

5. W. Leppert: Ueber die Oxydation des Dibenzyls und die Constitution seiner Derivate.

(Eingegangen am 29. Decbr. 75; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach den Untersuchungen von Stelling und Fittig¹⁾ bildete das Dibenzyl eine seltene Ausnahme unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen insofern es sich nicht oxydiren liess.

In seiner Arbeit über Benzinkörper²⁾ erwähnt Zincke, dass er veranlasst durch die theoretische Möglichkeit der Oxydation des Dibenzyls zu Dibenzoyl diese Reaction durchzuführen versucht, nach längerem Kochen des Dibenzyls mit Chromsäure-Gemisch jedoch nur kleine Mengen Benzoësäure erhalten habe.

Da das Diphenyl, das nach früheren Angaben ebenfalls als unoxydirbarer Kohlenwasserstoff angesehen wurde, bei Anwendung von Chromsäure und Eisessig, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, sich oxydiren lässt und da zweitens nach den letzten Radziszewski'schen Arbeiten³⁾ Desoxybenzoin und Benzil als Zwischenprodukte der Oxydation des Dibenzyls betrachtet werden können: so habe ich angeregt durch diese Thatsachen die Oxydation des Dibenzyls von Neuem unternommen.

Dibenzyl in Eisessig gelöst und mit Chromsäure versetzt oxydirt sich sehr merklich, wobei die ganze Masse sich rasch grün färbt; die vollständige Oxydation verläuft jedoch trotz Anwendung eines so energischen Oxydationsmittels nur langsam.

Es entsteht aber bei dieser Oxydation weder Desoxybenzoin $C_6 H_5 CO \cdots CH_2 C_6 H_5$, noch Benzil $C_6 H_5 CO \cdots CO \cdots C_6 H_5$; sondern eine Säure, welche bei $119-120^0$ C. schmilzt und alle Eigenchaften der Benzoësäure besitzt. Diese Säure sublimirt und verbrannt gab:

$$C = 68.75 \text{ pCt. und Benzoësäure } C = 68.85$$

$$H = 4.80 \text{ verlangt } H = 4.91.$$

In derselben Weise verläuft der Process bei Oxydation des Dibenzyls mit hypermangansaurem Kali in alkalischer Lösung und mit Chromsäuregemisch. Bei Anwendung des letzteren Oxydationsmittels habe ich die frühere Zincke'sche Beobachtung bestätigt gefunden.

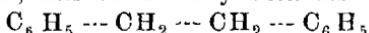
Da Desoxybenzoin und Benzil bei der Oxydation gleichfalls Benzoësäure liefern, so habe ich die Oxydation von Zeit zu Zeit unterbrochen und den in $CO_3 Na_2$ unlöslichen Theil auf diese Körper re-

¹⁾ Ann. d. Chemie und Pharm. 137—257.

²⁾ Diese Berichte IV, 826.

³⁾ Diese Berichte VI, 489 und VIII, 756.

prüft, stets aber nur unoxydirtes Dibenzyl gefunden. Hieraus lässt sich also schliessen, dass bei der Oxydation des Dibenzyls



gleichzeitig Spaltung des Moleküls und Oxydation beider CH_2 eintritt.

Diesen Oxydations-Vorgang des Dibenzyls suchte ich zur Ermittelung der Constitution der Dibenzyl-derivate zu verwerthen, über welche bis jetzt nach Kade's Untersuchungen¹⁾ nur so viel bekannt war, dass Disulfodibenzyl beim Schmelzen mit Kali neben Dioxydibenzyl noch Paraoxybenzoësäure liefert. Dass also die Gruppen $SO_3 H$ und CH_2 wahrscheinlich sich in der Para-Stellung befinden.

Ich fing mit der Oxydation der Nitroverbindungen an.

Nach den Untersuchungen von Stelling und Fittig (l. c.) sind zwei isomere Nitroderivate dieses Kohlenwasserstoffs bekannt: das Dinitrodibenzyl $C_{14} H_{12} (NO_2)_2$, welches bei $166-167^\circ C$. schmilzt und das Isodinitrodibenzyl, welches bei $74-75^\circ C$. schmilzt. Beide waren durch direkte Einwirkung von $NO_3 H$ unter Abkühlen erhalten.

