ausgangsmaterial etwas über 2 g des Endproduktes lieferte. Der abgesaugte Krystallbrei wurde mit Soda gewaschen, um überschüssiges Brom zu entfernen, hierauf aus Xylol mehrmals umkrystallisiert. Die kleinen, weißen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 178 bis 180°.

Die Halogenbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1845 g Substanz ergaben nach der Halogenbestimmung von Carius
0·2402 g AgBr.

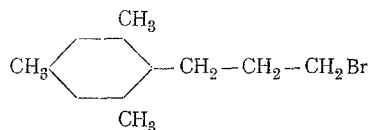
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}Br_4$
Br.....	55·4	55·5

Mesitylen und Trimethylenbromid.

20 g Mesitylen wurden mit der gleichen Menge Trimethylenbromid versetzt und Aluminiumchlorid eingetragen. Es trat nach kurzer Zeit Abspaltung von Bromwasserstoffsäure ein,

ein Beweis dafür, daß Kondensation erfolgte. Doch ging das nach dem Zersetzen mit Eis erhaltene ölige Gemisch vollständig bei einer Temperatur von unter 280° über, woraus hervorgeht, daß das gesuchte Dimesitylpropan nicht entstanden ist. Es war somit zu vermuten, daß bloß ein Bromatom des Trimethylenbromids in Reaktion getreten war und ein Brompropylmesitylen von der Formel:



entstanden war. Ich habe versucht, diesen Körper zu isolieren, doch konnte bisher eine analysenreine Substanz nicht erhalten werden, da selbst bei der Destillation im Vakuum sich in großer Menge Bromwasserstoff abspaltete.
