Zu meinen früheren Angaben über Pseudodicotoïn habe ich nur noch hinzuzufügen, dass, wenn dasselbe in ätherischer Lösung anhaltend und wiederholt mit Sodalösung behandelt wird, in letztere das Cotoïn übergeht, während das Oxyphenylcumalin gelöst bleibt und dann beim Verdunsten des Aethers in hübschen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt. Wenn irgend möglich, werde ich später auf diese Substanz zurückkommen.

Ueber die o,p-Benzophenondicarbonsäure;

von *H. Limpricht*.

(Eingelaufen am 6. August 1899.)

Es sind bis jetzt mit Sicherheit drei Säuren von der Zusammensetzung

bekannt:

I. p,p-Benzophenondicarbonsäure,

II. o,o-Benzophenondicarbonsäure,

III. o,p-Benzophenondicarbonsäure,

Die *p,p-Benzophenondicarbonsäure* wurde zuerst von diesen Säuren dargestellt und in ihrer Structur erkannt. Ador und Crafts¹⁾ erhielten 1877 bei Behandlung einer Lösung von Carbonylchlorür in Toluol mit Aluminiumchlorid das (bei

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2173.

95° schmelzende) *p,p*-Ditolylketon, das sie durch Oxydation in *p,p*-Benzophenondicarbonsäure überführten. Schon 1874 hatte J. Weiler²⁾ durch Oxydation des Ditolylmethans dasselbe Keton und aus diesem eine Benzophenondicarbonsäure erhalten, welche mithin identisch mit der von Ador und Crafts sein musste. Auf ganz anderem Wege gelangte Brömme³⁾ zu der Säure, nämlich durch Kochen des *p,p*-Dicyanbenzophenons mit weingeistigem Kali.

Die Angaben der genannten Chemiker über die Eigenschaften ihrer Säure stimmen nun zwar nicht vollständig, aber doch so weit überein, dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann. Während Brömme beobachtete, dass sie sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, soll sie nach Ador und Crafts über 300° *schmelzen* und sublimiren. Charakteristisch ist jedenfalls für die Säure, dass, wenn sie wirklich schmilzt, dieses erst in sehr hoher Temperatur geschieht, und da Zincke und Weber⁴⁾ von einer durch Oxydation des Dibenzyltoluols, $C_{21}H_{20}$, erhaltenen Benzophenondicarbonsäure nur angeben, dass sie in höherer Temperatur nicht schmelze, wird ihre Säure auch wohl die Diparasäure gewesen sein.

Die *o,o*-Benzophenondicarbonsäure ist von Graebe und Juillard⁵⁾ aus dem Diphtalyl erhalten worden. Es würde hier zu weit führen, die ganze Reihe der Zwischenglieder anzugeben, die von dem Diphtalyl schliesslich zur Benzophenondicarbonsäure führten, aus welchen jedoch mit Sicherheit auf die Structur dieser Säure als eine Diorthosäure geschlossen werden kann.

Die *o,p*-Benzophenondicarbonsäure endlich ist die in dieser Abhandlung zu besprechende Säure. Hinsichtlich ihrer Geschichte will ich bemerken, dass sie schon vor sieben Jahren hier dargestellt und nachher von mehreren Praktikanten unter-

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1181.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 521.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1153.

⁵⁾ Diese Annalen **212**, 214.

sucht wurde. Die ersten Mittheilungen finden sich in der 1893 erschienenen Dissertation von Dr. Herm, dann in der 1895 von Dr. W. Delbrück veröffentlichten Dissertation und endlich habe ich in demselben Jahre in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1134, einige Notizen über diese Säure mitgetheilt, veranlasst durch eine Angabe in der Chemiker-Zeitung desselben Jahres, Seite 862, derzufolge sie als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der β -Anthrachinoncarbonsäure dienen sollte.

