

einem Körper, der bisher fast ohne Anwendung war, einen Weg in die Industrie gebahnt zu haben.

Zu wünschen wäre es aber, dass ein mit reinem Wasser bereitetes Hyperoxyd, wenn auch nur von obiger Stärke, in den Handel gebracht würde, da auch dieses schon manche nützliche Verwendung finden dürfte. Der Preis müsste freilich ein erschwinglicher sein, was nach den Mittheilungen von Brodie und J. Thomsen auch leicht sein könnte.

Noch mag hier bemerkt werden, dass in Dingler's polyt. Journal eine Notiz enthalten ist (B. 109. 1873), nach welcher Commerzien-Rath E. Schering in Berlin das Hyperoxyd von vorzüglicher Qualität fabrikmässig erzeugen soll.

### 281. H. Plascuda und Th. Zincke: Ueber Derivate des Benzyltoluols und der Tolyphenylketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Bingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> haben wir den Nachweis geliefert, dass Zincke's Benzyltoluol mindestens zwei isomere Modifikationen enthält; die eine, welche bei der Oxydation die  $\alpha$ -Benzoylbenzoesäure liefert, gehört der Parareihe an, die andere, welche in  $\beta$ -Benzoylbenzoesäure übergeht, scheint ein Orthoderivat zu sein<sup>2)</sup>. Die früher von Milne<sup>3)</sup> aus dem Benzyltoluol dargestellten Derivate können sich also möglicherweise von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen herleiten; sie sind jedenfalls in Bezug auf Herkunft noch ziemlich unsicher. Da die  $\alpha$ -Modifikation in dem Benzyltoluol vorherrscht, so liegt es nahe, jene Derivate mit dieser Modifikation in Beziehung zu bringen, doch kann ein thatsächlicher Beweis für eine derartige Ansicht nicht geführt werden. Wir haben es deshalb nicht für überflüssig gehalten, jene Ansicht etwas näher zu prüfen und den experimentellen Beweis für die Zugehörigkeit jener Derivate zu liefern.

Beide Benzyltoluole lassen sich in sehr gut charakterisirte Verbindungen überführen, das  $\alpha$ -Benzyltoluol in das feste bei 54° schmelzende  $\alpha$ -Tolyphenylketon und in die bei 194° schmelzende  $\alpha$ -Benzoylbenzoesäure, das  $\beta$ -Benzyltoluol in die  $\beta$ -Benzoylbenzoesäure, welche im wasserhaltigem Zustande bei 85—87°, wasserfrei bei 127—128° schmilzt. Gelang es, die Benzyltoluolderivate durch einfache Reac-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 16.

<sup>2)</sup> Vergl. Kollarits u. Merz, diese Berichte VI, 538 und Behr u. van Dorp VII, 16.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, 683.

tionen in Verbindungen überzuführen, welche auch aus obigen Derivaten dargestellt werden konnten, so war der Nachweis der Zusammengehörigkeit geliefert.

Wir haben zunächst die beiden Nitroderivate von Milne  $C_{14}H_{10}(NO_2)_2$  und  $C_{14}H_{11}(NO_2)O$  mit dem festen Tolyphenylketon zu verknüpfen gesucht. Das Dinitrobenzyltoluol  $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$  wurde durch Oxydation in das entsprechende Keton umgewandelt. Diese Umwandlung gelingt leicht durch längeres Kochen mit Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. oder durch Erhitzen der essigsäuren Lösung mit Chromsäure. Das erhaltene Dinitrotolyphenylketon  $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$  schmolz bei  $126\text{--}127^\circ$ , in höherer Temperatur zersetzte es sich ohne zu sublimieren. Aus heisser Essigsäure krystallisierte es in dicken gelblichen Nadeln, aus heissem Alkohol in seidenglänzenden Blättchen; von Benzol und Chloroform wird es ziemlich leicht gelöst, weniger leicht von Aether.

