

Ein anderes Verfahren lieferte ein gleiches Resultat: 50 ccm Essigsäure (Acet. conc.) wurden mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd neutralisirt. 150 ccm derselben Essigsäure wurden mit Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat unter Erwärmen neutralisirt. Beide Lösungen wurden filtrirt und vermischt. Beim Abkühlen scheiden sich nur Krystalle des Doppelsalzes aus.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass, wenn man gleiche Moleküle der beiden Einzelsalze in warmem Wasser löst und die Lösung der Krystallisation überlässt, gerade wie beim Umkrystalliren des fertigen Doppelsalzes sich erst Kupferacetat und dann erst das Doppelsalz meist vermischt mit Kupferacetatkrystallen und schliesslich das Doppelsalz mit Calciumacetat ausscheidet. Die Krystalle des Doppelsalzes sind bei Zimmertemperatur luftbeständig, selbst über Chlorcalcium verlieren sie in 24—48 Stunden kein Wasser, aber schon bei 60° geht eine merkliche Menge Essigsäure und Wasser fort.

Charlottenburg, den 27. Januar 1888.

#### 44. Karl Seubert: Die Benzylester der chloresubstituirten Essigsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pioner.

Die Benzylester der gechlorten Essigsäuren scheinen bishe nicht dargestellt oder doch noch nicht näher untersucht zu sein. wenigstens finden sich in der chemischen Litteratur keine Angaben hierüber.

Nach Vorversuchen hatte sich die Umsetzung zwischen Chlorid und den Kaliumsalzen der betreffenden Säuren, analog von Cannizzaro<sup>1)</sup> zur Darstellung des Essigsäurebenzyles geschlagenen Verfahren, hier nicht anwendbar erwiesen, weil substituirt Acetate dabei anderweitige Zersetzungen erleiden. Gegenüber lieferte die Einwirkung der Chloressigsäuren auf Benzylalkohol unter Einleiten von gasförmiger Salzsäure gute Resultate und wurde für alle drei Ester als Darstellungsmethode gewählt. Zu dem Gemisch von Alkohol und Säure in dem von der Theorie verlangt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 246.

molecularen Verhältnisse wurde ein mässiger Ueberschuss von dem einen oder anderen der beiden Körper hinzugefügt, nach mehrtägiger Digestion Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, schliesslich unter Erwärmen auf dem Wasserbade, und das Reactionsproduct nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium, bei stark vermindertem Drucke der fractionirten Destillation unterworfen, da bei Atmosphärendruck das Sieden nur unter erheblicher Zersetzung der Substanz erfolgte. Die Fractionirung liess sich bei Anwendung der von Lothar Meyer<sup>1)</sup> kürzlich beschriebenen Vorlage bequem ausführen und lieferte einen schon annähernd constant siedenden Haupttheil, der durch Schütteln mit gefälltem Calciumcarbonat entsäuert und nochmals im Vacuum fractionirt wurde. Hierbei ging der grösste Theil der Flüssigkeit farblos über und zeigte nahezu festen Siedepunkt. Eine geringe Zersetzung fand gleichwohl auch hier statt, wie sich aus der Bräunung des Rückstandes im Siedekölbchen und dem Auftreten des Geruches nach Benzylchlorid und Salzsäure erkennen liess.

Die so erhaltenen Ester sind wasserbelle, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, etwas dickflüssig, schwerer als Wasser und unlöslich in diesem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der anscheinend schwache Geruch wird stark aromatisch und lange haftend, wenn ein Tropfen auf Papier gebracht oder zwischen den Händen zerrieben wird.

Die Analyse der Ester wurde auf die Chlorbestimmung beschränkt und diese nach der Carius'schen Methode durch etwa achtstündiges Erhitzen auf 170—180° ausgeführt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes diente ein U-förmiges Sprengel'sches Pyknometer von 2.2029 ccm Inhalt und zwar wurden alle Bestimmungen, da die Lufttemperatur des betreffenden Tages fast constant 4° betrug, bei dieser Temperatur ausgeführt, die Wägungen luftleeren Raum reducirt und auf Wasser von 4° bezogen.

Der Brechungsindex  $n$  wurde für die Fraunhofer'sche Linie D eines Abbé'schen grossen Refractometers mit Doppelprisma, ebenso die Dispersion  $\delta n$ ; letzterer Werth ist aus den er-Ablesungen mit Hülfe der für das Instrument berechneten Tabelle abgeleitet.

