

und für sich sehr klein, zweitens compensiren sie sich theilweise gegenseitig, drittens ist eine genaue Messung derselben mit vieler Schwierigkeit verbunden, und viertens ist es höchst problematisch, ob irgend eine grössere Genauigkeit dadurch erreicht würde; die Versuche zeigen selbst, wie gering die Aenderung ist.

Uebrigens irrt sich Hr. Berthelot, wenn er l. c. S. 1161 sagt, ich habe den letztgenannten Werth benutzt, um daraus die Reactionswärmen für Bleioxyd und Chlorwasserstoffsäure zu berechnen; denn dazu dienen die erstgenannten, auf die directe Bestimmung der Lösungswärme des Chlorbleis fussenden Berechnungen der Versuche. Wollte man dagegen die Lösungswärme des Chlorbleis aus diesen Versuchen berechnen, ohne auf die kleinen Correctionen zu achten, dann wird, indem nach dem Versuch $a = 0.2262$,

$$ay = 1496^\circ \text{ d. h. } y = 6614^\circ,$$

welche Zahl mit dem von mir durch die directen Versuche bestimmten Werth 6796 recht gut übereinstimmt, während Hr. Berthelot aus seinen Versuchen den Werth 5940° (abgerundet 6000°) ableitet. Die kleinen Correctionen, welche Hr. Berthelot benutzt, haben für ihn selbst nur so geringen Werth, dass er durch willkürliche Abänderung des Resultats mit 60° die ganze Wirkung der Correctionen illusorisch macht.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Februar 1876.

72. O. Doebner: Ueber die Oxydation des Ditolyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXIX.)

(Eingegangen am 18. Februar 1876.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich auf Grund der Ueberführung des Diphenols $C_{12}H_8(OH)_2$ in Dichlorbenzoësäure die Vermuthung ausgesprochen, dass allen von der Disulfosäure des Diphenyls sich ableitenden Derivaten die Constitution

$$\begin{array}{c} C_6H_3(x)_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

zukomme. Zur Prüfung dieser

Annahme bezüglich der Dicarbonsäure $C_{12}H_8(COOH)_2$, und um einen weiteren Einblick in die Natur dieser Säuren, deren bis jetzt zwei isomere bekannt sind, zu gewinnen, versuchte ich durch Oxyda-

$$\begin{array}{c} C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{array}$$

tion des Ditolyls zu einer Säure von gleicher zusammen-

setzung zu gelangen, nachdem Hr. Zincke nach gütiger Mittheilung die Fortsetzung seiner Untersuchung über die Ditolyle²⁾ aufgegeben hat.

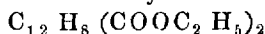
¹⁾ Diese Ber. IX, 129.

²⁾ Diese Ber. IV, 396.

Der Versuch ergab, dass die aus festem bei 121° schmelzenden Ditolyl durch Oxydation gebildete Dicarbonsäure mit der aus Diphenyl entstehenden in jedem Punkt identisch ist, von der isomeren Diphenylsäure aus Phenanthren dagegen selbstverständlich verschieden.

Bei Darstellung des Ditolyls, welches ich in Gemeinschaft mit Hrn. de Clercq aus gut krystallisirtem in Benzol gelöstem Parabromtoluol nach der Fittig'schen Methode mittelst Natrium bereitete, erhielt ich nach wiederholtem Ausziehen mit Benzol etwa fünf Procent der angewandten Menge Bromtoluols reines in grossen von Zincke beschriebenen Prismen krystallisirendes Ditolyl, dessen Schmelzpunkt genau bei 121° liegt. Daneben entstand die flüssige Modification in weit geringerer Menge.

Das reine krystallisirte Ditolyl wurde in Eisessig gelöst mit Chromsäure oxydirt, die allmählig bis zur Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung zugesetzt wurde. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine Säure aus, die sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit der Diphenyldicarbonsäure¹⁾ aus Diphenyl erwies. Sie ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, schmilzt nicht und sublimirt nicht, liefert sehr schwer lösliche Salze, die durch Fällung aus der Lösung der Alkalisalze als amorphe Niederschläge erhalten werden und nicht krystallisiren. Die Säure wurde durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl in den Aethyläther übergeführt, das genau den Schmelzpunkt 112° zeigte und dessen Analyse die der Formel



entsprechenden Zahlen ergab.