Eine näher eingehende Untersuchung dieser Säure ist in der letzten Zeit von W. Levien ausgeführt.

o,p-Benzophenondicarbonsäure,

Die Säure entsteht bei der Oxydation der p-Toluylo-
benzoësäure, die sich sehr leicht in grossen Mengen aus Phtal-
säureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid erhalten lässt⁶⁾;
sie wird in Natronlauge gelöst und nach Zusatz der berechneten
Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung auf dem Dampf-
apparate, bis Entfärbung eingetreten ist, stehen gelassen.
Das Filtrat giebt mit Salzsäure einen Niederschlag, der nach
einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist die reine
o,p-Dicarbonsäure liefert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Ein Versuch, die in Natronlauge gelöste Toluybenzoësäure
mit Natriumsuperoxyd zu oxydiren, gab ein negatives Resultat.

Die Säure ist schwer löslich in heissem Wasser, Benzol
oder Toluol; nach längerem Kochen hatte sich in Toluol nur
so wenig gelöst, dass die aus 800 ccm des Lösungsmittels
abgeschiedene Säure kaum ausreichte zur Krystallwasserbestim-
mung. In heissem Eisessig ist sie leicht löslich, ebenso in
starkem Weingeist, viel weniger in verdünntem, der sich am
besten zum Umkrystallisiren eignet.

⁶⁾ Diese Annalen **299**, 300.

Aus verdünntem Weingeist scheidet sich die Säure in feinen, zu Drusen vereinigten, Krystallwasser enthaltenden Nadeln ab. Bessere Krystalle, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge stetig wachsen, gewinnt man aus der Lösung in heissem Eisessig. Es sind wasserklare, trikline Krystalle von nadel- bis säulenförmigem Typus; vorherrschend sind die Seitenflächen, während die Endflächen nur schwach entwickelt sind. Die Krystalle aus Toluol haben einen mehr tafelförmigen Habitus. Die entwässerte Säure krystallisirt aus Eisessig in wasserfreien, zu Warzen und Krusten vereinigten Schuppen.

Das eine Molekül Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure und im Benzolbade, langsam in Toluol-, rasch im Xylolbade.

Der Schmelzpunkt liegt bei 235°.

Aus einer kleinen Retorte destillirt die Säure unter einem Druck von 30 mm zum Theil unverändert über, in der Retorte bleibt ziemlich viel kohligter Rückstand.

- I. Lange feine Nadeln aus heissem Wasser, über H_2SO_4 getrocknet; 0,541 g gaben bei 140° 0,0335 H_2O .
- II. Solide, durchsichtige Krystalle aus Eisessig, über H_2SO_4 getrocknet; 0,801 g gaben bei 140° 0,0515 H_2O .

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	6,3	6,2	6,4

0,2500 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,6097 CO_2 und 0,0897 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	66,67	66,50
H	3,70	3,98

Die Säure zerlegt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoösäure und Terephtalsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden auf 170° erhitzt, entsteht β -Anthrachinoncarbonsäure. Der mit Wasser erhaltene Niederschlag lieferte aus weingeistiger Lösung gelbliche, nadelförmige Krystalle, die bei 284° schmolzen und deren Natriumsalz in Wasser gelöst, auf Zusatz von Natronlauge

wieder gefällt wurde. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den über diese Säure vorliegenden Angaben.

Ammoniumsalz, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Weingeist krystallisirt es in Nadeln mit sechsseitigem Querschnitt, wahrscheinlich monoklin; zum Theil scheint Zwillingsbildung vorhanden; es zeigt lebhaftere Doppelbrechung. Bei 115° entweicht das Krystallwasser, bei $190\text{--}195^\circ$ tritt Schmelzung unter Zersetzung ein.

0,4254 g, über H_2SO_4 getrocknet, gaben bei 115° 0,0425 H_2O .

0,2619 g „ H_2SO_4 „ „ 17,9 ccm Stickgas bei 15°
und 763 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10,58	9,99
N	8,23	8,03

Beim Erhitzen auf 205° entsteht das Imid.

