

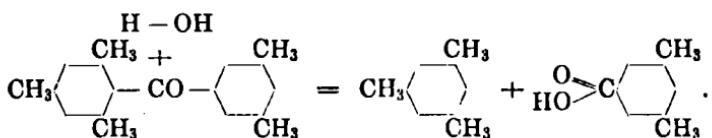
290. M. Weiler: Ueber die Spaltbarkeit von Homologen des Benzophenons durch Halogenwasserstoffsäuren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 20. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die soeben erschienene Abhandlung von Klages: »Ueber die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern«¹⁾ veranlasst mich zu folgender, denselben Gegenstand betreffenden Notiz.

Schon vor einigen Monaten constatirte ich im Verlauf einer demnächst erscheinenden Arbeit, dass Mesitoylmesitylen durch achtstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160—180° zu 50 pCt. in Mesitylen und Mesitylensäure gespalten wird.



Der indifferente Rest enthielt neben andern Producten auch das gewünschte normale Reductionsproduct, das Pentamethylidiphenylmethan. Diese Spaltung war deshalb so überraschend, weil die Homologen (z. B. Benzophenon²⁾, *p*- und *m*-Methylbenzophenon³⁾, *p*-Aethylbenzophenon⁴⁾, Di-*p*-Tolylketon⁵⁾, *as*-Benzoyl-*m*-xylol⁶⁾) bei gleicher Behandlung, soweit aus den Angaben ersichtlich, glatt die entsprechenden Diphenylmethane liefern. Weitere Versuche ergaben, dass auch concentrirte Salzsäure unter ähnlichen Bedingungen in derselben Weise, jedoch nur zu 15 pCt., spaltet. Das constitutionell verwandte Benzoylmesitylen wird mit concentrirter Salzsäure zu 40 pCt. und mit concentrirtem Bromwasserstoff zu 62 pCt. in Benzöösäure und Mesitylen gespalten. Durch Kochen mit alkoholischem Natron oder Natriumamylat in Amylalkohol tritt dagegen nur minimale Spaltung ein. Auf andere Weise gelingt es indessen leicht, diese Ketone zum entsprechenden Diphenylmethan zu reduciren. Das Mesitoylmesitylen giebt mit Zinkstaub und wässrig-alkoholischem Kali nach der Methode von Elbs⁵⁾ quantitativ das entsprechende Hydrol, welches durch Jodwasserstoff und Phosphor glatt in Pentamethylidiphenylmethan übergeht.

Beim Durchsehen der Literatur der Benzophenone stellte sich heraus, dass ähnliche Spaltungen schon einige Male beobachtet waren. So constatirte Louise⁶⁾ die Spaltung des Benzoylmesitylens in Me-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1549.

²⁾ Diese Berichte 7, 1623.

³⁾ Diese Berichte 12, 2298.

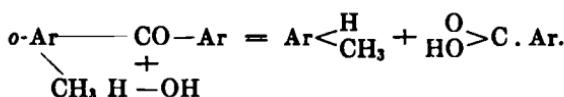
⁴⁾ Diese Berichte 15, 1682.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 184.

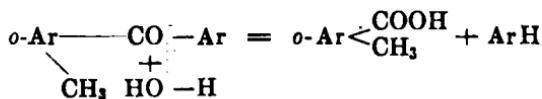
⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 6, 206.

sitylen und Benzoësäure beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd, beim Erhitzen mit trockener Pottasche oder Schmelzen mit Kali-Elbs¹⁾ spaltete durch Erwärmen mit concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure Benzoyl-*p*-xylol, Benzoyl-mesitylen, Benzoyl-pseudocumol, Benzoyl-*p*-cymol, Benzoyl-naphtalin (α) in Benzoësäure und die Sulfosäure des anderen aromatischen Kohlenwasserstoffes. Hierhin gehört auch wohl die Beobachtung von Victor Meyer²⁾ und seinem Schüler Muhr²⁾, dass die Verbindungen $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr mehr oder weniger vollständig in $\text{ArH} +$ Bernsteinsäure gespalten werden, wenn zu der Seitenkette sich ein oder zwei Alkyle in Orthostellung befinden. Andernfalls tritt keine oder nur minimale Spaltung der Arracyl- β -propionsäuren ein.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich sehr wahrscheinlich die Gesetzmässigkeit, dass *o*-Methylbenzophenone durch Säuren leicht in den zur Carbonylgruppe *o*-methylirten Kohlenwasserstoff und die Carbonsäure des anderen Kohlenwasserstoffes gespalten werden.



Eine Spaltung im Sinne:



trat niemals ein, wie durch die Einheitlichkeit der beiden Spaltungsproducte nachgewiesen wurde.

Die allein hiermit nicht harmonirende Reduction des *as*-Benzoyl-*m*-xylols ist vorläufig bedeutungslos, da Angaben über Verlauf und Ausbeute der Reaction fehlen.