Ich habe dieselbe Methode benutzt, es jedoch vortheilhaft gefunden Salpetersäure von 1.52 spec. Gew. anzuwenden. Der grössere Theil der gebildeten Nitroverbindungen scheidet sich dann aus, während der kleinere im sauren Filtrat gelöst bleibt und aus diesem nach Zusetzen von Wasser niedergeschlagen wird. Der unlösliche Theil schmilzt meistens gegen $120-130^\circ C$., der in der Säure lösliche niedriger als bei $75^\circ C$.

Der erste besteht hauptsächlich aus Dinitrodibenzyl, der zweite aus Isodinitrodibenzyl; beide werden nach wiederholten Umkristallisiren aus Alkohol, mit den von oben erwähnten Forschern beschriebenen Eigenschaften erhalten. Jedoch fand ich den Schmelzpunkt des ganz reinen in schweren, weissen, langen Nadeln krystallisierten Dinitrodibenzyls bei $178^\circ C$.

Die Reinheit beider Substanzen wird durch nachstehende Analyse bewiesen:

Gefunden bei Dinitrodibenzyl.	Gefunden bei Isodinitrodibenzyl.
-------------------------------	----------------------------------

$C = 62.05$	$C = 61.54$
-------------	-------------

$H = 4.57$	$H = 4.38$
------------	------------

Die Formel $C_{14} H_{12} (NO_2)_2$ verlangt $C = 61.76$ und $H = 4.41$.

Dinitrodibenzyl versuchte ich anfangs mit Fittig'schem Chromsäure-Gemisch zu oxydiren, nach dreitägigem Kochen aber war die Substanz fast unversehrt geblieben. Erst nach Auflösen in Eisessig und Zusetzen von Chromsäure oxydirt es sich zu einer Säure, welche bei $233-235^\circ C$. schmolz und alle Eigenschaften der Paranitrobenzoësäure besass. In seinem Barytsalz wurden $Ba = 28.21$ pCt. gefunden; die Formel $(NO_2) \cdots C_6 H_4 \cdots COO Ba$ verlangt 29.08 Ba pCt.

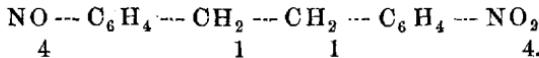
¹⁾ Diese Berichte VII, 289.

Bei der Bestimmung des Krystallisationswassers wurden 15.4 pCt. H₂O gefunden und 2½ aq verlangt 16.1 pCt.

Die Ausbeute an Säure betrug über 50 pCt. Die Bildung einer anderen Nitrosäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach obigem Oxydationsvorgange muss also im Dinitrodibenzyl jede NO₂-Gruppe mit einem Benzolkern verbunden sein und gegen CH₂ sich in der Para-Stellung befinden.

Das Dinitrodibenzyl wird also als Diparanitrodibenzyl zu bezeichnen sein: .

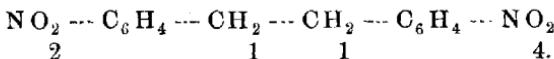


Das Isodinitrodibenzyl oxydирte sich schon ziemlich leicht mit Fittig'schem Chromsäure-Gemisch. Das einzige Oxydationsprodukt, welches ich erhalten konnte, war identisch mit der aus Dinitrodibenzyl erhaltenen Säure, d. h. war Paranitrobenzoësäure. In seinem Barytsalz wurde 29.15 pCt. Ba gefunden. Die Paranitrobenzoësäure entsteht aber hier in viel geringerer Menge, so habe ich z. B. von 5 Gr. Isodinitrodibenzyl nur 1.5 Gr. Paranitrobenzoësäure erhalten, und nicht sogleich in so reinem Zustande wie bei der Oxydation des Diparanitrodibenzyls.

Diese Oxydation habe ich wegen des so eigenthümlichen Resultats mehrere Mal wiederholt, stets aber mit demselben Erfolg. Neben Paranitrobenzoësäure konnte ich niemals eine andere Säure finden.