Baryumsalz, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Ba} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung der Säure in Barytwasser wird durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Weisses Krystallpulver.

0,1953 g, über H_2SO_4 getrocknet, gaben bei 150° 0,0194 H_2O .

0,1541 g, „ H_2SO_4 „ „ 0,0798 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9,99	9,96
Ba	30,50	30,50

Bei trockner Destillation des Baryumsalzes unter 30 mm Druck geht ein braunes, dickes Liquidum über, das bei nochmaliger Destillation unter vermindertem Druck zu Anfang eine dünnere Flüssigkeit liefert. Diese in Aether gelöst, setzt neben harzigen Producten gelbe Nadeln ab, die bei $140\text{--}141^\circ$ schmelzen, zur Analyse jedoch nicht in genügender Menge erhalten werden konnten. Das Baryumsalz der o,o-Benzophenondicarbonsäure giebt nach Graebe und Juillard⁷⁾ bei der Destillation Anthrachinon.

⁷⁾ Loc. cit. 244.

Silbersalz, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Ag})_2$. Das Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Die sehr verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes wird von Silbernitrat zuerst nur getrübt, nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln scheiden sich wohlausgebildete, lange, quadratisch abgestumpfte Prismen ab. Das Salz ist in Wasser und Weingeist kaum löslich, am Lichte und bei längerem Kochen mit Wasser schwärzt es sich.

0,1514 g, im Porzellanschiffchen verbrannt, gaben 0,204 CO_2 , 0,026 H_2O und 0,067 Ag.

	Berechnet	Gefunden
C	37,2	36,7
H	1,6	1,9
Ag	44,6	44,3

Benzophenondicarbonsäuremethylester, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Die in Methylalkohol gelöste Säure wird nach Zusatz von wenig Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Holzgeist oder Aether umkrystallisirt. Fläche, säulenförmige Krystalle; Schmelzp. 107° .

0,2341 g gaben 0,5863 CO_2 und 0,0994 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	68,4	68,3
H	4,7	4,7

Benzophenondicarbonsäurechlorür, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$. Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gelindem Erwärmen auf die Säure ein und man kann nach beendigter Reaction das Phosphoroxychlorid bei einer 150° nahen Temperatur abdestilliren, ohne dass Zersetzung eintritt. Aus Benzol oder Aether krystallisirt das Chlorür in wasserhellen, monoklinen Prismen mit orthodomatischer Endigung, unter welcher einzelne Zwillinge vom Habitus der Gypswillinge zu bemerken sind. An feuchter Luft tritt bald Zersetzung ein.

Nach den letzten oft wiederholten Beobachtungen liegt der Schmelzpunkt bei 102° , während ältere, mehrere Jahre

zurückliegende übereinstimmend 110° ergaben; leider war kein Material aus dieser Zeit mehr vorhanden, um die Ursache dieser Abweichung auffinden zu können.

0,6851 g gaben 0,6401 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	23,1	23,1

Unter einem Druck von 20—30 mm destillirt das Chlorür unverändert über, nur einmal wurde bei 140° ein lebhaftes Aufschäumen beobachtet; der Rückstand in der Retorte enthielt kein Chlor, löste sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht auf — nur nicht in Wasser und den Alkalien — und schied sich aus der Lösung zuerst wieder ölig ab. Nach längerem Stehen bei Winterkälte bildeten sich gelblichweisse Krystalle, die bei 36° schmolzen. Die Analyse lieferte: C = 68,05 und 68,31 pC., H = 5,53 und 5,54 pC. Eine annehmbare Formel ist aus diesen Zahlen nicht abzuleiten und eine genauere Untersuchung konnte nicht ausgeführt werden, weil es nicht gelang, die Verbindung wieder zu erhalten.

