ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIV. Bandes erstes Heft.

Ueber das Toluidin, eine neue organische Basis; von Dr. J. S. Muspratt und Dr. A. W. Hofmann.

(Gelesen vor der „London Chemical Society“ im April 1845.)

Zu den interessantesten Resultaten, welche das Studium der Metamorphosen organischer Körper in den letzten Decennien geliefert hat, gehört unstreitig die künstliche Erzeugung verschiedener Verbindungen, welche wir bis dahin nur als unmittelbare Producte des Lebensprocesses im Thiere oder in der Pflanze zu betrachten gewohnt waren. Wir haben in der *Cyansäure* und dem *Ammoniak* die näheren Bestandtheile kennen gelernt, durch deren Vereinigung der *Harnstoff* entsteht; aus der Oxydation der *Harnsäure* mit Bleihyperoxyd sahen wir das *Allantoin*, die krystallisirbare Materie, hervorgehen, welche in der allantoidischen Flüssigkeit der Kuh enthalten ist; *Salicin* und *Fuselöl* lieferten uns bei geeigneter Behandlung mit sauerstoffreichen Körpern die Säuren, welche sich in dem Vegetationsprocesse der *Spiräa ulmaria* und der *Valeriana officinalis* bilden; das flüchtige Oel der *Gaultheria procumbens* endlich brauchte nur seiner Zusammensetzung und Natur nach erkannt zu seyn, und die Mittel seiner künstlichen Darstellung im Laboratorium boten sich dem Chemiker von selbst.

Die Erfahrungen, welche in dieser Beziehung vorliegen, scheinen in der That der chemischen Forschung eine neue Richtung anzudeuten. Die meisten Untersuchungen, welche in der letztvergangenen Periode in der organischen Chemie angestellt worden sind, waren gewöhnlich rein *analytischer* Art. Man hat die Metamorphosen einer grossen Reihe organischer Körper studirt, aber weniger in der Absicht, um bestimmte, durch die Speculation im Voraus gegebene Verbindungen zu erhalten, als vielmehr um aus der Natur und Zusammensetzung der Zersetzungsproducte Rückschlüsse auf die Natur und Zusammensetzung des Körpers zu machen, welcher der Ausgangspunkt der Untersuchungen gewesen war.

Diese Forschungen haben uns einen reichen Schatz von Erfahrungen erworben, sie haben uns etwas näher mit dem Modus der Umwandlungen vertraut gemacht, welche eine organische Verbindung unter dem Einflusse der mannichfaltigsten Agentien erleidet, und uns in dieser Weise befähigt, die Bildung einer gegebenen Verbindung auf dem einen oder dem andern Wege zu versuchen. Derartige *synthetische* Versuche sind bis jetzt allerdings nur sehr wenige gemacht worden; man begreift auch, daß eine große Anzahl vergeblich angestellt werden wird, weil sie sich vielleicht auf Voraussetzungen gründen, welche nicht naturgemäße sind; allein es kann nicht bezweifelt werden, daß wir weit sicherer in dieser Richtung fortschreiten werden, wenn erst eine große Anzahl von Versuchen, selbst erfolglosen, in diesem Sinne unternommen worden ist.

Die künstliche Erzeugung von in der Natur vorkommenden Materien bietet zunächst ein rein theoretisches Interesse dar; allein Jedermann sieht ein, daß derartige Bestrebungen von der höchsten praktischen Bedeutung werden können, wenn sie Verbindungen betreffen, welche in der Medicin, in den Künsten oder Gewerben eine wichtige Rolle spielen. Die Valeriansäure findet bereits so mannichfache Anwendungen in der Heilkunde,

dafs man nicht lange anstehen wird, zu ihrer Darstellung im Grofsen das Fuselöl zu benutzen, welches in Entfuselungsanstalten in ungeheurer Quantität als Nebenproduct gewonnen werden kann. Von welchem Einflusse würde die Auffindung eines Verfahrens seyn, die heilkräftigen vegetabilischen Alkalien auf einem einfachen Wege künstlich darzustellen? Wenn es einem Chemiker gelänge, auf eine leichte Art *Naphtalin* in *Chinin* zu verwandeln, wir würden ihn mit Recht als einen Wohltäter des Menschengeschlechts verehren.

Eine derartige Umbildung ist bis jetzt nicht gelungen, allein daraus folgt nicht, dafs sie unmöglich ist. Wir haben im Laufe der letzten Decennien eine bemerkenswerthe Reihe von künstlichen organischen Basen kennen gelernt; unter diesen befindet sich, wenn man den Harnstoff ausnimmt, der sich in mehrfacher Beziehung von den übrigen unterscheidet, *keine*, welche man auch in der Natur angetroffen hatte, allein es sind unter diesen künstlichen Producten mehrere, welche in ihren Eigenschaften sowohl, als auch ihrer Zusammensetzung, mit den natürlichen die allergröfste Analogie darbieten.

Die künstlichen Basen, welche wir bis jetzt besitzen, sind auf sehr verschiedenen Wegen erhalten worden. Die ersten von Liebig ¹⁾ dargestellten Basen, das *Melamin*, das *Ammelin* und das *Ammelid*, sind aus der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums durch die Wärme hervorgegangen. Verschiedene andere, wie das *Anilin* ²⁾ und *Chinolin* ³⁾ sind durch die Einwirkung schmelzender Alkalien auf organische Materien, oder durch blofse Destillation derselben, wie die genannten und das

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharm. Bd. X. S. 1.

²⁾ Fritzsche, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXVI. S. 84.