Aus diesem Oxydationsvorgange muss man also schliessen, das hier eine Nitrogruppe sich in derselben Lage wie bei dem Diparanitrodibenzyl befindet; oder dass der Körper der unter dem Namen Isodinitrodibenzyl bekannt ist, ein Gemisch vom Diparanitrodibenzyl mit einem isomeren Dinitrodibenzyl ist.

Die erste Ansicht scheint mir jedoch mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben und nach der bekannten Zersetzbarkeit einiger Orthokörper bin ich vorläufig geneigt anzunehmen, dass dem Isodinitrodibenzyl folgende Constitution zukommt:



Mit der weiteren Erforschung der Constitution dieser Körper beabsichtige ich mich noch zu beschäftigen.

Bei der Reduction des Dinitrodibenzyls mit Zinn und Salzsäure haben Stelling und Fittig (l. c.) Diamidodibenzyl erhalten; da nun die Stellung des NH₂ dieselbe wie die des NO₂ sein muss; so ist der Körper als ein Diparamidodibenzyl aufzufassen.

Bei der Einwirkung des Broms auf Dibenzyl haben dieselben Forscher Mono-, Di- und in kleiner Menge Tri- und Hexabromdibenzyl erhalten. Von diesen Derivaten habe ich das Dibromdibenzyl

ebenfalls der Oxydation unterworfen. Die von mir angewandte Substanz besass alle ihr zugeschriebenen Eigenschaften. Schmolz bei $114-115^{\circ}$ C. Bei Anwendung von Fittig'schem Chromsäure-Ge- misch oxydiert sich das Dibromdibenzyl entsprechend leicht zu einer Säure, welche nach dem Auskristallisiren aus Alkohol, bei $245-246^{\circ}$ C. schmolz und die Eigenschaften der Parabrombenzoësäure besass. In seinem Barytsalz wurden 25.65 pCt. Ba gefunden, während die Formel $\text{Br} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{COO Ba}$ 25.6 pCt. verlangt.

Die Ausbeute an Säure betrug 60 — 70 pCt. der theoretischen Menge.

Das Dibromdibenzyl enthielt also in jedem Benzolkern ein Brom- atom und jedes in der Lage der Para- Verbindungen. Es ist also Diparabromdibenzyl.

Monobromdibenzyl habe ich nicht oxydiert. Ueber die Stellung des Broms in demselben kann jedoch kein Zweifel sein, weil, wie ich gefunden habe, das chemisch reine Monobromdibenzyl bei weiterem, vorsichtigen Bromiren in chemisch reines Diparabromdibenzyl übergeht, also Parabromdibenzyl sein muss.

Königsberg in Pr., chemisches Univ.-Laboratorium.

6. Alex. Naumann: Zur Wärmecapacität einatomiger Gase.

(Eingegangen am 30. December 1875.)

Die sinnentstellende Deutung, welche A. Kundt und E. Warburg¹⁾ in Erwiderung auf meine Notiz²⁾ über die Wärmecapacität der Gase, insbesondere des Quecksilberdampfs, einer Stelle meiner vor 8 Jahren veröffentlichten Abhandlung³⁾ über specifische Wärme der Gase gegeben haben, macht eine berichtigende Antwort unerlässlich. Die betreffende Stelle meiner Abhandlung lautet:

„Minimalgrenze der specifischen Wärme“.

„Die Anwendbarkeit der zur Berechnung der specifischen Wärme aufgestellten Gleichung $\gamma' = (u + 5) \cdot 0.034$ auf Körper mit einatomigen Molekülen — als welche Quecksilber und Cadmium gelten — erscheint zweifelhaft. Die betreffende Entscheidung hängt von der Beantwortung zweier Fragen ab. Bestehen die bis jetzt als einatomig bezeichneten Moleküle wirklich aus einem einzigen, seiner ganzen Masse nach gleichartigen Atom, und kann bei einem solchen Molekül überhaupt noch von einer von der Molekularbewegung zu sondernden selbstständigen Atombewegung die Rede sein? Die erste

1) Diese Ber. VIII, 1514.

2) Diese Ber. VIII, 1063.

3) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLI, 264 bis 283.