

Man wird ferner für zwei Lösungen in G und $(G + 1)$ Molekülen Glycerin haben:

$$V - V' = 92 + C' \left[\frac{1}{14(G + 1) + B} - \frac{1}{14G + B} \right].$$

In diesen Formeln bezeichnen:

92 das Atomgewicht des Glycerins, 14 die Summe seiner C-, H- und O-Atome; C' und C sind einfache Funktionen der Attribute des Lösungsmittels und des gelösten Körpers, nämlich der beiderseitigen Atomgewichte, der beiden Werthe von m und der beiden Siedepunktäquivalente.

29) Die Eigenschaften der Lösungen unterscheiden sich (in Hinsicht auf die spec. Vol.) nicht wesentlich von denen gewöhnlicher flüssiger chemischer Verbindungen. Man kann die Glieder der homologen Reihen (Alkohole, Aldehyde, Aether, Säuren u. s. w.) und ihre Substitutionsprodukte als Vereinigungen eines Körpers K (z. B. H_2 oder Cl_2) mit $S(CH_2)$ (dessen Atomgewicht = $14S$ ist) betrachten, und man wird so für das Volum einer chemischen Verbindung im Allgemeinen die Formel:

$$V = 14S + \frac{C'}{3S + B} + C$$

finden.

Die Einheit der Dichten ist die unbekannte (hypothetische) Dichte von CH_2 oder vielmehr die feste Grenze, welcher sich die Dichten der Körper $S(CH_2)$ fortwährend nähern, wenn S weiter und weiter wächst und dem Werthe ∞ nahe kommt.

30) Somit zeigt sich, dass die merkwürdigen „Regelmässigkeiten“ hinsichtlich der spec. Vol., welche Hr. H. Kopp aufgefunden hat, eine nothwendige Folge der Theorie der Dichten sind.

Zieht man die spec. Vol. zweier Körper, welche um ein Atom CH_2 (oder ein Atom irgend eines anderen Elementes oder einer anderen atomistischen Gruppe) von einander verschieden sind, bei den Siedepunkten von einander ab, so lassen sich in der That zeitweise Differenzen erhalten, welche annäherd für gleich gelten können.

Rotterdam, den 7. Juli 1873.

296. Lydia Sesemann: Ueber die benzylirte und dibenzylirte Essigsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 3. August.)

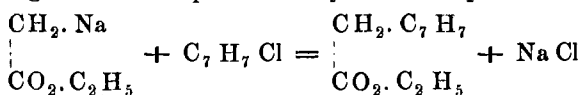
Frankland und Dappa haben durch Einwirkung der Halogenäther der Aethylreihe auf die Reactionsmasse des Aethylacetats mit Natrium eine ganze Reihe von interessanten Körpern, namentlich auch

von höhern Fettsäuren erhalten. Die substitutionsweise Einführung von aromatischen Radicalen in die Natriumessigäther ist noch nicht versucht worden. Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz das Verhalten des Benzylchlorids zu den genannten Natriumverbindungen untersucht.

Die nach der Methode von Frankland und Duppa bereite Reactionsmasse von Natrium mit Essigäther wurde mit Benzylchlorid versetzt und während mehrerer Stunden bei circa 200° im Oelbad erhalten. Das so erhaltene Produkt secernirte mit Wasser ein rothbraunes Oel; bei der fractionirten Destillation ging zunächst noch intactes Benzylchlorid über, von 200—300° versiedete ein lichtgelbes und bewegliches Liquidum, oberhalb 300° folgte ein ziemlich dunkles zähflüssiges Oel.

Das mittlere Destillat wurde durch wiederholtes Fractioniren auf den Siedepunkt von 240—260° gebracht, hierauf durch weingeistige Kalilauge verseift. Die aus der wässerigen Lösung der Reactionsmasse durch Salzsäure abgeschiedene Säure war zunächst ölförmig, erstarrte jedoch nach und nach unter Bildung von langen centralgruppirten Nadeln. Umkrystallisirt schmolz diese Substanz bei 47°, sie siedete bei circa 280°. Die Elementaranalyse ergab zur Formel $C_9 H_{10} O_2$, die Analyse des Baryumsalzes zur Formel $C_9 H_9 Ba\frac{1}{2} O_2$ stimmende Werthe.