³⁾ Gerhardt, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLII. S. 310.

von Laurent¹⁾ neuerdings entdeckte *Lophin* hervorgebracht worden. Basische Körper hat man ferner erzeugt durch die Einwirkung von Ammoniak auf organische Verbindungen. Hierher gehört nach Will²⁾ das *Thiosimamin* (Senfölammoniak) und das aus dem Benzoytwasserstoff von Laurent³⁾ dargestellte *Amarin*, so wie ein höchst merkwürdiges basisches Product, das neuerdings von Fownes⁴⁾ aus dem sogenannten künstlichen Ameisenöl erhalten worden ist. Endlich ist es gelungen, in schwefelhaltigen Körpern den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen, und auf diese Weise neue Körper mit basischen Eigenschaften zu erhalten. Beispiele zu dieser Bildungsweise bieten das *Simamin*, welches von Varrentrapp und Will aus dem *Thiosinnamin*, und das *Sinapolin*, das von Simon aus dem *Senföl* durch Entschwefelung dargestellt worden ist.

Alle diese Bildungsweisen organischer Basen gelten bis jetzt nur für eine sehr geringe Anzahl von Fällen. Die Körper, aus welchen sie auf den angegebenen Wegen erhalten wurden, stehen selber meist vereinzelt da, und ehe die Auffindung analoger Verbindungen den Chemikern gelingt, muß die Bildung basischer Körper auf diese Weise ebenfalls beschränkt bleiben.

Ganz anders verhält es sich mit einer Methode, nach welcher es in der jüngsten Zeit gelungen ist, basische Verbindungen zu erhalten. Zinin⁵⁾ hatte zuerst den glücklichen Gedanken, eine Untersuchung der Producte anzustellen, welche sich durch die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die stickstoffhaltigen Verbindungen erzeugen, die man durch Behandlung mit Salpetersäure aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen dargestellt hat.

1) Compt. rend. T. XVIII. p. 1016.

2) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LII. S. 8.

3) Compt. rend. T. XIX. p. 353.

4) Athenäum 8 Feb. 1845. pag. 152.

5) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV. S. 283.

Zinin untersuchte in dieser Richtung die *Nitronaphtalase*, die Verbindung, welche Laurent durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin erhielt, und das von Mitscherlich entdeckte *Nitrobenzid*. Er gelangte zu dem höchst merkwürdigen Resultate, daß diese Körper unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs ihren ganzen Sauerstoffgehalt verlieren, und unter Wasserstoffaufnahme in Verbindungen übergehen, welche in jeder Beziehung den Charakter wahrer organischer Basen darbieten.

Die beiden Basen, welche Zinin nach der beschriebenen Methode erhielt, sind das *Naphtalidam*, für welches Berzelius *) neuerdings den passenderen Namen Naphtalidin vorgeschlagen hat, und das *Benzidam*, welches später für identisch mit dem *Anilin* erkannt wurde. Folgende Zusammenstellung der Formeln zeigt in wie naher Beziehung die ursprünglichen Verbindungen mit den abgeleiteten Producten stehen.

Aus dieser Vergleichung ersieht man, daß sich die Umwandlung, welche durch Schwefelammonium erfolgt, ihrem Endresultate nach einfach als eine Substitution der Elemente des Amids an die Stelle der Elemente der Untersalpetersäure betrachten läßt, ganz abgesehen davon, ob man in diesen Verbindungen Untersalpetersäure und Amid wirklich annehmen will.

Die Entdeckung Zinins ist gewiß eine sehr merkwürdi-

*) Jahresbericht XXII. S. 545.

ge, und wird ohne Zweifel in ihren Folgen für die Gruppe der Alkaloide bedeutungsvoll werden. Wenn wir bedenken, wie groß die Anzahl der bereits bekannten Kohlenwasserstoffe ist, die mehr oder weniger sich alle mit der Salpetersäure zu Verbindungen umsetzen, welche der Nitronaphtalase und dem Nitrobenzid hinsichtlich ihres chemischen Charakters correspondiren, so sieht man, dafs, vorausgesetzt, alle diese Körper erleiden durch die Einwirkung des Schwefelammoniums eine analoge Zersetzung, für die Erzeugung neuer Basen auf diesem Wege eigentlich keine Gränze gegeben ist; und auch die in der Natur vorkommenden, sollte man denken, müssen sich auf diesem Wege erzeugen lassen, wenn es nur gelingt, die geeigneten Kohlenwasserstoffe aufzufinden. Betrachten wir das in den frischen Tabacksblättern enthaltene *Nicotin* und das von Geiger in allen Theilen der Schierlingspflanze (*Conium maculatum*) aufgefundene *Coniin*, — eine gröfsere Uebereinstimmung, was Eigenschaften und chemischen Charakter anlangt, als sie zwischen diesen flüchtigen Basen und dem Anilin statt findet, kann kaum gedacht werden.

Nach der von Melsens *) corrigirten Ortigosa-Balard-schen Analyse wird das Nicotin durch die Formel :

das Coniin aber nach Ortigosa **) durch die noch zu bestätigende Formel :

ausgedrückt.

Gelänge es nun, die Kohlenwasserstoffe :

und

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX. S. 353.

**) Ebendasselbst, Bd. XLII. S. 313.

auf irgend eine Weise zu erhalten, so würde der künstlichen Darstellung des Nicotins und Coniins keine Schwierigkeit mehr im Wege stehen, indem man die Producte der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf diese Verbindungen mit Schwefelammonium behandelte. Man würde haben :

Die hypothetischen Kohlenwasserstoffe, welche bei dieser Bildung vorausgesetzt werden, sind freilich bis jetzt nicht dargestellt, allein wenn man erwägt, wie viele Zersetzungen die Bildung von Kohlenwasserstoffen bedingen, wenn man bedenkt, dafs die trockne Destillation organischer Materien in dieser Hinsicht eine unerschöpfliche Ausbeute zu liefern verspricht, und dafs wir aus diesem Umbildungsprocesse täglich neue, den gesuchten durchaus analoge Verbindungen hervorgehen sehen, so dürfen wir nicht verzweifeln, auch sie zu erhalten, und auf diese Weise in der Zerstörung organischer Verbindungen eine neue Quelle zu begründen, für die Bildung von Producten, welchen wir, auf andern Wegen erzeugt, gleichfalls im Vegetationsprocesse der Pflanze begegnen.