0.2186 Grm. geben 0.5784 Grm. CO_2 und 0.1260 Grm. H_2O .

| | Berechnet für $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{O}_4$ | | Gefunden. |
|---|---|---|------------|
| C | 72.48 pCt. | C | 72.17 pCt. |
| H | 6.04 pCt. | H | 6.40 pCt. |

Zur weiteren Bestätigung der Identität mit der Säure aus Diphenyl wurde sie mit überschüssigem Kalk erhitzt; sie lieferte wie jene Diphenyl.

Neben der Diphenyldicarbonsäure tritt bei nicht zu Ende geführter Oxydation des Ditolyls eine in Alkohol lösliche Säure auf, die durch weitere Oxydation in erstere übergeht, jedenfalls also die zunächst

gebildete Toluybenzoësäure, $\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOH} \end{array}$ ist, mit deren näherer

Untersuchung, sowie überhaupt mit einem eingehenderen Studium der Ditolye ich beschäftigt bin.

Da diese Bildungsweise der Diphenyldicarbonsäure aus Ditolyl

zur Constitution $\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOH} \end{array}$ führt, so geht aus diesem Resultat

¹⁾ Ann. Chem. 172, 117.

hervor, dass der durch die Disulfosäure vermittelte Zusammenhang zwischen der zweibasischen Säure und dem zweiatomigen Phenol des Diphenyls kein Product glatt verlaufender Reactionen ist, und nach den bisherigen Erfahrungen ist es höchst wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung des Schmelzens mit Kali eine Umlagerung im Molekül stattfindet. Es beweist dies dann von neuem, dass letztere Reaction zur Beurtheilung des Zusammenhangs aromatischer Verbindungen völlig unmassgeblich ist.

73. E. Erlenmeyer: Ueber Vanillinbildung aus Eugenol.

(Eingegangen am 19. Februar 1876.)

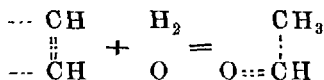
Ohne mich heute auf die Besprechung der — mir wenigstens — in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlichen Abhandlungen resp. vorläufigen Notizen von Tiemann und Haarmann und von Tiemann¹⁾ einzulassen, will ich nur mittheilen, dass man durch geeignete Behandlung von Eugenolkalium mit übermangansaurem Kali, ja wie es scheint sogar mit Kalihydrat allein Vanillin erhalten kann. In beiden Fällen bildet sich in grösserer oder geringerer Menge auch ein krystallisirtes Polymeres des Eugenols, das einige Grade über 100 schmilzt. Ich habe Grund zu vermuthen, dass dieses Polymere bei den angegebenen Reactionen dem Vanillin vorausgeht. Indem ich mir ausführlichere Mittheilung in Liebig's Annalen vorbehalte, darf ich wohl den Wunsch aussprechen, dass es mir überlassen werden möchte, das Studium des Eugenols und der von mir angedeuteten Beziehungen desselben zu anderen Körpern auch experimentell zu Ende zu führen.

74. Derselbe: Ueber die wahrscheinliche Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen.

Bei der Oxydation von Salicylsäure und von Metaoxybenzoësäure mit Chromsäuregemisch habe ich die Bildung von Essigsäure beobachtet. Ich kann mir dasselbe vor der Hand nicht anders erklären, als indem

ich annehme, dass ein Theil der Gruppen $\begin{array}{c} \text{--- CH} \\ || \\ \text{--- CH} \end{array}$ in dem Benzol-

kern durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen:



zunächst in Aldehyd verwandelt wurde, der dann durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure überging.

¹⁾ Diese Berichte VII, 608; VIII, 509, 1123, 1127 u. IX, 52.