Von der für die nächste Zeit in Aussicht genommenen weiteren experimentellen Prüfung der Gesetzmässigkeit und Uebertragung auf analoge Fälle nehme ich mit Rücksicht auf die eingehende Bearbeitung dieses Gebietes durch Klages Abstand; dagegen sollen α -substituirte aromatische Alkohole auf das Ausbleiben sonst allgemein gültiger Reactionen untersucht werden. Das erwähnte $\alpha\alpha$ -substituirte Penta-methylbenzhydrol reagirt z. B. weder mit Benzoylchlorid und Natronlauge, noch mit kaltem Essigsäureanhydrid, noch mit kaltem Phenylisocyanat.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 465.

²⁾ Diese Berichte 28, 1270, 3215.

Experimentelles.

Das von Fittig und Brückner¹⁾ nur in unreinem Zustand erhaltenen Mesitoylchlorid wurde durch Destillation im Vacuum als ein stark lichtbrechendes, bei 109.5° (corr.) unter 10 mm siedendes Oel erhalten, dessen Geruch an Benzoylchlorid erinnert.

C_9H_9OCl . Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 21.05.
(Zersetzung durch alkoholisches Natron.)

Mesitoylmesitylen.

Eine Lösung von 6.5 g Mesitoylchlorid und 8 g Mesitylen in 35 ccm Schwefelkohlenstoff wurden mit 7 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen versetzt. Nach 2½-stündigem Stehen wurde noch 1½ Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Durch Krystallisation der Fraction 192—205° (corr.) bei 11.5 mm aus Alkohol wurden 7.6 g Mesitoylmesitylen erhalten.

$C_{18}H_{20}O$. Ber. C 85.71, H 7.94.
Gef. » 85.28, » 8.37.

Das Keton krystallisiert aus Alkohol, in welchem es heiss leicht, kalt mässig löslich ist, in farblosen, concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 84—85°. Petroläther löst etwas besser und liefert besser ausgebildete Prismen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Keton mit citronengelber Farbe auf, welche durch Salpeterzusatz verschwindet. Mit seinen Homologen theilt das Keton die grosse Neigung zur Ueberschmelzung und Uebersättigung seiner Lösungen.

Mesitoylmesitylen, Jodwasserstoff und Phosphor.

3.3 g Keton, 3 ccm Jodwasserstoff (Sdp. 125—127°) und 0.5 g Phosphor wurden 8 Stunden auf 160—180° erhitzt. Die von 0.3 g unverändertem Phosphor getrennten Reactionsproducte geben an Natronlauge 1 g sogleich völlig reine Mesitylensäure ab, deren Einheitlichkeit durch Krystallisation festgestellt wurde.

Die neutralen Producte ergaben die Fractionen:

1. 166.5—176.5° (corr.) nach Mesitylen riechendes, leicht bewegliches Oel.
2. 186—194.5° (corr.) bei 10 mm 1.1 g etwas bräunliches, dickes Oel.
3. Rückstand = 0.1 g.

Die erste Fraction lieferte mit Salpeter-Schwefelsäure 1.5 g sogleich fast reines Trinitromesitylen, dessen Einheitlichkeit durch Krystallisation aus Amylalkohol erwiesen wurde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 47.

Aus der alkoholischen Lösung der zweiten Fraction schieden sich wenig flache Nadeln vom Schmelzpunkt 67—68° aus, identisch mit dem später zu beschreibenden Pentamethyldiphenylmethan. Die anderen in den Mutterlaugen noch enthaltenen Producte wurden nicht untersucht.

Mesitoylmesitylen und Salzsäure.

1 g Keton und 10 ccm rauchende Salzsäure lieferten nach 22-stündigem Erhitzen auf 150—160° 0.1 g Mesitylensäure und 0.85 g unverändertes Keton. Mesitylen war nur durch Geruch wahrnehmbar.

Benzoylmesitylen und Bromwasserstoff.

1.6 g Benzoylmesitylen wurden mit 10 ccm Bromwasserstoff (spec. Gewicht 1.49) 18 Stunden auf 190° erhitzt. Die von Spuren kohliger Substanz getrennte Reactionsmasse ergab 0.55 g Benzoësäure, 0.45 g Mesitylen und 0.15 g dickes, schwach braunes Oel, anscheinend unverändertes Keton. Mesitylencarbonsäure und Benzol wurden nicht gebildet.

Benzoylmesitylen und Salzsäure.

1.6 g Keton wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure 18 Stunden auf 190° erhitzt. Nach Abscheidung der hier in etwas grösserer Menge gebildeten kohligen Zersetzungspoducte wurden 0.35 g sogleich reiner Benzoësäure und nicht bestimmte Mengen von Mesitylen und unverändertem Keton erhalten.

Benzoylmesitylen und Natriumamylat.

1 g Keton wurde mit einer Lösung von 0.25 g Natrium in 10 ccm Amylalkohol 11 Stunden zum Sieden erhitzt. Abgesehen von einer gerade zur Schmelzpunkt-Bestimmung (110—113°) ausreichenden Menge Säure (anscheinend Benzoësäure) wurde das Keton unverändert wieder zurückgewonnen. Aehnlich wirkte auch äthylalkoholisches Natron. Auf eine nähere Charakterisirung des in diesen Versuchen regenerirten, nicht erstarrenden Benzoylmesitylens musste verzichtet werden, weil die Carbonylgruppe in Folge von *o*,*o*-Substitution nicht reactionsfähig ist.