Betrachtungen, wie sie in dem Vorstehenden enthalten sind, veranlafsten uns, eine Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefelammoniuns auf verschiedene Körper zu unternehmen, welche der Nitronaphtalase und dem Nitrobenzid analog die Elemente der Untersalpetersäure enthalten. Es boten sich in dieser Richtung einige Fragen, deren Beant-

wortung uns von Interesse schien. Vor Allem war zu entscheiden, ob die Umbildung, welche Nitronaphtalase und Nitrobenzid erfährt, in der That allen ähnlich constituirten Körpern zukomme. Alsdann mußte untersucht werden, in welcher Weise sich Kohlenwasserstoffe verhalten, in denen mehr als 1 Aeq. Wasserstoff durch die Elemente der Untersalpetersäure ersetzt sind. Hier konnten sehr verschiedene Fälle gedacht werden. Endlich warf sich die Frage auf, von welcher Beschaffenheit die Verbindungen seyn würden, welche die durch die Einwirkung der Salpetersäure aus *Kohlenwasserstoffoxyden* entstehenden Producte bei der Behandlung mit Schwefelammonium zu liefern versprochen.

Von einer Reihe in diesem Sinne angestellter Untersuchungen theilen wir im Folgenden die erste mit. Sie wurde in dem Laboratorium zu Gießen ausgeführt; wir ergreifen diese Gelegenheit, um Hrn. Prof. Liebig unsere Dankbarkeit für die gütige Unterstützung auszudrücken, welche er uns im Verlaufe dieser Untersuchung hat angedeihen lassen.

Wir begannen unsere Arbeit mit einer sorgfältigen Wiederholung von Zinin's Versuchen über die Bildung des *Naphtalidins*. Wir haben diesen Körper mit allen Eigenschaften, die Zinin beschreibt, nach der von ihm angegebenen Methode erhalten und können seine Angaben in jeder Hinsicht bestätigen. Was die Bildung des *Anilins* aus *Nitrobenzid* auf demselben Wege anlangt, so sind über diese Frage bereits entscheidende Versuche mitgetheilt worden, die, wie zu erwarten stand, genau zu dem Resultate geführt haben, welches Zinin angegeben hat *).

Unter den zahlreichen Kohlenwasserstoffen, die sich nun-

*) Vergl. A. W. Hofmann, Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlentheeröl. (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLVII S. 55.)

mehr zu einer Prüfung in gleichem Sinne darboten, wählten wir zunächst zwei, welche ihrer besonders ausgesprochenen Analogie mit dem Benzol halber, für die beabsichtigte Untersuchung ganz vorzüglich geeignet schienen. Diese sind das *Toluol* und *Cumol*.

Die in dem Folgenden mitzutheilenden Versuche betreffen zunächst das Toluol.

Darstellung des Toluols.

Dieser Körper wurde bereits vor mehreren Jahren von Deville *) unter den Destillationsproducten des Tolubalsams aufgefunden und unter dem Namen *Benzoën* beschrieben. Berzelius **) hat für diesen in der That nicht sehr glücklich gewählten Namen die Bezeichnung *Toluin* oder *Toluol* vorgeschlagen, welchen wir für die Folge beibehalten werden.

Wir haben uns bei der Darstellung des Toluols genau an die Angaben Deville's gehalten, welche wir in jeder Beziehung bestätigen können. Achtzehn bis zwanzig Pfunde Tolubalsam wurden in Portionen von vier bis fünf Pfunden in gläsernen Retorten, theils über freiem Feuer, theils in einer Sandkapelle der Destillation unterworfen. Zuerst geht eine kleine Menge Wasser über, alsdann kommt, wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, eine große Quantität Benzoësäure (mit einer kleinen Beimengung von Zimmtsäure) welche in der Vorlage alsbald zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Sobald das überdestillirende Liquidum nicht mehr fest wurde, wechselten wir die Vorlage, in welcher sich nunmehr eine gelbe Flüssigkeit ***)

*) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. III p. 168.

**) Jahresbericht Bd. XXII S. 354.

***) Die in der ersten Vorlage gesammelte Krystallmasse enthält ebenfalls noch eine große Menge dieser Flüssigkeit, welche durch einfache Destillation mit Wasser gewonnen werden kann.

condensirte, die nach Deville ein Gemenge von *Toluol* und *benzoësaurem Aethyloxyd* ist. Sobald sie erkaltet war, wobei sie noch eine große Menge Benzoëssäure absetzte, unterwarfen wir sie einer neuen Destillation, bei welcher nur das bis 130 — 140° übergehende Destillat aufgefangen wurde. Diesem Destillate endlich wurden die letzten Spuren der Benzoëssäureverbindung durch wiederholte Rectification über Kalihydrat entzogen.

Die auf diesem Wege erhaltene Flüssigkeit besaß nahezu alle Eigenschaften, welche Deville dem *Toluol* beilegt. Die Ausbeute, welche wir auf die angegebene Weise erhielten, war indessen im Verhältniß zu der angewendeten Menge *Tolubalsam* sehr gering. Wir haben deshalb versucht, das *Toluol* auf einem anderen Wege zu gewinnen, und obgleich wir zu keinem Resultate gelangt sind, so scheint uns der Versuch dennoch mittheilenswerth, weil er vielleicht einem Anderen vergebliche Mühe erspart.