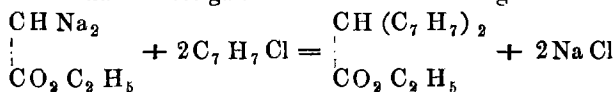
Hiernach lag die sogenannte Hydrozimmtsäure oder Benzylessigsäure vor. (Schmelzpunkt der Hydrozimmtsäure bei 47°, Siedpkt. bei 280°.) Der Bildung der Säure resp. ihres Aethyläthers entspricht die Gleichung:



Das oberhalb 300° destillirte dickflüssige Oel wurde in der üblichen Weise verseift, die wässerige Salzlösung gab mit überschüssiger Salzsäure einen voluminösen weissen Niederschlag, der jedoch allmählig zusammenbackte, dabei gelblich und harzartig wurde.

Zum Zwecke der Reinigung wurde diese Substanz in einem Strom von Kohlendioxyd destillirt, dann aus Ligroin anschiessen gelassen und wiederholt umkrystallisirt. Man erhielt derart schöne farblose Prismen, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Weingeist und Aether lösten und constant bei 85° schmolzen. Die Analyse der Säure führte zur Formel $C_{16} H_{16} O_2$, diejenige ihrer Baryum- und Silberverbindungen zu den Formeln $C_{16} H_{15} Ba\frac{1}{2} O_2$ u. $C_{16} H_{15} Ag O_2$.

Es lag also Dibenzylessigsäure vor. Ihr Aethyläther entsteht offenbar aus Dinatriumessigäther nach der Gleichung:



Ich bin mit dem Studium der wichtigsten Derivate und Metamorphosen der dibenzylirten Essigsäure beschäftigt und hoffe, bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, im Juli 1873.

297. Aug. Kekulé und A. Fleischer: Untersuchungen über einige Körper der Camphergruppe. — Carvol und Carvacrol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Kümmelöls (*carum carvi*) hat Schweizer¹⁾ schon 1841 durch verschiedene Agentien eine Substanz dargestellt, die er als Carvacrol bezeichnete und durch die Formel: $C_{40}H_{56}O_3$ (alt) ausdrückte. Nachdem dann Claus das in unserer vorigen Mittheilung erwähnte Camphokreosot beschrieben hatte, ohne jedoch seine Zusammensetzung festzustellen, sprach Schweizer²⁾ in einem an Erdmann gerichteten Briefe, freilich nur der Aehnlichkeit des Geruches wegen und ohne eine Analyse auszuführen, die Ueberzeugung aus, das Carvacrol und das Camphokreosot seien derselbe Körper. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Kümmelöls, aus welchem das Carvacrol gebildet wird, war damals noch nicht isolirt worden. Völckel³⁾ stellte denselben zuerst durch fraktionirte Destillation dar, nannte ihn Carvol und legte ihm die Formel $C_{30}H_{21}O_3$ (alt) bei; dem daraus entstehenden Carvacrol gab er die Formel $C_{30}H_{20}O_2$. Inzwischen hatte Varrentrapp⁴⁾ das Carvol durch Zersetzung seiner krystallisirten Verbindung mit Schwefelwasserstoff in reinem Zustand gewonnen und seine Zusammensetzung: $C_{10}H_{14}O$ (neu) festgestellt. Nachdem dann Gerhardt⁵⁾ die Vermuthung ausgesprochen hatte, das Carvacrol sei wohl nur isomer mit Carvol, wurde von allen späteren Autoren, ohne dass weiter über diese Substanzen gearbeitet worden wäre, dem Carvol und dem Carvacrol die empirische Formel: $C_{10}H_{14}O$ beigelegt und das Camphokreosot für identisch mit Carvacrol erklärt. In neuerer Zeit ist, abgesehen von einer vorläufigen Notiz von Arndt⁶⁾, so weit wir wissen, über diese Körper nichts veröffentlicht worden.

In einer früheren Mittheilung⁷⁾ haben wir gezeigt, dass das

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. XXIV, 257.

²⁾ ibid. XXVI, 118.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXXV, 246.

⁴⁾ Handwörterbuch. 2. Aufl. II, 2. 818.

⁵⁾ *Traité III*, 615.

⁶⁾ Diese Berichte I, 203.

⁷⁾ Diese Berichte VI, 934.