

Versuchsweise bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet hatte, war mir an sich von grossem Interesse, weil dadurch die von mir ausgesprochenen Folgerungen über die Constitution des Kupfervitriols eine wichtige Bestätigung erfahren.

600. Ad. Claus: Ueber die Einwirkung concentrirter, resp. rauchender Schwefelsäure auf aromatische Ketone.

(Eingegangen am 8. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem letzten Heft Dieser Berichte S. 2623 unter dem gleichen Titel veröffentlichte Mittheilung Krekeler's veranlasst mich, zu bemerken, dass wir ganz ähnliche Beobachtungen, wie sie über die bald zersetzende, bald sulfonirende Einwirkung der Schwefelsäure von Krekeler für die gemischten fett-aromatischen und die fetten Thiänyl-Ketone mitgetheilt sind, schon vor längerer Zeit für die wirklichen aromatischen Ketone gemacht haben. — Es war bei Gelegenheit unserer Untersuchungen »Ueber die Gewinnung von alkylirten Anthracenen aus alkylirten Diphenylketonen¹⁾«, dass ich Hrn. Markstahler veranlasste, Mesitylphenylketon mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um so event. eine Wasserabspaltung zu erzielen. — Der Versuch ergab — wie schon l. c. hervorgehoben — das gewünschte Resultat nicht; vielmehr wurde in beträchtlicher Menge Benzoësäure erhalten, und Mesitylsulfonsäure²⁾, die durch ihr charakteristisches Baryumsalz definirt wurde. Dieses Barytsalz krystallisirt mit 9 Molekülen Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{10}SO_3)_2 Ba + 9H_2O$:
H ₂ O	22.88	23.24 pCt.
	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2 Ba$:
Ba	25.02	25.60 pCt.

Es war demnach eine Spaltung unter der Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt, derart, dass der einfache Benzolrest mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Bildung von Benzoësäure in Bindung geblieben, der alkylirte Benzolrest dagegen mit der Sulfongruppe zusammengetreten war. — In der Voraussicht, dass bei dieser Reaction

¹⁾ Claus und Elbs: Diese Berichte XVIII, 1799.

²⁾ Die nähere Beschreibung befindet sich in der, im März dieses Jahres erschienenen Inaug.-Dissertation des Hrn. Markstahler: Karlsruhe, Braunsche Hofbuchdruckerei. —

der Sulfonrest an diejenige Stelle des alkylirten Benzolrestes treten würde, an welcher in dem Keton der Carbonylrest angelagert ist, schien mir die Reaction geeignet, zum Stellungsnachweis der Ketonbindung verwandt zu werden. In Gemeinschaft mit Hrn. Hartmann untersuchte ich damals ein aus Benzoylchlorid und Cymol nach der Friedel-Crafft'schen Reaction erhaltenes Phenyl-*p*-Cymylketon, und es handelte sich um die Entscheidung der Frage, ob der Eintritt des Benzoylrestes (also die Ketonbindung) in das Paracymol an der Stelle eines dem Propyl-, oder dem Methyl-Rest des Cymols benachbarten Wasserstoffatoms stattgefunden hat. — Durch etwa 3stündiges Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf die Temperatur des Dampfades wird das Phenylcymylketon vollständig zerlegt in Benzoëssäure und Cymol- α -Sulfonsäure — letztere charakterisirt durch das schwerlösliche, mit 3 Molekülen Wasser krystallisirende Barytsalz. Da sich nun nach den Untersuchungen von Claus und Cratz¹⁾ beim Sulfoniren des *p*-Cymols bei 100° C. in gesteigerter Menge die *p*-Cymyl- β -Sulfonsäure, welche die Sulfongruppe benachbart dem Propylrest enthält, bildet, bei dieser Zersetzung des genannten Ketons aber keine Spur dieser β -Sulfonsäure erhalten wird, so ist wohl kein anderer Schluss gestattet, als der, dass die bei der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure aus dieser durch ihre eigene Zersetzung entstehende Sulfongruppe dahin dirigirt wird, wo vorher die Ketonbindung statt hatte²⁾. — Ich beabsichtige, um diese Gesetzmässigkeit ganz sicher zu stellen, noch weitere Versuche in diesem Sinn — zunächst mit dem *p*-Tolylphenylketon und dem *o*-Tolylphenylketon — ausführen zu lassen. — Diese Versuche werden zugleich zur Entscheidung der Frage³⁾ beitragen, ob bei einseitig alkylirten Diphenylketonen regelmässig die alkylirte Seite sulfonirt wird, während der nicht alkylirte Benzolrest mit der Carbonylgruppe verbunden bleibt und also Benzoëssäure bildet. — Und daran schliesst sich dann die weitere Frage an: Wenn es sich um beiderseits, aber an beiden Seiten verschieden — sei es der Zahl oder der Länge der Seitenketten nach, oder bei gleicher

¹⁾ Diese Berichte XIII, 901 und XIV, 2141.

²⁾ Hartmann: Inaug.-Dissertation, Freiburg, Mai 1886. Universitäts-Buchdruckerei Lehmann.

³⁾ Beiläufig sei hier erwähnt, dass auch das von Marktahler (Inaug.-Dissertat. S. 29) dargestellte Pseudocumylphenylketon, welches bei 328—329° C. (uncorr.) siedet, beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° C. in Benzoëssäure und die (1. 3. 4.) Trimethylbenzol-(6)-Sulfonsäure gespalten wird. Ebenso liefert das von Elbs und Steinicke im hiesigen Laboratorium studirte α -Naphthylphenylketon Benzoëssäure und allerdings β -Naphthylsulfonsäure (vergl. Diese Berichte XIX, 1966). —

Anzahl gleicher Seitenketten der Stellung nach — alkylierte Diphenylketone handelt, an welchem Phenylrest findet dann die Sulfonirung statt, und welcher bleibt mit der Carbonylgruppe verbunden und geht in die zugehörige Carbonsäure über? — Auch auf diese Frage bezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff nehmen lassen.

Während also die alkylierten Diphenylketone beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure zerfallen, liefern sie beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte, oder bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure in mässig gesteigerter Temperatur Sulfonsäuren. So ist z. B. von Hrn. Markstahler eine Mesitylphenylketonsulfonsäure dargestellt, deren Barytsalz bei der Analyse zu der Formel: $(C_{16}H_{15}O \cdot SO_3)_2 \cdot Ba$ führte.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	18.52	18.70 pCt.

Ebenso hat Hr. Markstahler aus dem Pseudocumylphenylketon eine Disulfonsäure und Hr. Hartmann aus dem *p*-Cynylphenylketon ebenfalls eine Disulfonsäure erhalten; doch bedürfen diese Säuren noch der näheren Untersuchung. —

In gewisser Beziehung scheint dem Gesagten gegenüber das von Elbs und Larsen¹⁾ untersuchte *p*-Xylylphenylketon eine Ausnahme zu machen, insofern dasselbe beim Behandeln mit krystallisirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad — allerdings unter theilweiser Verkohlung — nur *p*-Xylylphenylketon-Disulfonsäure liefert. Das in warzenförmigen Krystallaggregaten erhaltene Barytsalz entsprach bei der Analyse der Formel:

$$(C_{15}H_{12}O \cdot SO_3)_2 Ba + 2 H_2O:$$

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.46	6.65 pCt.
Ba	25.35	25.33 „

Doch sollen auch mit diesem Keton die Versuche, ob es nicht in *p*-Xylylsulfonsäure und Benzoesäure durch Schwefelsäure unter bestimmten Umständen gespalten werden kann, nochmals wiederholt werden. —

¹⁾ Diese Berichte XVII. 2848.