Gelegentlich seiner Untersuchung über das *Gaultheriaöl*, hat Cahours *) gefunden, daß das *salicylsaure Methyloxyd* bei der Destillation mit Aetzbaryt — *Anisol*, dasselbe Product liefert, welches unter gleichen Umständen aus der isomeren *Anissäure* sich bildet :

Diese unerwartete Umbildung des *salicylsauren Methyloxyds* schien in einer ähnlichen Behandlung der zusammengesetzten Aetherarten überhaupt eine neue Quelle für die Erzeugung mannichfaltiger Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde anzu-

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 3 ser. T. X p. 353.

deuten. Das Anisol unterscheidet sich von dem Toluol nur durch zwei Atome Sauerstoff, welches ersteres mehr enthält :

Die Frage lag nahe, sollte das Toluol nicht erzeugt werden können durch die Einwirkung des Actzbaryts oder Aetzkalks auf einen Aether, welcher zwei Atome Sauerstoff weniger enthält als das salicylsäure Methyloxyd? Ein solcher Aether ist aber das benzoësaure Methyloxyd :

Deville hat unter den Destillationsproducten des Tolubalsams benzoësaures Aethyloxyd angegeben; wenn man aber erwägt, wie gering der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung der Aethyl- und Methylverbindung der Benzoëssäure, und dafs Deville den aus seinem Producte dargestellten Alkohol nicht analysirt, auch nicht in Essigsäure verwandelt hat, so war die Vermuthung nicht ungereimt, dafs seine Verbindung kein Benzoëäther, sondern benzoësaures Methyloxyd gewesen sey, welches bei der Destillationstemperatur sich theilweise in *Toluol* und Kohlensäure verwandelt habe.

Betrachtungen dieser Art veranlafsten uns, die Einwirkung des Aetzkalks auf benzoësaures Methyloxyd zu studiren. Als wir die Dämpfe dieses Körpers über in einer Verbrennungsröhre glühenden Aetzkalk leiteten, verdichtete sich in der Vorlage ein Oel, welches von Kalilauge nicht zerlegt wurde. Aus seinem Verhalten aber und aus seiner Analyse ergab sich, dafs dieses Oel nicht *Toluol*, sondern *Benzol* war. Es wurde bei 0° fest und verwandelte sich mit Leichtigkeit in *Anilin*. Die Umbildung, welche das benzoësaure Methyloxyd erleidet, ist also anderer Art. Wahrscheinlich entwickelt sich dabei ölbildendes

Gas oder eine isomere Verbindung, auf welche wir bei dem Versuche, da wir sie nicht erwarteten, keine Acht hatten :

Die bei dem salicylsauren Methyloxyd beobachtete Umbildung scheint demnach nur den Aethern der Säuren eigenthümlich, deren Hydrate 6 Atome Sauerstoff enthalten.

Darstellung des Toluidins.

Auch was die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Toluol anlangt, können wir die Angaben Deville's in jeder Hinsicht bestätigen. Es bildet sich ein dem Nitrobenzid vollkommen analoger, flüssiger Körper. Löst man diese Substanz, das *Nitrotoluid*, in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol und leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffsäure, so setzt sich nach einiger Zeit eine prächtige Schwefelkrystallisation ab, und nach mehreren Tagen hat die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verloren. Man sättigt von neuem und setzt dieses Verfahren fort, bis der Schwefelwasserstoff nicht mehr verschwindet. Diese Methode ist sehr bequem, aber zeitraubend. Will man die Darstellung beschleunigen, so erhitzt man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit in einer Retorte zum Sieden, wodurch die Schwefelausscheidung befördert wird, allein begreiflich eine große Menge unzerlegten Schwefelwasserstoffs entweicht. Nach der Ausscheidung des Schwefels vereinigt man den Rückstand in der Retorte mit dem Destillate, sättigt von neuem mit Schwefelwasserstoff und wiederholt diese Procedur fünf- bis sechsmal nacheinander.

Die Zerlegung des Nitrotoluids, sowie der ihm ähnlichen Körper durch Schwefelammonium, geht jedoch nur mit Schwierig-

rigkeit von Statten. Selbst nach sehr langem Stehen mit Schwefelwasserstoffsäure, oder nach sehr oft wiederholter Destillation, ist immer noch eine kleine Menge unzerlegt, wovon man sich mit Leichtigkeit überzeugt, wenn man die behandelte Flüssigkeit mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse versetzt, den Schwefel abfiltrirt und sie mit Aether schüttelt. Nach dem Abdampfen des ätherischen Auszugs erhält man stets eine Portion unzerlegten Nitrotoluids.

Wird die auf die angegebene Weise von dem Nitrotoluid getrennte chlorwasserstoffsäurehaltige Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols bis auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens abgedampft und alsdann mit Kalihydrat der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, aufser Ammoniak ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel, welches in der Vorlage zu Boden sinkt und nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Dieser Körper ist eine *neue organische Base*, für welche wir den Namen *Toluidin* vorschlagen.