Das Benzophenondicarbonsäurechlorür wird beim Erhitzen mit einem Molekül Phosphorchlorid noch nicht bei 120°, aber bei mehrtägigem Erhitzen auf 150° in ein Tetrachlorür übergeführt, dessen Formel

sein muss. Nach Entfernung des Oxychlorids im Vacuum bleibt ein fester, brauner Rückstand, dessen Lösung in Benzol citronengelbe, bei 198° schmelzende Nadeln absetzt.

0,1217 g, über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0,1925 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39,22	39,11

Um in dem Chlorür noch ein Atom O durch Cl zu ersetzen, wurde es mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid mehrere Tage auf 200° erhitzt. Es resultirte eine braune, zähe Masse, aus der auf keine Weise Krystalle abgeschieden werden konnten.

Benzophenondicarbonsäureacetanhydrid,

Die Benzophenondicarbonsäure wird mit überschüssigem Acetanhydrid vier Stunden am Rückflusskühler erwärmt, dann in einer Schale mit Weingeist vermischt und der Verdunstung überlassen. Das bald krystallinisch erstarrende Oel wird aus Eisessig umkrystallisirt. Weisses Krystallpulver, Schmelzpt. 177°. Es löst sich in Alkalien, und Säuren fallen aus der Lösung Benzophenondicarbonsäure.

0,1486 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,3521 CO₂ und 0,0555 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	64,41	64,60
H	4,10	4,14

Dilacton oder Anhydrid der Benzophenondicarbonsäure,

Wesentlich verschieden von der Diorthosäure verhält sich die Ortho-parasäure in höherer Temperatur. Während jene nach Graebe und Juillard schon bei 150° Wasser abgibt und bei 200° vollständig in das Dilacton verwandelt ist — das sich auch schon bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung und beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit concentrirter Salzsäure abscheidet — destillirt wie oben angegeben die o,p-Säure im Vacuum zum Theil unzersetzt über. Wird unter Luftdruck destillirt, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil der Säure unzersetzt, aber es bleibt ein reichlicher kohligter Rückstand. Stellt man nun den Versuch so an, dass man das Erhitzen sehr vorsichtig in einem trocknen Kohlensäurestrom in einer tubulirten Retorte, die mit mehreren tubulirten Vorlagen verbunden ist, vornimmt, so sieht man zuerst Wasser auftreten, später bilden sich weisse bis gelbliche Nebel, die von der Kohlensäure in die Vorlagen geführt werden und sich hier verdichten. Der Inhalt der Vorlagen wird in Aether gelöst, aus dem sich

gelbe, bei 184° schmelzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln absetzen. Sie sind in Aether und Benzol leicht löslich und werden beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien, wieder in Benzophenondicarbonsäure übergeführt.

0,172 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,4184 CO₂ und 0,0526 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	71,43	71,11
H	3,17	3,39

Das Benzophenondicarbonsäureacetanhydrid lieferte beim Erhitzen das Dilacton nicht in reinem Zustande. Beim Erwärmen im Oelbade auf 180—190° unter einem 30 mm betragenden Druck ging unter Blasenbildung eine Flüssigkeit über, die sich durch den Geruch als Essigsäure zu erkennen gab und der gelblichweise Rückstand schied sich aus seiner Lösung in Aceton auf Zusatz von Aether als weisses, amorphes Pulver ab. Ausser in Aceton ist es in geringer Menge in Weingeist, dagegen nicht in Aether und Benzol löslich. Der nicht scharfe, bei 210—220° liegende Schmelzpunkt liess schon erkennen, dass hier keine reine Verbindung vorlag und auch die Analysen lieferten Zahlen, die auf ein Gemenge der Benzophenondicarbonsäure mit ihrem Anhydrid schliessen liessen. Diese Annahme wurde bestätigt durch das Verhalten gegen sehr verdünnte kalte Natronlauge, die Benzophenondicarbonsäure auszog, während beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge alles als Benzophenondicarbonsäure in Lösung ging.