Monochloressigsäurebenzylester,  $C_2H_2ClO_2 \cdot C_7H_7$ .

Der Ester wurde nach dem oben angegebenen Verfahren aus Benzylalkohol und 27 g Monochloressigsäure (statt der berechneten 23.6 g) erhalten. Er stellt eine farblose dickliche Flüssigkeit von angenehmem, an Hyacinthen erinnerndem Geruch dar, die bei dem Druck von 9 mm Quecksilber bei 147.5° siedet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1833.

Chlorbestimmung. 0.3157 g Substanz gaben 0.2398 g Chlorsilber. Ein zweites, wiederholt fractionirtes Präparat lieferte aus 0.1928 g Substanz 0.1457 g Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden	
für $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COO}(\text{C}_7\text{H}_7)$	I.	II.
Cl 19.22	18.73	18.69 pCt.

Specificisches Gewicht. 2.2029 ccm wiegen bei 4° 2.6932 g; hieraus berechnet sich  $s_4^4 = 1.2223$ .

Optisches Verhalten. Der Brechungscoefficient  $n_D$  bei 18° ist (wenn Wasser = 1.3330) 1.5246, der Dispersionscoefficient  $\delta n = 0.010272$ . Hieraus berechnet sich nach der älteren empirischen Formel  $\frac{n-1}{d}$  das specificische Brechungsvermögen zu 0.6326 und das Molecularbrechungsvermögen  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  zu 78.98.

### II. Dichloressigsäurebenzylester, $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Angewendet wurden 25 g Dichloressigsäure und 30 g Benzylalkohol. Farblose dicke Flüssigkeit von Orangengeruch, unter einem Druck von 60 mm Quecksilber bei 179° siedend.

Chlorbestimmung. 0.1803 g Substanz ergaben 0.2330 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COO}(\text{C}_7\text{H}_7)$	Gefunden
Cl 32.39	31.96 pCt.

Specificisches Gewicht. 2.2029 ccm wiegen bei 4.1° 2.8932 g. Hieraus berechnet sich  $s_4^4 = 1.3130$ .

Optisches Verhalten. Brechungscoefficient  $n_D$  bei 17.7° = 1.5268, Dispersionscoefficient  $\delta n = 0.010275$ . Das specificische Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{d}$  berechnet sich hieraus zu 0.6034, das Molecularbrechungsvermögen  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  zu 87.62.

### III. Trichloressigsäurebenzylester, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Auf 32.5 g Trichloressigsäure wurden statt der theoretisch erforderlichen 21.6 g nahezu 30 g Benzylalkohol angewendet. Farblose dicke Flüssigkeit vom Siedepunkt 178.5° bei 50 mm Quecksilberdruck. Der erst beim Zerreiben eines Tropfens zwischen den Händen und nach einiger Zeit hervortretende Geruch ist aromatisch und schwach orangeähnlich.

Chlorbestimmung. 0.2926 g Substanz lieferten 0.4887 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{CCl}_3 \cdot \text{COO}(\text{C}_7\text{H}_7)$	Gefunden
Cl 41.98	41.30 pCt.

Specificisches Gewicht. 2.2029 ccm' wiegen bei 4.2° 3.0602 g. Hieraus berechnet sich  $s_4^4 = 1.3887$ .

Optisches Verhalten. Brechungscoefficient  $n_D$  bei 18.8° = 1.5288, Dispersionscoefficient  $\delta_n = 0.010191$ . Hieraus berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{d}$  zu 0.5807, das Molecularbrechungsvermögen  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  zu 96.25.

Die nach der Persoz'schen Regel (Siedepunkt des Esters gleich der Summe der Siedepunkte des Alkohols und der Säure minus 122° für das austretende Wasser) berechneten Siedepunkte der drei Ester sind für gewöhnlichen Druck 269.5°, 275.5° und 279.5°.