Die Reinigung des Toluidins gelingt sehr leicht. Die mit den Oeltropfen überdestillirte, noch schwach alkoholische Flüssigkeit, enthält noch eine nicht unbeträchtliche Menge dieses Körpers, der auch in Wasser nicht ganz unlöslich ist, aufgelöst. Man übersättigt daher das ganze Destillat mit Oxalsäure, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt das zurückgebliebene Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und oxalsaurem Toluidin mit siedendem absolutem Alkohol, welcher das letztere auflöst, während das Ammoniaksalz ungelöst zurückbleibt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das oxalsaurer Toluidin beinahe vollständig in schönen weissen Nadeln ab. Sie werden etwas gewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit einer concentrirten Kalilösung versetzt. Sogleich scheidet sich die Base in Gestalt farbloser Oeltropfen aus, welche auf die Oberfläche steigend, sich dort zu einer homogenen

Schichte vereinigen und beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarren. Man wirft sie auf ein Filter, wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt, und preßt den Rückstand zwischen Fließpapier bis zur Entfernung der letzten Spuren Wasser. Die trockene Krystallmasse braucht nunmehr nur nochmals rectificirt zu werden, um das Toluidin chemisch rein zu erhalten. Die Krystalle schmelzen zuerst, alsdann destillirt eine prachtvolle, das Licht in hohem Grade brechende Flüssigkeit, welche in der Vorlage nach einigen Secunden zu einer farblosen durchsichtigen Krystallmasse erstarrt.

Zusammensetzung des Toluidins.

Die vollkommene Analogie zwischen dem *Benzol* und *Toluol*, welche sich bisher in keiner Richtung verleugnet hat, liefs eigentlich keinen Zweifel über die Zusammensetzung der neuen Base.

Wir haben sie nichtsdestoweniger der Elementaranalyse unterworfen, in der Voraussetzung aber, dafs sie sauerstofffrei, die Bestimmung des Stickstoffs unterlassen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wurden folgende Resultate erhalten :

0,1955 Grm. Toluidin gaben
0,5630 „ Kohlensäure und
0,1515 „ Wasser.

In Procenten :

Kohle 78,53
Wasserstoff 8,61.

Mit diesen Zahlen stimmt die Formel :

überein, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

	Theorie		Versuch
14 Aeq. Kohle	1050,0	78,38	78,53
9 „ Wasserstoff	212,5	8,39	8,61
1 „ Stickstoff	177,0	13,23	12,86
	1339,5	100,00	100,00.

Um diese Formel zu controliren, stellten wir die Doppelverbindung der Base mit Platinchlorid dar. Bei der Verbrennung der schön krystallisirten Verbindung, wurden folgende Resultate erhalten :

0,4337 Grm. Platindoppelsalz hinterliessen 0,1372 Grm. = 31,36 pC. Platin.

Abgeleitetes Atomgewicht : 1359,50.

Theoretisches Atomgewicht : 1339,5.

Die Uebereinstimmung ist hinreichend.

Die Bildung des Toluidins aus dem Nitrotoluid ist demnach dem Uebergang des Nitrobenzids in Anilin vollkommen analog :

Eigenschaften des Toluidins.

Die neue Base wird, wie bereits bemerkt worden, durch Destillation in Gestalt einer farblosen Krystallmasse erhalten. Aus einer heifsgesättigten Lösung in wasserhaltigem Alkohol, schiefst sie beim Erkalten in grofsen breiten Blättern an, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Mit derselben Leichtigkeit, wie in *Alkohol*, löst sie sich in *Aether*, in *Holzgeist*, *Aceton*, *Schwefelkohlenstoff*, *fetten und ätherischen Oelen*. Auch *Wasser* löst eine kleine Menge Toluidin, besonders beim Erwärmen; nach einiger Zeit scheidet es sich in äufserst feinen Blättchen aus, welche prachtvoll in den Regenbogenfarben spielen. Durch Schütteln mit Aether, wird dieser Lösung das Toluidin entzogen.

Die Base besitzt einen weinartigen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Die merkwürdige Uebereinstimmung, hinsichtlich Geruch und Geschmack, welche Toluol und

Benzol, sowie Nitrotoluid und Nitrobenzid darbielen, finden wir auch zwischen Toluidin und Anilin wieder. Durch den Geruch können beide Basen schlechterdings nicht von einander unterschieden werden.

Auf Curcumapapier hat das Toluidin keine Wirkung. Das Pigment der Dahlien färbt es grün. Geröthetes Lackmuspapier wird schwach gebläut.

Das Toluidin ist schwerer als Wasser. Es verdampft bei allen Temperaturen; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, über die Krystalle gehalten, hüllt sich in weisse Nebel ein. Dieselbe Erscheinung erfolgt, obwohl in schwächerem Grade, mit Salpetersäure. Mit der Hand zwischen Papier gepresst, erzeugt es auf demselben einen fettigen Fleck, der schon nach wenigen Augenblicken verschwindet. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 40° C. Der Siedpunkt wurde genau zu 198° C gefunden.

Vor einigen Jahren hat Kopp *) auf die merkwürdige Beziehung aufmerksam gemacht, welche zwischen den Siedpunkten von Körpern Statt findet, deren Zusammensetzung sich durch eine constante Summe von Aequivalenten derselben Bestandtheile von einander unterscheidet. Er fand z. B., dafs die Differenz der Siedpunkte von je zwei Verbindungen, welche sich durch 2 Aeq. Kohle und 2 Aeq. Wasserstoff ($C_2 H_2$) unterscheiden, constant 19° beträgt. Er wies dies zuerst durch die Vergleichung der Siedpunkte einer grossen Anzahl von Aethyl- und Methylverbindungen nach, nächst dem aber auch an verschiedenen Säurehydraten, deren Zusammensetzung um $C_2 H_2$ differirt. Seitdem hat sich diese Beziehung zwischen einer Reihe neuentdeckter Aether und Säuren vollkommen bestätigt; allein sie scheint, worauf bereits Kopp und neuerdings Fehling **) aufmerksam

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLII S. 79.

**) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 410.

gemacht hat, nur zwischen Körpern von analogem Charakter zu bestehen.

In dem Benzol und Toluol und ihren Abkömmlingen haben wir ebenfalls zwei Reihen analoger Verbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die constante Differenz $C_2 H_2$ unterscheidet. Es war von Interesse, die Siedpunkte dieser Körper in dem angedeuteten Sinne zu vergleichen:

	Siedpunkt:	Differenz:
Benzol	86° Mitscherlich	22
Toluol	108° Deville	
Nitrobenzid	213° Mitscherlich	12
Nitrotoluid	225° Deville	
Anilin	182° A. W. Hofmann	16.
Toluidin	198° M. und H.	

Diese Vergleichung weist auf eine unzweideutige Art nach, daß die Kopp'sche Regel auch für die genannten Körpergruppen gilt. Die Unterschiede rühren offenbar von Beobachtungsfehlern her. Was den Siedpunkt des Nitrobenzids und des Nitrotoluids anlangt, so kann die etwas beträchtliche Abweichung nichtsdestoweniger nicht auffallen, da man weiß, mit welcher Leichtigkeit sich Körper dieser Art bei der Destillation zerlegen. Wahrscheinlich liegt der Siedpunkt des Nitrotoluids höher. Auch die Siedpunktsbestimmung des Toluols von Deville scheint nicht ganz richtig zu seyn. In einer demnächst folgenden Abhandlung werden wir beweisen, daß das Dracyl, ein von Boudault und Glénard*) aus dem Drachenblut durch trockne Destillation erhaltener Kohlenwasserstoff, mit dem Toluol identisch ist. Boudault und Glénard geben aber als Siedpunkt ihrer Flüssigkeit 106° an. Dieser Angabe zu Folge würde die Differenz nur 20° betragen.

In dem Vorhergehenden findet eine Unsicherheit ihre Erle-

*) Journ. de pharm. et de chim. 3 sér. T. VI p. 250.

Annal. d. Chemie u. Pharm. LIV. Bd. 1. Heft.

digung, welche bisher hinsichtlich des Siedpunkts des Anilins geherrscht hat. Nach Fritzsche siedet das Anilin bei 228°; sein Product war aus Indigo dargestellt. Die obige Angabe bezieht sich auf Anilin, welches aus Steinkohlentheer gewonnen worden war. Aus dem Vorhergehenden erhellt in unzweideutiger Weise, daß die Angabe Fritzsche's auf einem Irrthume beruht.

Das Toluidin theilt mit dem Anilin, wie überhaupt mit den auf diesem Wege dargestellten Basen, die Eigenschaft, in saurer Lösung dem Fichtenholz und Hollundermark eine intensiv gelbe Farbe zu verleihen. Dagegen zeigt es nicht die schöne Reaction mit *Chlorkalklösung*, welche das Anilin charakterisirt. Eine wässrige Toluidinlösung, mit unterchlorigsaurer Kalklösung gemischt, färbt sich nur schwach röthlich. Auch in seinem Verhalten gegen rauchende *Salpetersäure* und gegen *Chromsäure* unterscheidet es sich von dem Anilin. Mit Salpetersäure färbt es sich tiefroth, während Anilin eine indigoblaue Farbe annimmt. Mit *Chromsäure* entsteht ein röthlich brauner Niederschlag, welcher chromsaures Toluidin zu seyn scheint. Es entzündet sich nicht mit Chromsäurekrystallen.

Was das Verhalten des Toluidins gegen die Auflösungen der Metalloxyde anlangt, so ist hierüber folgendes zu bemerken.

Schwefelsaures Kupferoxyd und *Kupferchlorid* erzeugen in's Grüne spielende Niederschläge von etwas krystallinischem Ansehen.

Aus *Eisenchlorid* scheidet das Toluidin beim Erwärmen Eisenoxydhydrat.

Durch Zusatz von *salpetersaurem Silberoxyd* schlägt sich eine weißse krystallinische Fällung nieder — offenbar ein Doppelsalz — welches sich aber sehr leicht schwärzt.

Mit *Platin-* und *Palladiumchlorid* entstehen prachtvolle orangegelbe, krystallinische Niederschläge, von denen der letztere eine etwas lichtere Farbe hat, als ersterer.

Mit den übrigen Reagentien liefert das Toluidin keine besonders bemerkenswerthen Erscheinungen.

Verbindungen des Toluidins.

Dieselbe außerordentliche Krystallisationsfähigkeit, welche wir bei dem Anilin kennen gelernt haben, zeichnet auch die Toluidinsalze aus. Eine alkoholische Lösung der Base erstarrt mit den Auflösungen der meisten Säuren zu krystallinischen Massen, welche nur aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt zu werden brauchen, um in guten Krystallen erhalten zu werden. Die Salze sind geruchlos und außer dem Palladium- und Platinsalz sämmtlich farblos. An der Luft, besonders im feuchten Zustande, färben sie sich schnell rosenroth, wie die des Anilins. Durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien, eben so durch Ammoniak, werden sie mit der größten Leichtigkeit zerlegt; das Toluidin scheidet sich als krystallinisches Gerinsel aus.

Hinsichtlich ihrer Constitution gleichen die Toluidinsalze vollkommen den Anilin- und Ammoniaksalzen.

Schwefelsaures Toluidin.

Toluidin wird in Aether gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Es entsteht sogleich ein blendend weißer, krystallinischer Niederschlag, welchen man abfiltrirt und mit etwas Aether wäscht. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Bei der Analyse gaben :

0,4102 Grm. schwefelsaures Toluidin

0,3015 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,22 pC. wasserfreier Schwefelsäure.