Benzophenondicarbonsäureamid,

Es setzt sich bei Digestion des Chlorürs mit Ammoniak ab und wird aus Weingeist umkrystallisirt. Bei sehr starker Vergrösserung lässt es wasserklare, stark lichtbrechende und doppelbrechende Krystalle von spindelförmiger und dreieckiger Gestalt erkennen; scheinbar monoklin. Der Schmelzpunkt liegt

über 285°. In allen neutralen Lösungsmitteln, ausser in Weingeist, ist es unlöslich.

0,1862 g, bei 110° getrocknet, gaben 16,2 ccm Stickgas bei 13° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10,44	10,48

Benzophenondicarbonsäureimid,

Das Ammoniumsalz wird im Oelbade auf 205° erhitzt, wobei Ammoniak und Wasser — keine Kohlensäure — auftreten, und der blassgelbe Rückstand in wenig Weingeist gelöst. Es scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab, das in Benzol, Aceton und Wasser unlöslich ist. Schmelzp. 251°.

0,1449 g, bei 110° getrocknet, gaben 8 ccm Stickgas bei 27° und 764 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	5,57	6,12

Das Imid löst sich in Alkalien. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Barytwasser erwärmt, liefert das Filtrat nach der Concentration auf Zusatz von Weingeist das *Baryumsalz*,

als weisses Krystallpulver.

0,861 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,301 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,5	20,6

Benzophenondicarbonsäuremonoanilid,

Wird die ätherische Lösung des Chlorürs mit Anilin versetzt, so bildet sich diese Verbindung, während die Lösung in Benzol bei gleicher Behandlung das Dianilid liefert.

Auf Zusatz von überschüssigem Anilin zur ätherischen Lösung des Chlorürs entsteht sogleich ein Niederschlag, den man nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Wasser auswäscht und dann aus Weingeist umkrystallisirt. Farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln; Schmelzp. 210° , leicht löslich in Weingeist, den kausischen und kohlensauen Alkalien, nicht in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

0,1478 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,4944 CO_2 und 0,0634 H_2O .
 0,1614 g, „ 110° „ „ 6,6 ccm Stickgas bei 15° und 772 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73,0	72,77
H	4,34	4,74
N	4,05	4,33

Baryumsalz,

Die Lösung des Anilids in Barytwasser wird nach Behandlung mit Kohlensäure eingedampft. Weisses Krystallpulver ohne Krystallwasser.

0,1445 g, bei 115° getrocknet, gaben 0,0405 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	16,60	16,45

Silbersalz,

Weisses, sehr lichtempfindliches Krystallpulver, das durch Silbernitrat aus der neutralen Lösung des Anilids in Ammoniak gefällt wird.

0,1922 g, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,0606 AgCl .

	Berechnet	Gefunden
Ag	23,9	23,7

Benzophenondicarbonsäuredianilid,

Die Lösung des Chlorürs in Benzol giebt auf Zusatz von Anilin einen weissen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt wird. Kleine, farblose Krystalle von prismatischem Habitus, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether und Benzol. Schmelzp. 227°.

0,1543 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,4319 CO₂ und 0,0797 H₂O.

0,2516 g, „ 110° „ „ 16,3 ccm Stickgas bei 20° und 771 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	77,14	76,34
H	4,76	5,70
N	6,66	7,52

Bei Wiederholung der Analyse wurden besser stimmende Zahlen nicht erhalten.

δ-Isoxazon der Benzophenondicarbonsäure,

Wird die alkoholische Lösung der Benzophenondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit erwärmt, so scheiden sich lange, weisse Nadeln dieser Verbindung ab. Sie sind in siedendem Weingeist sehr schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab, in den übrigen gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln sind sie nicht, in Alkalien leicht löslich. Die Krystalle bestehen aus langen, zerfetzt aussehenden Nadeln und Blättern, sehr lebhaft polarisirend mit gerader Auslöschung, vielleicht rhombisch. Beim Trocknen verfilzen sie zu einer seidenartig sich anfühlenden Masse. Schmelzp. 300°.

