

Über eine neue Darstellungsmethode der Mellithsäure

Von

Ernst Philippi und Gertrud Rie

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1921)

Bei einer im Gange befindlichen Untersuchung bedurften wir einiger Gramme reiner Mellithsäure. Da uns auch kein Honigstein zur Verfügung stand, blieb uns nichts übrig, als die zahlreichen in der Literatur angeführten Bildungsweisen der Mellithsäure in bezug auf ihre praktische Verwertbarkeit zu dem oben angeführten Zweck zu durchmustern. Umfangreiche Versuche, über die wir an anderer Stelle berichten wollen, ergaben, daß das von Read Holliday und O. Silberrad patentierte Verfahren,¹ gemahlene Holzkohle mit konzentrierter Salpetersäure so lange zu kochen, bis die Lösung eine helle Farbe besitzt und dann den Überschuß der Salpetersäure bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur abzudestillieren, ein Produkt liefert, aus dem sich reine Mellithsäure überhaupt nicht darstellen läßt. Das von Hans Meyer² angegebene Verfahren gibt zwar ein wesentlich besseres hellgelb gefärbtes Produkt, aber auch hier gestaltet sich die Reinigung über das Ammon- und Barytsalz recht verlustreich und ist nur in größeren Mengen mit Erfolg anwendbar.

Außer den beiden genannten, von Kohle und Salpetersäure ausgehenden Verfahren finden sich in der Literatur noch zahlreiche Angaben über Bildung von Mellithsäure durch Oxydation von hexasubstituierten Benzolderivaten. Hierbei machen sich aber die im allgemeinen ziemlich schwierige Beschaffbarkeit von hexasubstituierten Benzolderivaten und die meist recht schlechten Ausbeuten unangenehm bemerkbar. Die schönen Arbeiten von M. Freund und

¹ D. R. P. Nr. 214.252.

² H. Meyer, M., 35, 475 (1914).

K. Fleischer über Indandione, in deren Verlauf sie wiederholt glatten Abbau von höher substituierten Benzolderivaten zu Benzolpolycarbonsäuren bewerkstelligen konnten und die ihnen auch eine neue Darstellungsweise der Pyromellithsäure¹ lieferten, brachten uns auf folgenden Gedanken: Vom Diacetylmesitylen ausgehend, wollten wir zu hexasubstituierten Benzolen gelangen, die sich dann glatt mit Salpetersäure zu Mellithsäure oxydieren lassen sollten. Das Diacetylmesitylen wurde bereits von Viktor Meyer² dargestellt und gehört nach seinen Angaben zu den am leichtesten erhältlichen Körpern. Die Einführung einer dritten Acetylgruppe in das Mesitylen gelang ihm aber nicht, auch wenn ein noch so großer Überschuß von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid angewandt wurde.

Wir fanden nun, daß, wenn man die beiden Acetylgruppen des Diacetylmesitylens zu Äthylgruppen reduziert (was sich nach dem Verfahren von Clemmensen³ in guter Ausbeute durchführen läßt), man in das so entstandene Diäthylmesitylen durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid leicht noch eine Acetylgruppe einführen und so zum Acetyldiäthylmesitylen $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2COCH_3$ gelangen kann. Dieses liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Druck in befriedigender Ausbeute farblose, wohl für alle präparativen Zwecke genügend reine Mellithsäure.

Durch neuerliche Reduktion der Acetylgruppe nach Clemmensen gelangten wir zu dem bisher noch nicht beschriebenen symmetrischen Trimethyltriäthylbenzol.

Versuche.

Diäthylmesitylen

(1, 3, 5-Trimethyl-2, 4-diäthylbenzol).

34 g Diacetylmesitylen wurden mit 210 g Zink, das nach Clemmensen amalgamiert wurde, und mit 200 cm^3 Salzsäure ($D = 1.19$) versetzt. Dabei wurde beobachtet, daß bei Anwendung von Salzsäure von geringerem spezifischen Gewicht die Reduktion wesentlich schlechter geht, beziehungsweise ganz ausbleibt. Anfänglich trat ziemlich heftige Reaktion ein; sobald sie etwas ruhiger geworden war, wurde wieder etwas Salzsäure zugegeben und so wurden im Laufe von 10 Stunden 1300 cm^3 HCl zugefügt und im gelinden Sieden erhalten. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein schwach gelbgefärbtes Öl über, das über Natrium fraktioniert wurde, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

I.	220—228°	2.7 g.
II.	229—236	5.0
III.	237—241	3.6
IV.	242—247	5.7

¹ M. Freund und K. Fleischer, *Annalen*, 414, 37 (1916).

² V. Meyer, *B.*, 29, 1413 (1897).

³ *B.*, 46, 1837 (1913).

Sämtliche vier Fraktionen waren farblose Flüssigkeiten, die auch in einer Kältemischung nicht erstarrten. Fraktion II wurde analysiert.

