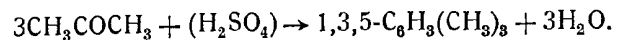


МЕЗИТИЛЕН



Предложили: Р. Адамс и Хэфферд.

Проверили: Кларк и Хартман.

1. Получение

В 12-литровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, наливают 4600 г (5750 мл; 79 молей) технического ацетона. Колбу хорошо охлаждают смесью льда и соли до тех пор, пока температура ацетона не достигнет 0—5° (примечание 1). Затем пускают в ход мешалку и добавляют 4160 мл технической концентрированной серной кислоты с такой скоростью, чтобы температура смеси ни в коем случае не превышала 10°. Приливание кислоты продолжается 5—10 час. По окончании прибавления перемешивание продолжают еще 3—4 часа, причем колбу все еще охлаждают охладительной смесью, в которую, однако, не прибавляют уже льда. Затем реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре на 18—24 часа (примечание 2).

5-литровую круглодонную колбу закрывают резиновой или обыкновенной, но просмоленной пробкой (примечание 3), в которую вставляют 2 стеклянные трубки; одна, для впуска пара, доходит до дна колбы, а другая присоединена к нисходящему холодильнику. Пробку прикрепляют к колбе проволокой. Стеклянная трубка, соединенная с холодильником, должна иметь внутренний диаметр не менее 12 мм. Конец форштосса первого холодильника соединен со вторым холодильником. Длина каждого холодильника 120 см; конец форштосса второго холодильника соединяют через пробку с расширенной частью аллонжа, узкий конец которого имеет диаметр не менее 8 мм и входит через пробку в горло 2-литровой колбы для отсасывания. К боковому отводу этой колбы присоединена трубка, ведущая к отсасывающему вентилятору, посредством которого удаляются газы, выделяющиеся во время последующей перегонки (примечание 4). В 5-литровую колбу помещают около 2 л реакционной смеси из серной кислоты и ацетона (примечание 5). Колбу подогревают открытым пламенем горелки и время от времени взбалтывают. Примерно через 15—20 мин. начинается реакция, что видно по выделению газа (главным образом сернистого газа), причем реакция продолжается около 3 мин. (примечание 6). К концу этого времени и в продолжение следующих 3 мин. в колбу пускают струю водяного пара. За это время отгоняется большое количество мезитилена, и его следует собрать отдельно от последующего погона. Перегонку с паром продолжают с такой скоростью, чтобы около 800 мл перегнались за 25—30 мин. Это составляет второй погон. К концу этого времени перегонку прекращают, воду из перегонной

колбы сливают, а смолистый остаток еще горячим выливают в глиняную банку для мусора.

Все количество первоначальной реакционной смеси требует пяти таких перегонок, как описано выше. Первые фракции каждой из пяти перегонок соединяют вместе; слой мезитилена отделяют от воды, промывают взбалтыванием с раствором едкого натра до тех пор, пока не перестанет ощущаться запах сернистого газа; затем его дважды промывают водой и перегоняют. Первая порция дистиллата состоит из небольшого количества воды и мезитилена; ее прибавляют к смеси вторых фракций. Фракция, перегоняющаяся до 210°, собирается отдельно. Вторые дистиллаты так же, как и первые, соединяются вместе, промываются и затем перегоняются. Фракцию, отгоняющуюся при температуре до 210°, соединяют с соответствующей фракцией первых погон.

Эти соединенные фракции с т. кип. до 200° и 15 г металлического натрия помещают в 2-литровую перегонную колбу, на боковой отвод которой надета резиновая трубка с зажимом Мора.

Колбу соединяют с обратным холодильником и смесь нагревают около 3 час. при температуре несколько ниже температуры кипения. В течение этого времени примеси разрушаются расплавленным металлическим натрием с образованием желатинообразной красноватой массы. Обратный холодильник удаляют и колбу соединяют с нисходящим холодильником. Смесь подвергают перегонке и отгоняют около $\frac{2}{3}$ жидкости. Остаток охлаждают и жидкость, слитую с твердого осадка, перегоняют отдельно, собирая фракцию до 210°.

Дистиллаты, полученные после обработки натрием, подвергают перегонке с хорошим дефлегматором (длиной не менее 30 см) и собирают фракцию, кипящую при 163—167°. Выход этой фракции составляет 430—470 г (13—15% теоретич.); однако часто он бывает выше 500 г, а в некоторых опытах достигал 600 г (примечания 7 и 8).

2. Примечания

1. Охлаждение реакционной колбы должно быть весьма эффективным, для чего применяют слой в 10—15 см надлежаще приготовленной смеси из льда и соли. Если нет достаточного охлаждения, то продолжительность приливания серной кислоты значительно увеличивается, при условии, что температура в реакционной смеси будет поддерживаться в указанных выше пределах.