0,1534 g, bei 115° getrocknet, gaben 0,3791 CO₂ und 0,055 H₂O.

0,1894 g, „ 115° „ „ 8,2 ccm Stickgas bei 11° und 763 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	67,41	67,40
H	3,37	3,98
N	5,24	5,1

Auf gleichem Wege ist ein ebenso zusammengesetztes Oxim von Graebe und Juillard aus der Diorthosäure erhalten worden.

Ein anderes Oxim wurde aus dem Chlorür der Benzophenondicarbonsäure und salzsaurem Hydroxylamin gewonnen. Von letzterem wurden drei Moleküle in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda stark alkalisch gemacht und dann in kleinen Portionen ein Molekül des Chlorürs eingetragen. Aus der Lösung schieden sich Flocken aus, die sich beim Einleiten von Kohlensäure noch vermehrten; in dem Filtrat erzeugte Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag. Dieser in Weingeist gelöst, lieferte weisse, gekrümmte, mikroskopische Nadeln: aus Eisessig setzten sich zu Drusen vereinigte Nadeln ab. Schmelzp. 213°.

- I. 0,2554 g, bei 125° getrocknet, gaben 0,5939 CO₂ und 0,0735 H₂O.
 0,2744 g, „ 125° „ „ 22 ccm Stickgas bei 13,3°
 und 757 mm Druck.
- II. 0,1653 g, bei 125° getrocknet, gaben 0,3857 CO₂ und 0,0562 H₂O.
 0,2638 g, „ 125° „ „ 20,9 ccm Stickgas bei 9,2°
 und 771 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄	I.	II.
C	63,83	63,42	63,64
H	3,55	3,52	3,60
N	9,93	9,90	9,87

Da nur zwei Atome N gefunden sind, müssen von den drei Molekülen Hydroxylamin nur zwei in Reaction getreten sein, mit welchen, wie ich vermuthe, eine Hydroxamsäure entstanden ist:

unter Abgabe von H₂O wäre dann ein Anhydrid

entstanden, dessen Zusammensetzung den bei der Analyse gefundenen Zahlen entspricht.

Ketoxim des Benzophenondicarbonsäuremethylesters,

Die Lösung des Methylesters in Holzgeist wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und salzsaures Hydroxylamin hinzugefügt. Nach 24 Stunden haben sich Nadeln abgesetzt, die aus Holzgeist umkrystallisirt werden. Weisse Nadeln von sechseitigem Querschnitt und längsgestreift, lebhaft polarisirend und parallel der Längsaxe auslöschend. Löslich in Weingeist, Aceton und Benzol, unlöslich in Aether. Schmelzp. 190°.

0,1506 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3658 CO₂ und 0,0633 H₂O.

0,1422 g, „ 110° „ „ 7,1 ccm Stickgas bei 26,5° und 768 mm Druck.

0,1628 g, bei 110° getrocknet, gaben 7,8 ccm Stickgas bei 29° und 766 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	65,17	66,20 —
H	4,79	4,66 —
N	4,47	5,58 5,27

Die gefundenen Zahlen stimmen schlecht zur angenommenen Formel, aber eine Molekulargewichtsbestimmung im Apparate von Landsberger mit Benzol ausgeführt, ergab das mit dieser Formel übereinstimmende Molekulargewicht:

$$\begin{array}{l} \text{C} = 26,1 \\ \text{L} = 13,0422 \\ \text{S} = 0,2828 \\ \text{E} = 0,181 \end{array} \quad \text{M} = \frac{100 \cdot \text{S} \cdot \text{C}}{\text{E} \cdot \text{L}} = \frac{28,28 \cdot 26,1}{0,18 \cdot 13,0422} = 314$$

	Berechnet	Gefunden
M	313	314

Phenylhydrazid der Benzophenondicarbonsäure,

Die mit Phenylhydrazin versetzte weingeistige Lösung der Säure scheidet nach einiger Zeit Krystalle ab, die aus Weingeist umkrystallisirt werden. Weisse Nadeln, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin. Schmelzp. 253°.