Dieses Resultat stimmt mit der Formel :

wie folgende Vergleichung zeigt :

	Theorie		Versuch	
1 Aeq. Schwefelsäure	500,0	— 25,60	— 25,22	
1 „ Toluidin	1339,5	— 68,67	— —	
1 „ Wasser	112,5	— 5,73	— —	
	<hr/> 1952,0		— 100,00.	

Saures oxalsaures Toluidin.

Das Salz, welches man durch Vermischen von einer Auflösung von Toluidin in Alkohol mit einem Ueberschusse von Oxalsäure erhält, ist das saure Salz. Es stellt feine, seideglänzende Nadeln dar, welche schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In siedendem Wasser und Weingeist ist das Salz leichter löslich. Die Auflösung hat eine sehr stark saure Reaction und einen salzigen, hintennach unangenehm brennenden Geschmack.

Bei der Verbrennung dieses Salzes mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

0,3975 Grm. oxalsaures Toluidin gaben

0,7575 „ Kohlensäure und

0,2120 „ Wasser.

In Procenten :

Kohle 51,99

Wasserstoff 5,90

Mit diesen Zahlen steht die Formel eines sauren Oxalates :

in vollkommenem Einklange.

	Theorie		Versuch	
18 Aeq. Kohle	1350	—	52,37	— 51,99
12 „ Wasserstoff	150	—	5,82	— 5,90
1 „ Stickstoff	177	—	6,97	
9 „ Sauerstoff	900	—	34,84	
	<hr/> 2577		— 100,00.	

Um diese Formel zu controliren, wurde der Oxalsäuregehalt des Salzes bestimmt. Durch Auflösen in siedendem Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Chlorcalcium gaben:

0,4835 Grm. oxalsaures Salz

0,2330 „ kohlensauren Kalk, entsprechend

34,33 pC. wasserfreier Oxalsäure.

	Theorie		Versuch	
2 Aeq. Oxalsäure	900,00	—	34,92	— 34,33
1 „ Toluidin	1339,50	—	52,01	—
3 „ Wasser	337,50	—	13,07	—
	<hr/> 2577,00		— 100,00.	

Das untersuchte Salz hat demnach in der That genau die Constitution des sauren oxalsauren Ammoniaks. Naphtalidin und Chloranilin *) bilden Salze von derselben Zusammensetzung.

Chlorwasserstoffsäures Toluidin.

Man erhält es durch Auflösung von Toluidin in Salzsäure und Verdampfung der Lösung. Beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung scheiden sich schuppige Krystalle aus, welche in reinen Zustande weiß sind, sich an der Luft aber sehr schnell gelb färben. Sie lösen sich mit großer Leichtigkeit in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Die Lösung reagirt sauer.

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 22.

Werden die Krystalle in einer Röhre gelinde erhitzt, so sublimiren sie wie Salmiak.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

0,3590 Grm. chlorwasserstoffsäures Toluidin gaben

0,3568 „ Chlorsilber, entsprechend

25,29 pC. Chlorwasserstoffsäure,

welches sehr gut mit der Formel :

übereinstimmt.

	Theorie		Versuch	
1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure	455,15	—	25,36	— 25,29
1 „ Toluidin	1339,50	—	74,64	
	<hr/>		<hr/>	
	1794,65	—	100,00.	

Toluidinplatinchlorid.

Eine Auflösung von Toluidin in Chlorwasserstoffsäure geschieht, beim Vermischen mit Platinchlorid, zu einem orangefarbenen Brei von Krystallfällern. Sie wurden mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Die Analyse, deren Detail bereits bei der Atomgewichtsbestimmung angeführt wurde, gab 31,36 pC. Platin. Die Formel :

verlangt 31,51 pC. Platin.

Die übrigen Salze des Toluidins haben wir nicht näher untersucht. Das salpetersaure sowohl als das phosphorsaure krystallisiren.

Zersetzungsproducte des Toluidins.

Nichts wäre uns erwünschter gewesen, als die Möglichkeit die Metamorphosen, welche das Toluidin unter dem Einflusse der Agentien erleidet, nach allen Richtungen hin einer gründ-

lichen Prüfung zu unterwerfen. Die Schwierigkeit, diesen Körper in hinlänglicher Menge für eine solche Untersuchung hervorzubringen, trat jedoch diesem Wunsche hindernd in den Weg. Indem wir daher diese Arbeit bis auf weiteres aufschieben, wollen wir hier nur noch einige Beobachtungen mittheilen, welche wir im Laufe der Untersuchung zu machen Gelegenheit hatten.

Werden die Dämpfe von Toluidin über schmelzendes *Kalium* geleitet, so bildet sich unter lebhafter Feuererscheinung *Cyankalium*.

Beim Kochen mit concentrirter *Salpetersäure* zerlegt sich das Toluidin unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure. Wird die concentrirte Lösung mit Wasser vermischt, so schlagen sich schwefelgelbe Flocken eines Körpers nieder, welcher durch Behandlung mit Alkalien sich mit braunrother Farbe löst und durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden wird. Sein Verhalten zeigt viel Analogie mit der Pikrinsalpetersäure, indessen sind wir bis jetzt nicht im Stande, etwas Genaueres über diese Substanz mitzutheilen.

Wird Toluidin mit *Brom* übergossen, so erfolgt eine äußerst heftige Reaction, die Masse erwärmt sich und stößt eine große Menge von Bromwasserstoffsäure aus. Erhitzt man das neugebildete Product in einer Probirröhre, so sublimiren in den oberen Theil derselben weißse glänzende Nadeln einer bromhaltigen Verbindung. Diese Krystalle sind löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften mehr und verhalten sich in jeder Beziehung wie das Tribromanilin, dem sie höchst wahrscheinlich auch in ihrer Zusammensetzung correspondiren. Wir konnten jedoch nicht genug von dieser Substanz darstellen, um die Formel :

durch das Experiment zu verificiren.