2. Во время стояния исходной реакционной смеси температура постепенно повышается в течение 6—10 час. до 40—50°, а затем постепенно падает. Весьма вероятно, что к концу этого времени (когда колба вновь охладится) реакционную смесь можно подвергнуть перегонке, причем можно предполагать, что будут

получены столь же хорошие выходы, как и после стояния в течение 18—24 час.

3. Если при перегонке реакционной смеси и серной кислоты с водяным паром пользуются корковой пробкой, то она должна быть хорошо просмолена и прикреплена проволокой к горлу колбы. Эта предосторожность необходима, так как обыкновенная пробка сильно разъедается парами реакционной смеси и настолько размягчается, что требуется повторное закрепление ее проволокой для того, чтобы она не выскочила. Резиновая пробка дает лучшие результаты и может служить для нескольких операций.

4. Выделяющиеся газы можно улавливать с помощью соответственной ловушки (рис. 4, на стр. 100). Однако ловушка эта может оказаться недостаточной в случае выделения больших объемов газа в течение короткого периода времени.

5. Выделение газа настолько сильно, что в описанном приборе нельзя одновременно перегонять более 2 л исходной реакционной смеси. Соединения аппаратуры, в которой ведется получение из реакционной смеси мезитилена, должны быть достаточно плотными, так как выделяющиеся при нагревании пары обладают очень раздражающими свойствами.

6. Продукт, который отгоняется в начальный период нагрева и в продолжение первых трех минут перегонки с водяным паром, является вполне удовлетворительным материалом; дальнейшая перегонка с паром дает лишь небольшое количество чистого продукта. Обе порции дистиллата собирают отдельно, так как вторая фракция всегда содержит значительное количество высококипящей примеси, которая ведет к образованию эмульсии с щелочью при очистке. Ацетон при этом способе не регенерируется.

Механизм реакции несомненно следующий: длительное соприкосновение серной кислоты с ацетоном ведет к конденсации нескольких молекул ацетона с образованием продуктов альдольной конденсации. Эти продукты распадаются с образованием мезитилена только при повышении температуры, которое имеет место во второй части синтеза.

7. Большие отклонения в выходах, упомянутые в экспериментальной части, вероятно, зависят от незначительных изменений степени чистоты исходных продуктов. За последние годы средний выход в большом числе опытов составлял 510 г. Такое улучшение зависит, в частности, от улучшения качества технического ацетона.

8. Другой метод очистки сырого материала был применен при проверке метода, причем был получен продукт несколько более высокого качества, чем при очистке с помощью металлического натрия. Метод этот состоит в следующем.

Соединенные дистиллаты обрабатывают равным объемом концентрированной серной кислоты и раствор нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 1 часа, причем смесь время

от времени взбалтывают или, еще лучше, механически перемешивают. По охлаждении выкристаллизовывается мезитиленсульфокислота; не просульфированный продукт остается в виде маслянистого слоя на поверхности.

Смесь фильтруют через фланель или через стеклянный фильтр и кристаллы промывают 60—70%-ной серной кислотой. Маслянистый слой вновь нагревают с серной кислотой, как сказано выше. Кислотный и маслянистый фильтраты после двух обработок серной кислотой подвергают перегонке с паром и полученные дистиллаты смешивают со следующей партией материала. Кристаллы смешивают с 2 л 15%-ной соляной кислоты и нагревают с обратным холодильником в течение 2—3 час. После этого реакционную смесь перегоняют с паром, мезитилен отделяют, сушат хлористым кальцием и фракционируют. Собирают фракцию с т. кип. 163—167°.

3. Другие методы получения

Мезитилен может быть получен: действием серной кислоты¹ на ацетон; действием соляной кислоты на ацетон под давлением и при температурах от 100 до 200°; конденсацией ацетона, причем в качестве катализатора применяется силикагель или окись алюминия²; метилированием бензола, толуола или *m*-ксилола⁴.

¹ Kane, J. prakt. Chem. (1) 15, 129 (1838); Fittig, Ann. 141, 131 (1867); Fittig, Brueckner, Ann. 147, 43 (1868); Varenne, Bull. soc. chim. (2) 40, 266 (1883); Orndorff, Young, Am. Chem. J. 15, 256 (1893); Käster, Stalberg, Ann. 278, 210 (1893); Noyes, Am. Chem. J. 20, 807 (1898); Tistchenko, Bull. soc. chim. 47, 1137 (1930).
² Dolgov, Wolnow, Ber. 63, 3072 (1930); Sucharda, Kuczynski, Roczniki Chem. 14, 1182 (1934) [C. A. 29, 6214 (1935)].

³ Mitchell, Reid, J. Am. Chem. Soc. 53, 330 (1931); I. G. Farbenind. A.-G., germ. pat. 597059 [C. A. 28, 5082 (1934)].

⁴ Smith, Cass, J. Am. Chem. Soc. 54, 1603 (1932); Norris, Ingraham, там же 60, 1422 (1938); Norris, Vaala, там же 61, 2131 (1939); Norris, Arthur, Jr., там же 62, 874 (1940).