Wir hofften nun durch Nitriren des  $\alpha$ -Tolyphenylketons dieselbe Nitroverbindung zu erhalten; in der That lässt sich das Keton mit grosser Leichtigkeit durch rauchende Salpetersäure nitriren. Das erhaltene Nitroprodukt ist aber keine Dinitroverbindung sondern ein Mononitroderivat  $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ ; es krystallisiert aus heissem Alkohol in breiten glänzenden Blättern oder auch in kompakteren Nadeln; in heisser Essigsäure, in Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Es schmilzt wie die Dinitroverbindung bei  $126\text{--}127^\circ$ , ist aber unzersetzt flüchtig und sublimiert mit grosser Leichtigkeit in glänzenden Blättchen. Diese Eigenschaften zeigen schon zur Genüge, dass das Mononitrotolyphenylketon identisch mit dem von Milne aus Benzyltoluol dargestellten Körper von gleicher Zusammensetzung ist, wir haben diese Identität ausserdem noch durch eine genaue Vergleichung beider Verbindungen definitiv festgestellt. Für das Mononitroderivat aus Benzyltoluol ist somit die Herkunft festgestellt worden, es leitet sich von der Para-Modifikation ab.

Das feste Tolyphenylketon wurde jetzt in ein Gemisch von Salpetersäure eingetragen, aber auch hierbei entsteht keine Dinitroverbindung, sondern es bildet sich Trinitro-tolyphenylketon.  $C_{14}H_9(NO_2)_3O$ ; dasselbe krystallisiert aus heisser Essigsäure oder heissem Alkohol in kleinen, gelblichen prismatischen Krystallen mit gut ausgebildeten glänzenden Flächen, welche bei  $165^\circ$  schmelzen und sich in höherer Temperatur, ohne zu sublimieren, zersetzen. Ganz dieselbe Verbindung bildet sich, wenn das Mononitroketon in das erwähnte Säuregemisch eingetragen wird.

Schliesslich haben wir das oben beschriebene Dinitroketon mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und durch diesen Versuch dann endlich die Herkunft desselben festgestellt. Es entstand hierbei ein Trinitroderivat, welches in seinen Eigenschaften so vollständig mit

dem direct erhaltenen übereinstimmte, dass wir an eine Identität nicht wohl zweifeln können; das Dinitrobenzyltoluol leitet sich demnach ebenfalls von dem Parabenzyltoluol ab.

Die mit dem Keton ausgeführten Nitrirungsversuche zeigen deutlich, dass durch den Eintritt von 1 At. O an Stelle von 2 At. H der Charakter der Verbindung in Bezug auf Substitutionserscheinungen ein anderer geworden ist. Während des Benzyltoluol  $C_6H_5---CH_2---C_6H_4---CH_3$  je nach den Bedingungen zwei oder vier Nitrogruppen aufnimmt, die sich wahrscheinlich auf beide Benzolreste vertheilen, tritt in den Körper  $C_6H_5---CO---C_6H_4---CH_3$  eine ungrade Anzahl — eine oder drei — ein. In dem Kohlenwasserstoff sind anscheinend die Gruppen  $C_6H_5$  und  $C_6H_4$  gleichwerthig, in dem Keton dagegen kommt das  $C_6H_4$  schon als einfach substituirte Gruppe zur Geltung und der noch nicht angegriffene Rest  $C_6H_5$  stellt durch Aufnahme einer anderen Gruppe an Stelle von Wasserstoff gewissermaßen den Gleichgewichtszustand wieder her.

In dem Mononitroketon müsste dieser Auffassung zufolge die Nitrogruppe in das  $C_6H_5$  eingetreten sein, im Trinitroketon würden zwei Nitrogruppen im  $C_6H_5$ , eine im  $C_6H_4$  stehen, im Dinitroketon endlich fände gleichmässige Vertheilung statt.

