

**230. H. Limpricht: Ueber die *p*-Toluylo-benzoësäure und Benzophenondicarbonsäure.**

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Eine Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 8. Mai d. J., S. 862 »Darstellung der  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure« veranlasst mich zu der folgenden Mittheilung.

Die *p*-Toluylo-benzoësäure, sowie die durch Oxydation aus ihr entstehende Benzophenondicarbonsäure, aus welcher die  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure gewonnen wurde, sind schon seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium bearbeitet worden. Eine Dissertation über diese Verbindungen von W. Herm ist am 21. November 1894 und eine zweite von W. Delbrück am 16. März 1895 hier erschienen. Ich habe eine andere Veröffentlichung bisher unterlassen, weil ich noch mehrere Versuche wiederholen und überhaupt den Gegenstand noch ausführlicher bearbeiten wollte. Nur einige Thatsachen mögen hier kurz erwähnt werden.

Die *p*-Toluylo-benzoësäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , ist zuerst von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> 1888 aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Chloraluminium dargestellt. Hier wurde sie auf gleiche Weise erhalten, besass aber nicht alle von Friedel und Crafts angegebenen Eigenschaften. Sie soll nach diesen Chemikern 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bis jetzt sind aber alle Versuche vergeblich gewesen, eine wasserhaltige Säure darzustellen, auch die aus heissem Wasser umkrystallisirte war wasserfrei. Der Schmelzpunkt wird von Friedel und Crafts zu  $146^\circ$  angegeben, hier wurde an den verschiedensten Präparaten der Schmp.  $138\text{--}139^\circ$  beobachtet. Friedel und Crafts zerlegten ihre Säure durch Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und *p*-Toluylsäure, woraus folgt, dass sie eine *p*-Toluylo-benzoësäure ist. Auch die hier dargestellte Säure vom Schmp.  $138\text{--}139^\circ$  gab bei mehreren Versuchen dasselbe Resultat und lieferte beim Erhitzen mit Kalk das bekannte *p*-Tolylphenylketon, die Constitution ist mithin die von Friedel und Crafts angegebene.

Benzophenondicarbonsäure,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$ . Sie ist leicht aus der vorigen Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu gewinnen, löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen, weichen Nadeln; in gut ausgebildeten Krystallen setzt sie sich aus der Lösung in Eisessig ab. Die aus Wasser, Wein-geist und Eisessig abgeschiedenen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das im Toluolbade entweicht; werden die entwässerten Krystalle aus Eisessig umkrystallisirt, so scheiden sich zu Krusten vereinigte,

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [6], 14, 446.

wasserfreie Warzen und Schuppen ab. Der Schmp. liegt bei  $239^{\circ}$ , die wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser, bevor sie schmelzen.

**Benzophenondicarbonsäuremethylester**,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ .

Flache, säulenförmige Krystalle, Schmp.  $107^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $140^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohre liefert die Säure eine in Sodalösung unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in zu Drusen vereinigten, bei  $182^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihre Zusammensetzung stimmt genau zur Formel:  $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ .

Das Chlorür,  $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$ , krystallisirt in wasserhellen, prismatischen Krystallen, die bei  $110^{\circ}$  schmelzen. Die Lösung dieses Chlorürs, in wasserfreiem Aether mit Zinkäthyl zusammengebracht, liefert das Keton,  $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , das aus Weingeist in säulenförmigen, zusammengewachsenen Krystallen anschiesst; Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ .

---

**231. Cornelius Radziewanowski: Ueber die Anwendung von metallischem Aluminium zu den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

[Auszug aus einer der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 6. Mai 1895 vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die praktische Anwendung von Aluminiumchlorid begegnet gewöhnlich Schwierigkeiten, welche darin ihren Grund haben, dass das Aluminiumchlorid zu sehr unbeständigen Körpern gehört und sehr schnell seine Eigenschaften unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft einbüsst; der Grad der Veränderung aber lässt sich nicht so leicht nach Augenmaass abschätzen. In zweifelhaften Fällen wird lieber ganz frisches Aluminiumchlorid angewendet; wo es sich aber um eine gut verlaufende Reaction handelt, gebraucht man frisch sublimirtes Chlorid, dessen Darstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Um diesen Unbequemlichkeiten abzuhelpen, habe ich einige Versuchsreihen über die Ersetzung des Aluminiumchlorids durch Aluminiumspähne und Salzsäure, bzw. Aluminiumspähne und Quecksilberchlorid angestellt. Diese Materialien sind in jedem Laboratorium vorrätbig, und die Feuchtigkeit der Luft übt auf sie keinen so grossen Einfluss aus, wie auf das Aluminiumchlorid.