0,1692 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,4506 CO₂ und 0,0737 H₂O.

0,2371 g, „ 110° „ „ 18,3 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73,68	73,56
H	4,09	4,83
N	8,18	8,77

Bei der Stickstoffbestimmung wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass, sobald die Flamme die Mischung der Substanz (circa 0,2 g) mit dem Kupferoxyd (circa 15 g) erreichte, plötzlich eine Feuererscheinung durch das ganze Rohr lief und die Gummistopfen herausgeschleudert wurden. Ein Versuch, der mit einer Mischung von 0,1 g Substanz mit 15 g Kupferoxyd in einem Probierrohre ausgeführt wurde, bestätigte, dass sehr bald nach dem Erhitzen die Zersetzung durch die ganze Masse im Rohre sich fortpflanzt. Die oben angeführte Stickstoffbestimmung konnte nur bei Anwendung einer sehr grossen Menge Kupferoxyd und äusserst langsamem Verbrennen zu Ende geführt werden.

Graebe und Juillard⁸⁾ haben aus ihrer o,o-Dicarbonsäure ein Phenylhydrazid von derselben procentischen Zusammensetzung erhalten, für welches sie die Formel

⁸⁾ Diese Annalen **242**, 252.

für möglich halten; diese enthält aber ein Atom O mehr als ihre Analyse ergeben hat.

Benzophenondiketodiäthyl,

Diese Verbindung entsteht aus dem Chlorür der Benzophenondicarbonsäure und Zinkäthyl, welche beide in absolutem Aether gelöst und langsam gemischt werden; natürlich muss der Apparat mit Kohlensäure gefüllt sein. Es tritt schwache Erwärmung ein und nach mehrtägigem Stehen hat sich am Boden eine Schicht Zinkchlorid abgeschieden, von der man die ätherische Lösung abgiesst, den Aether abdestillirt, den Rückstand in Weingeist löst und dann mit Wasser vermischt, welches ein zähes, nach einiger Zeit spröde werdendes Harz abscheidet. Dieses krystallisirt aus weingeistiger Lösung in zusammenge-
wachsenen säulenförmigen Krystallen, die bei 105° schmelzen.

0,295 g, bei 80° getrocknet, gaben 0,798 CO₂ und 0,1687 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	77,55	77,27
H	6,11	6,40

Benzophenondiketodiphenyl,

Die Lösung des Chlorürs der Dicarbonsäure in Benzol wird mit Aluminiumchlorid versetzt, nach mehrstündigem Stehen in gelinder Wärme Wasser zugefügt und mit Wasserdampf abgeblasen. Das abgeschiedene Harz in einer Mischung von Benzol und Weingeist gelöst, liefert schöne, farblose Krystalle von rhombischem Umriss, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend. Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer in Weingeist, nicht in Aether und Ligroin. Schmelzp. 162°.

0,1931 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,5831 CO₂ und 0,0842 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	83,00	82,34
H	4,61	4,81

Benzophenondiketoditolyl,

Die Darstellung aus Toluol, Benzophenondicarbonsäurechlorür und Aluminiumchlorid ist genau so, wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben ist, es gelang aber nicht, dieses Ditolyl in Krystalle überzuführen. Aus allen Lösungsmitteln — Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig — schied es sich als Oel ab, das sich beim Trocknen in eine harzige, leicht zu pulvernde Masse verwandelte. Ausser in den vorhin genannten Lösungsmitteln löst es sich leicht in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, nicht in Ligroin. Beim Erhitzen trat vor dem Schmelzen ein allmähliches Erweichen ein.

0,1581 g, über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0,476 CO₂ und 0,0795 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	83,25	82,10
H	5,26	5,58

Bei der amorphen Beschaffenheit der Substanz war nicht zu erwarten, bessere Analysenresultate zu erzielen.