Wir haben versucht, diese Folgerungen auch auf experimentellen Wege zu begründen und die Stellung der Nitrogruppe in den erwähnten Derivaten direct zu ermitteln gesucht. Leider haben diese Versuche nicht ganz zum Abschluss gebracht werden können, sie haben aber doch für einige Verbindungen ein bestimmtes Resultat ergeben und sollen später fortgesetzt und weiter ausgedehnt werden. Durch Oxydation lässt sich bekanntlich das Keton resp. die Benzoylbenzoesäure spalten, die Gruppe  $C_6H_5---CO$  geht in Benzoesäure, der Rest der Hauptsache nach in Kohlensäure und Essigsäure über. Gelingt eine gleiche Spaltung bei den Nitroderivaten, so müssen, wenn  $NO_2$ -Gruppen in  $C_6H_5$  stehen, nitrirte Bezoensäuren entstehen, während der Rest anderweitig verbrennt. In der That lassen sich die nitrirten Ketone, wenn auch bei Weitem weniger leicht wie das reine Keton, in der angedeuteten Weise spalten; die Spaltung wird durch längeres Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure erreicht. Das Dinitroketon giebt bei dieser Behandlung ganz bestimmte und scharfe Resultate; es geht in Paranitrobenzoesäure und Dinitrobenzoylbenzoesäure über. Beide Säuren lassen sich nur schwierig — am besten durch die Kalisalze — trennen; die Paranitrobenzoesäure, welche reichlich entsteht, wurde durch ihre Eigenschaften und das Studium ihrer Salze genau nachgewiesen; die Dinitrobenzoylbenzoesäure  $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$ , welche nur in geringer Menge erhalten werden konnte, durch Analyse ihres Baryt-

salzes. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Blättchen, aus verdünnten Alkohol in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 211—212°. Direct lässt sie sich nicht aus der  $\alpha$ -Benzoylbenzoesäure darstellen, man erhält eine isomere Säure, — welche bei 240° schmilzt. (Vergl. den folg. Artikel.)

In dem Dinitrobenzyltoluol sind also in der That die beiden Nitrogruppen gleichmässig vertheilt und zwar steht, wie aus der Bildung der Para-Nitrobenzoesäure folgt, die  $\text{NO}_2$ -Gruppe in  $\text{C}_6\text{H}_5$  in der Parastellung.

Weniger glatte Resultate hat das Mononitroketon gegeben; dasselbe wird von dem Oxydationsgemisch bei Weitem heftiger angegriffen und grösstentheils verbrannt; trotz mehrfacher Wiederholung der Oxydation ist es noch nicht gelungen, das erste Oxydationsprodukt die Mononitrobenzoylbenzoesäure zu erhalten. Die Oxydation geht weiter und als Hauptprodukt wurde neben Benzoesäure eine Nitrobenzoesäure erhalten, welche gegen 140° schmolz und deren Barytsalz mit 4 Mol. Wasser krystallisirte. Diese Resultate lassen sich schwer interpretiren; sie werden nur verständlich, wenn man annimmt, dass das zur Oxydation angewandte Keton entweder eine isomere Verbindung von der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{---CH}_3$  oder noch unverändertes Keton enthalten hat, denn die Bildung von Benzoesäure neben Nitrobenzoesäure kann doch wohl nur dann stattfinden, wenn die Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO}$  vorhanden ist. Eine derartige Verunreinigung des Nitroketons können wir vorläufig aber nicht zugeben und müssen die endgültige Entscheidung von weiteren Versuchen abhängig machen. Jedenfalls zeigt die Bildung der gegen 140° schmelzenden Nitrosäure, dass die  $\text{NO}_2$ -Gruppe nicht in der Parastellung, sondern wahrscheinlich in der Metastellung vorhanden ist.

Die beiden andern Nitroderivate — das Trinitroketon und das Tetranitrobenzyltoluol — haben wir noch nicht oxydirt, vielleicht führen dieselben zu einer neuen Dinitrobenzoesäure.