0·1171 g gaben 0·3813 g CO₂ und 0·1183 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀
C	88·83	88·56
H	11·31	11·43

Acetyldiäthylmesitylen

(1, 3, 5-Trimethyl-2, 4-diäthyl-6-acetylbenzol).

15 g Diäthylmesitylen wurden mit 40 cm³ Acetylchlorid und 100 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt und allmählich 50 g Aluminiumchlorid zugegeben. Die Reaktion trat von selbst unter Erwärmung ein und wurde durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Es gingen von 286 bis 304° 17 g eines schwach gelbgefärbten Öles über, das auch durch wiederholte Destillation nicht farblos zu erhalten war. Weder in der Kältemischung aus Aceton und fester Kohlensäure noch nach langem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure zeigten sich Krystalle. Das Produkt besaß äußerst intensiven, angenehmen, an Veilchenwurzel erinnernden Geruch.

5·195 mg gaben 15·770 mg CO₂ und 4·755 mg H₂O

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ O
C	82·81	82·51
H	10·24	10·16

Triäthylmesitylen

(1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-triäthylbenzol).

Die Reduktion wurde wieder nach Clemmensen durchgeführt. 10 g Acetyldiäthylmesitylen wurden mit 60 g Zink, das auf die angegebene Art amalgamiert worden war, und nach und nach mit 800 cm³ Salzsäure ($D = 1·19$) versetzt; 10 Stunden wurde wieder im gelinden Sieden erhalten. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein schwach gelbliches Öl über, das bei wiederholter Destillation über Natrium schließlich 4 g eines zwischen 238 bis 247° siedenden farblosen Produktes lieferte, das ebenfalls weder in der Kältemischung noch bei 2 Monate langem Stehen im Exsikkator erstarrte. Es zeigt ebenso wie das Diäthyltrimethylbenzol einen mehr an Terpentingöl erinnernden Geruch und unterscheidet sich dadurch scharf von dem intensiv duftenden Acetyldiäthylmesitylen.

I. 0·1299 g gaben 0·4229 g CO₂ und 0·1313 g H₂O.

II. 7·095 mg gaben 23·090 mg CO₂ und 7·600 mg H₂O

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₂₄
	I.	II.	
C	88·82	88·78	88·16
H	11·31	11·99	11·84

Oxydation des 1, 3, 5-trimethyl-2, 4-diäthyl-6-acetylbenzols zur Mellithsäure.

Nach einigen orientierenden Versuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als die geeignetste: Je 2 g Substanz wurden im Einschmelzrohr mit einem Gemisch von 7 cm³ Salpetersäure ($D = 1.50$) und 2.5 cm³ Wasser versetzt. Die sofort intensiv einsetzende Reaktion wurde durch starkes Kühlen gemäßigt, das Rohr zugeschmolzen und etwa 3 Stunden auf 130° erhitzt. Dann wurde der Druck herausgelassen, noch etwa 2 cm³ rauchende Salpetersäure zugegeben und noch 6 Stunden auf 160 bis 170° erwärmt. Nimmt man die Erhitzung ohne neuerliche Zugabe von Salpetersäure vor, so erhält man eine klare, grüne Flüssigkeit, bei neuerlichem Salpetersäurezusatz aber einen schwach gelblichgefärbten Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Abpressen blieben je 2 g fast farbloser Mellithsäure, die noch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte und bei der Analyse des bei 120° in vacuo getrockneten Produktes außerhalb der Fehlergrenze liegende Werte lieferte. Für die meisten präparativen Zwecke dürfte die Mellithsäure aber genügend rein sein.

Die von uns gefundenen Werte waren:

- I. 8.210 mg gaben 13.10 mg CO₂ und 1.72 mg H₂O
 II. 7.745 mg gaben 12.23 mg CO₂ und 1.47 mg H₂O
 III. 6.575 mg gaben 10.37 mg CO₂ und 1.19 mg H₂O

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₁₂ H ₆ O ₁₂
C	43.53	43.07	43.03	42.11
H	2.34	2.12	2.02	1.77

Auch Freund und Fleischer geben an,¹ daß sie z. B. bei der Oxydation des 4, 8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-*s*-benzdihydrinden-1, 3-dion und des 4, 8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-*s*-benzdihydrinden unter Druck Mellithsäure erhielten, die noch in geringer Menge Verunreinigungen enthielt, von denen sie durch Umkrystallisieren nicht befreit werden konnte. Die von den genannten Forschern gefundenen Analysewerte waren für C 43.34, 43.97, 43.42 und für H 2.86, 2.72, 2.88; außerdem waren auch bei ihnen die Schmelzpunkte etwas gedrückt.

Um ganz reine Mellithsäure zu erhalten, reinigten wir unser ursprüngliches Produkt über das Barytsalz. Jetzt lag der Schmelzpunkt bei 285 bis 286°.

Die Elementaranalyse lieferte die richtigen Werte:

8.285 mg gaben 12.885 mg CO₂ und 1.380 mg H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet
C	42.43	42.11
H	1.87	1.77

¹ Annalen, 414, p. 22 ff.