Wenn auch nach den Ergebnissen der Analyse die erhaltenen Ester nicht als völlig rein gelten konnten, so erschien die Bestimmung der optischen Konstanten doch zu näherer Charakterisirung derselben von Interesse. Für das hieraus abzuleitende spezifische und moleculare Brechungsvermögen konnten die älteren, empirischen Formeln  $\frac{n-1}{d}$  und  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  als hinreichend genau gelten, ebenso die Refractionsäquivalente C = 5, H = 1.3, O = 3.0, Cl = 9.9; für die drei Doppelbindungen im Benzolkerne wurden 6 Einheiten zugerechnet. Bei Anwendung der neueren, theoretisch begründeten Formel  $\frac{M}{d} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)$  und der von Brühl<sup>1)</sup> gegenwärtig für die Atomrefraction der betreffenden Elemente angenommenen Zahlenwerthe sind die Differenzen zwischen den aus den Beobachtungen abgeleiteten und den theoretisch berechneten Werthen etwas grösser als bei Zugrundelegung der älteren Formel. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Elemente und Ergebnisse dieser Rechnung; der Kürze halber sind der Mono-, Di- und Trichloressigsäurebenzylester in dieser Reihenfolge mit I., II. und III. bezeichnet.

Ester	$n_D$	d	M	$\frac{n-1}{d}$	$M \left( \frac{n-1}{d} \right)$		$\frac{M}{d} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)$	
					Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
I.	1.5246	1.2223	184.02	0.6326	78.98	78.6	45.85	46.96
Differenz	0.0022	0.0907	34.37	0.0292	8.64	8.6	5.27	4.98
II.	1.5268	1.3130	218.39	0.6034	87.62	87.2	51.12	51.94
Differenz	0.0020	0.0757	34.37	0.0227	8.63	8.6	5.00	4.98
III.	1.5288	1.3887	252.76	0.5807	96.25	95.8	56.12	56.92

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. I, 311.

Die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Beobachtung und jenen der Theorie ist eine befriedigende, wenn man in Betracht zieht, dass die untersuchten Substanzen nicht völlig rein waren und dass die Werthe für  $n$  und  $d$  nicht bei den jetzt als Norm angenommenen Bedingungen, also für die Sonnenlinie C und die Temperatur  $20^{\circ}$ , bestimmt wurden. Eine nochmalige Destillation der Ester wäre zwecklos gewesen, denn sie lieferte, wie die Analyse II des Monochloressigsäurebenzylesters beweist, kein reineres Product, weil eben eine Zersetzung hierbei nicht völlig zu vermeiden war.

Zwei Beziehungen ergeben sich auch aus den etwas rohen Werthen der Tabelle deutlich. Der Zuwachs der Molecularrefraction bei der Substitution von einem Wasserstoffatom durch ein Chloratom berechnet sich nach den älteren Atomrefractiveionswerthen zu 8.6 ( $\text{Cl} - \text{H} = 9.9 - 1.3$ ), nach den neueren zu 4.98 ( $\text{Cl} - \text{H} = 6.02 - 1.04$ ); die beobachteten Zunahmen der Molecularrefractionen stimmen damit sehr nahe überein. Sodann ist der Einfluss des Benzolkernes in diesen Estern auf ihr Refractiveionsvermögen unverkennbar und zwar in der von Brühl zuerst beobachteten Weise durch einen Zuwachs der Molecularrefraction von 6 bezw. 5.34 Einheiten, entsprechend drei Doppel- oder Aethylenbindungen des Kohlenstoffs.

Es ist neuerdings mehrfach hervorgehoben worden und auch die Resultate dieser Untersuchung sprechen dafür, dass die Bestimmung der optischen Constanten sowohl zur Charakterisirung der Körper als auch namentlich zur Entscheidung von Constitutionsfragen mehr herangezogen zu werden verdient, als dies thatsächlich bis jetzt der Fall ist.

#### 45. A. Ladenburg: Ueber $\gamma$ -Picolin und $\gamma$ -Pipicolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Neuerdings kommt von der Actienfabrik für Theerdestillation ein Lutidin in den Handel, welches ich einer näheren Untersuchung unterworfen habe, in der Hoffnung, darin ein neues Lutidin zu finden.

Die Rohbase siedet etwa von  $143 - 160^{\circ}$ . Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in der üblichen Weise konnte ich nur Nicotinsäure isoliren. Sie enthält daher wahrscheinlich  $\beta$ -Picolin.

Die Base wurde nun einer mehrfachen Fractionirung unterworfen und so in folgende Theile zerlegt:

143—147 $^{\circ}$ , 147—151 $^{\circ}$ , 151—155 $^{\circ}$  und 155—160 $^{\circ}$ .