

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 Paraoxybenzoessäure und kleine Mengen einer höheren Säure, wahrscheinlich  $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})_2\text{O}_3$ , die vielleicht aus der Benzoylbenzoessäure darstellbar ist. Aehnliche Produkte wurden aus dem isomeren amorphen Kalisalze dargestellt, nur entsteht hier neben der Paraoxybenzoessäure 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  $\beta$ -Benzoylbenzoessäure 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 $\beta$ -Benzoylbenzoessäure.

(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  $\beta$ -Benzoylbenzoessäure 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  $\alpha$ -Benzoylbenzoessäure

folgen und bemerke noch, dass die Untersuchung der  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure im hiesigen Institut fortgesetzt wird.

$\beta$ -Benzoylbenzoësäure,  $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$ . Krystallisirt aus heissem Wasser in langen breiten Nadeln, welche aus an einander gereihten prismatischen Krystallen bestehen und bisweilen die Länge von 6—8 Centimeter erreichen; ehe sich diese Krystalle bilden, trübt sich die Flüssigkeit milchig. Beim langsamen Verdunsten wässriger oder schwach alkoholischer Lösungen werden gut ausgebildete glänzende Prismen erhalten, welche anscheinend dem monoklinen System angehören, aber in der Regel einen rhomboedrischen Habitus zeigen. Lufttrocken schmilzt die Säure bei  $85^{\circ}$ — $87^{\circ}$ ; nach dem Trocknen im Wasserbade, wobei sämtliches Krystallwasser entweicht, liegt der Schmelzpunkt bei  $127^{\circ}$ — $128^{\circ}$ . Nach dem Erkalten bildet die geschmolzene Säure eine glasige zerreibliche Masse; in höherer Temperatur bräunt sie sich unter Zersetzung ohne Bildung eines Sublimates.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; es krystallisirt in langen breiten Nadeln. Das Ammoniumsalz bildet schöne atlasglänzende Blättchen; in Wasser ist es leicht löslich.

Das Baryumsalz  $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$  wird beim Abdampfen der wässrigen Lösung als amorphe glasige Masse erhalten. In heissem Alkohol ist es löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in undeutlichen Warzen aus.

Das Calciumsalz  $(C_{14}H_9O_3)_2Ca$  ist noch löslicher und auch aus Alkohol nicht krystallisirbar. Es eignet sich deshalb sehr gut zur Trennung der  $\beta$ -Säure von der  $\alpha$ -Säure.

Das Silbersalz  $C_{14}H_9O_3Ag$  krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen Nadelchen. Das Kupfersalz  $(C_{14}H_9O_3)_2Cu + H_2O$  bildet ein schuppig-krystallinisches Pulver, welches aus heissem Alkohol in Blättchen krystallisirt. Unter heissem Wasser schmilzt es. Das Zinksalz  $(C_{14}H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$  bildet einen flockigen Niederschlag, welcher schon unter heissem Wasser schmilzt. Getrocknet schmilzt es bei  $140^{\circ}$ .

Der Methylaether  $C_{14}H_9O_3 \cdot CH_3$  ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt sehr schön in rhombischen Prismen mit schieferm Dach, nicht unähnlich den Augitkrystallen. Er schmilzt bei  $52^{\circ}$  und bleibt, einmal geschmolzen, lange Zeit flüssig.

Der Aethylaether  $C_{14}H_9O_3 \cdot C_2H_5$  bildet schöne Rhomboeder, welche bis zu 3—4 Centimeter langen Säulen anwachsen. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei  $58^{\circ}$ .

In rauchender Salpetersäure oder in einem Gemisch dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure löst sich die  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure leicht auf: es entstehen nitrirte Säuren, die aber eine so harzige Beschaffenheit besitzen, dass ich nach einigen vergeblichen Versuchen,

krystallisirte Derivate zu erhalten, das Studium dieser Säuren aufgegeben habe.

Die isomere  $\alpha$ -Benzoylbenzoëssäure, sowie das Baryum-, Calcium- und Silbersalz derselben sind schon früher von Zincke beschrieben worden; ich habe jetzt noch die folgenden Verbindungen dargestellt und untersucht.

Kaliumsalz. Concentrisch gestellte feine Nadeln, in Wasser schwerer löslich wie das  $\beta$ -Salz. Ammoniumsalz. Längere dicke Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. Es verliert in wässriger Lösung sehr leicht Ammoniak und kann nur aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt werden. Kupfersalz. Bildet einen grünen krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Methyläther  $C_{14}H_9O_3 \cdot CH_3$ . Grosse atlasglänzende Blättchen, welche fächerförmig in einander wachsen und bei  $107^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol und Äther schwerer löslich, als der  $\beta$ -Methyläther. Äthyläther  $C_{14}H_9O_3 \cdot C_2H_5$ . Krystallisirt in tafelförmig ausgebildeten monoklinen Krystallen, welche bei  $52^{\circ}$  schmelzen. Aus seiner alkoholischen Lösung wird er durch Wasser in glänzenden Schuppen ausgefällt.

In rauchender Salpetersäure löst sich die  $\alpha$ -Benzoylbenzoëssäure fast ohne Veränderung auf; beim Erhitzen tritt Einwirkung ein, und Nitrosäure wird gebildet, zugleich entstehen viel harzige Produkte, welche die Reinigung der Säure sehr erschweren. Leicht und ohne Bildung von viel harzigen Nebenprodukten gelingt die Nitrirung durch Eintragen der Säure in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Die erhaltene Säure ist eine Dinitrosäure =  $C_{14}H_8O_3(NO_2)_2$ ; sie ist isomer mit der aus Dinitrobenzyltoluol durch Oxydation erhaltenen und enthält danach eine oder beide Nitrogruppen an andern Plätzen. Die Dinitrobenzoylbenzoëssäure krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Blättchen, welche bei  $240^{\circ}$  schmelzen, in Alkohol und in Essigsäure ist sie leicht löslich; in kaltem Wasser löst sie sich schwer, in heissem leichter. Das Ammoniumsalz krystallisirt in glänzenden, in Wasser leicht löslichen Schuppen. Das Kupfersalz krystallisirt aus heissem Wasser, worin es etwas löslich ist, in schön glänzenden bläulichen Nadeln. Das Zinksalz ist amorph.

Das Bariumsalz  $(C_{14}H_7O_3[NO_2]_2)_2Ba + H_2O$  bildet warzige, aus Nadelchen bestehende Gruppen; einmal aus Wasser abgetrennt, ist es darin schwer löslich.

Das Calciumsalz  $C_{14}H_7O_3[NO_2]_2 + 2H_2O$  ist in kaltem Wasser schwer löslich: aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden weissen Blättchen, welche ihr Krystallwasser bei  $120^{\circ}$  verlieren.