Benzophenondiketodiphenyldicarbonsäure,

Die Lösung des Ditolyls in Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure drei bis vier Tage in gelinder Wärme digerirt, setzt beim Verdünnen mit Wasser diese Säure ab, die durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Weingeist oder Benzol gereinigt wird. Aber auch sie zeigt geringe Neigung zu krystallisiren, denn sie scheidet sich in der Regel als Oel ab, das harzig erstarrt; nur

einmal wurde aus Benzol ein weisses, krystallinisches Pulver gewonnen, das bei 185—190° schmolz. In Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und den Alkalien ist es leicht, in Benzol weniger, in Ligoïn nicht löslich.

0,2134 g, bei 105° getrocknet, gaben bei 150° 0,0039 H₂O.

0,1862 g, „ 105° „ „ 0,4864 CO₂ und 0,0699 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	1,84	1,82
C	71,75	71,21
H	3,90	4,15

Baryumsalz, CO(C₆H₄COC₆H₄CO₂)₂Ba. Die Säure wird in Barytwasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat concentrirt. Weisses, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver.

0,0873 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,033 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22,39	22,22

Nitrobenzophenondicarbonsäure,

Schon vor drei Jahren^{*)} ist diese Säure durch Oxydation der Nitrotoluybenzoesäure gewonnen. Die concentrirte Auflösung in Natronlauge wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt, dann etwa 12 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man schwach gelblich gefärbte, kleine Krystalle, die bei 225° schmelzen. In heissem Wasser sind sie schwer löslich und scheiden sich daraus beim Erkalten in farblosen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen ab; Schmelzp. 230°. In heissem Weingeist ist sie sehr leicht, in einer Mischung von Aether und Ligoïn ziemlich schwer löslich.

0,2117 g, bei 140° getrocknet, gaben 8,5 ccm Stickgas bei 9° und 748 mm Druck.

*) Diese Annalen **299**, 310.

	Berechnet	Gefunden
N	4,4	4,7

Das *Silbersalz*, $\text{AgOCO.C}_6\text{H}_4\text{.CO.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{Ag}$, wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als farbloser Niederschlag gefällt, der in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Beim Concentriren dieser Lösung setzen sich weisse, am Lichte sich schwärzende Krystallkrusten ab.

0,4321 g, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,2324 AgCl .

	Berechnet	Gefunden
Ag	40,9	40,4

Die *Benzophenondicarbonsäure* wird nur langsam von der concentrirtesten Salpetersäure nitriert. Man muss diese in grossem Ueberschusse anwenden und mehrere Tage mit derselben in gelinder Wärme stehen lassen, dann mit Wasser fällen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist reinigen. Es scheidet sich in mikroskopischen Warzen ein Körper ab, der einen scharfen Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht besitzt; $217\text{--}240^\circ$ wurde beobachtet. Bei der Stickstoffbestimmung wurden statt der berechneten 4,4 pC. Stickstoff nur 3,3 pC. gefunden und das als mikroskopisches Krystallpulver auftretende Baryumsalz lieferte 31,4 pC. Ba, was auf ein Gemenge von Benzophenondicarbonsäure mit der Nitrosäure hindeutet.

Dagegen gab die Lösung der Säure in nicht überschüssigem Ammoniak mit Silbernitrat einen aus mikroskopischen Warzen bestehenden Niederschlag, der 40,9 pC. Ag enthielt, also genau die für die Mononitrosäure berechnete Menge. Es ist anzunehmen, dass auf Zusatz der Silberlösung zuerst dieses Salz der Nitrosäure gefällt wurde und nicht genug Silberlösung vorhanden war, um auch das Salz der nicht nitrierten Säure abzuscheiden. Aus allen Versuchen gewann ich die Ueberzeugung, dass eine Reindarstellung und ausführlichere Untersuchung der Nitrobenzophenondicarbonsäure mehr Zeit, als der Bedeutung dieser Verbindung angemessen schien, in Anspruch nehmen würde.