Auch die Sulfoderivate sind mit in den Kreis der Untersuchung gezogen worden; durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzyltoluol entstehen mindestens zwei Sulfosäuren, von denen Milne eine mit Hülfe des Kalisalzes im reinen Zustande dargestellt hat. Wir haben viel Mühe und Zeit darauf verwendet, um Milne's Versuche zu ergänzen und auch die zweite Sulfosäure in einen zur Untersuchung tauglichen Zustand überzuführen; unsere Versuche sind aber erfolglos geblieben. Alle von uns aus dem nicht krystallisirbaren Kalisalz dargestellten Derivate zeichneten sich durch eine gleiche Unfähigkeit zum Krystallisiren aus und waren ohne Ausnahme leicht löslich, bei der Analyse gaben sie überdies schlecht stimmende Zahlen, so dass schliesslich weitere Versuche aufgegeben wurden.

Wir hofften nun wenigstens aus dem krystallisirten Kalisalz durch Schmelzen mit Kali Verbindungen herstellen zu können, welche wenn auch auf Umwegen, mit den Ketonen resp. den Säuren verglichen werden konnten, aber auch hier haben wir ohne Erfolg gearbeitet. Beim Schmelzen mit Kali wird nicht allein die OH-Gruppe an die Stelle des  $\text{SO}_3\text{H}$  gebracht, es findet zugleich Oxydation des  $\text{CH}_2$  zu CO und COOH, sowie Oxydation des  $\text{CH}_3$  statt. Neben Phenolen erhält man Paraoxybenzoesäure und kleine Mengen einer höheren Säure, wahrscheinlich  $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})_2\text{O}_3$ , die vielleicht aus der Benzoylbenzoesäure darstellbar ist. Aehnliche Produkte wurden aus dem isomeren amorphen Kalisalze dargestellt, nur entsteht hier neben der Paraoxybenzoesäure noch Salicylsäure. Diese Resultate gestatten natürlich keinen bestimmten Schluss, doch darf man wohl annehmen, dass die krystallisirbare Sulfosäure aus dem  $\alpha$ -Benzyltoluol entstanden ist, während die nicht krystallisirbare ein Gemenge verschiedener Säuren ist.

Wie man aus dem Mitgetheilten ersieht, sind noch keine Derivate bekannt, welche mit Sicherheit vom  $\beta$ -Benzyltoluol abstammen. Wir sind im Verlaufe unserer Untersuchung dazu geführt worden, einige derselben darzustellen, haben aber auf jedes eingehende Studium Verzicht geleistet, da die Natur dieser Derivate keine Garantie der Reinheit bietet; sowohl aus dem flüssigen  $\beta$ -Tolylphenylketon, wie aus der  $\beta$ -Benzoylbenzoesäure wurden nur unkrystallisirbare harzige Produkte erhalten. Zu diesen Versuchen wurden wir durch die Beobachtung geführt, dass bei der Nitrirung des Benzyltoluols ein zweites Dinittrobenzyltoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_2$  gebildet wird, welches bei etwa  $100^\circ$  schmilzt und in kleinen radial gestellten Nadeln krystallisirt. Wir glaubten dasselbe auf das  $\beta$ -Benzyltoluol zurückführen zu müssen und scheint dies in der That der Fall zu sein. Es giebt beim Oxydiren dieselben harzigen Produkte, die direct aus dem  $\beta$ -Keton resp. der  $\beta$ -Säure erhalten werden können.

### 282. H. Plaskuda: Ueber $\alpha$ - und $\beta$ -Benzoylbenzoesäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der letzten Zeit sind mehrfach Notizen über die von Zincke und mir zuerst dargestellte  $\beta$ -Benzoylbenzoesäure veröffentlicht worden. Ich werde hierdurch veranlasst, die bei der Untersuchung dieser Säure bis jetzt erhaltenen Resultate kurz zusammenzustellen. Ich lasse zugleich die Beschreibung einiger Derivate der  $\alpha$ -Benzoylbenzoesäure