Die Einwirkung des Chlors wurde bis jetzt gar nicht versucht; es ist jedoch beinahe mit Sicherheit anzunehmen, daß sich in dieser Reaction neben Trichlorotoluidin abgeleitete Substitutionsproducte des Anisols erzeugen werden. —

Wir besitzen in der Indigo-, in der Salicyl- und Phenylfamilie drei wohluntersuchte Gruppen von organischen Körpern, welche auf die mannichfaltigste Art mit einander im Zusammenhange stehen.

Diesen Gruppen scheint eine andere große Reihe von correspondirenden Verbindungen, von der ersten nur um $C_2 H_2$ verschieden, parallel zu laufen, in welcher sich jedoch bis jetzt noch vielfältige Lücken zeigen, namentlich fehlt die Indigogruppe im Augenblicke noch ganz. In dem Toluidin haben wir ein Glied beschrieben, welches bis jetzt unbekannt war; die übrigen fehlenden werden sicherlich ebenfalls in der Kürze aufgefunden werden.

Das Folgende ist eine Uebersicht dieser beiden Reihen von Verbindungen :

Indigo-, Salicyl- und Phenylreihe.				Anisylreihe etc.			
Indigo	C_{16}	H_5	NO_2 .				
Isatin	C_{16}	H_5	NO_4 .				
Chlorisatin	C_{16}	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\}$	NO_4 .				
Dichlorisatin	C_{16}	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$	NO_4 .				
Salicylsäure	C_{14}	H_6	O_6	Anisinsäure	C_{16}	H_8	O_6 .
Bromosalicyls.	C_{14}	$\left. \begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix} \right\}$	O_6	Bromanisinsäure	C_{16}	$\left. \begin{matrix} H_7 \\ Br \end{matrix} \right\}$	O_6 .
Dibromosalicyls.	C_{14}	$\left. \begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \end{matrix} \right\}$	O_6 .				
Tribromosalicyls.	C_{14}	$\left. \begin{matrix} H_3 \\ Br_3 \end{matrix} \right\}$	O_6 .

Chlorbenzol	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ Cl_3 \end{array} \right\}$	$+ 3 Cl H$	<div> <div>Produkte der Ein- wirkung des Chlors auf Toluol.</div> <div> $\left\{ \begin{array}{c} C_{14} \left\{ \begin{array}{c} H_7 \\ Cl \end{array} \right\} \\ C_{14} \left\{ \begin{array}{c} H_5 \\ Cl_3 \end{array} \right\} + Cl H \\ C_{14} \left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ Cl_3 \end{array} \right\} + 2 Cl H \\ C_{14} \left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ Cl_5 \end{array} \right\} + 3 Cl H \\ C_{14} \left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ Cl_6 \end{array} \right\} \end{array} \right.$ </div> </div>
Chlorbenzid	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ Cl_3 \end{array} \right\}$		
Nitrobenzid	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_5 \\ NO_4 \end{array} \right\}$		
Binitrobenzid	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ 2 NO_4 \end{array} \right\}$		
Azobenzid	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_5 \\ N \end{array} \right\}$		Nitrotoluid C_{14} $\left\{ \begin{array}{c} H_7 \\ NO_4 \end{array} \right\}$
Anilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_7 \\ N \end{array} \right\}$		Binitrotoluid C_{14} $\left\{ \begin{array}{c} H_6 \\ 2 NO_4 \end{array} \right\}$
Bromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_6 \\ Br \end{array} \right\}$	N	Toluidin C_{14} $\left\{ \begin{array}{c} H_9 \\ N \end{array} \right\}$
Dibromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_5 \\ Br_2 \end{array} \right\}$	N	
Tribromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ Br_3 \end{array} \right\}$	N	Tribromotoluidin (?)
Chlorodibromanilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{array} \right\}$	N	
Nitranilin	C_{12}	$\left\{ \begin{array}{c} H_6 \\ NO_4 \end{array} \right\}$	N	

Wir haben am Schlufs dieser Tabelle einen Körper ange-
reihet, der bis jetzt nicht beschrieben ist. Es ist dieser das
Nitranilin :

Anilin, in welchem die Elemente der Untersalpetersäure an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff getreten sind. — Bei einer gemeinschaftlichen Fortsetzung der Untersuchung über die Substitutionsproducte des Anilins, welche der eine von uns vor Kurzem veröffentlicht hat*), versuchten wir, diese Verbindung auf verschiedenen Wegen hervorzubringen. Wir gelangten zu einem vollkommen befriedigenden Resultate, indem wir Schwefelammonium auf *Binitrobenzid* einwirken liefsen. — Die neue Verbindung, in welcher sich die elektropositiven Eigenschaften des Anilins erhalten haben, krystallisirt, bildet krystallisirbare Salze von derselben Constitution wie die Anilinsalze und läfst sich destilliren. Die Chemie hat bis jetzt kein Analogon des Nitranilins aufzuweisen. Es ist die erste Basis, in welcher sich trotz dem Eintritt der Untersalpetersäure die elektropositiven Eigenschaften noch vorfinden, und verdient in dieser Beziehung gewifs die Aufmerksamkeit der Chemiker. Wir werden auf diesen Körper in einer besonderen Abhandlung zurückkommen.

Zum Schlusse dieser Untersuchung wollen wir noch auf eine merkwürdige Bildungsweise des Anilins aufmerksam machen, welche wir im Verlaufe unserer Versuche entdeckt haben. Die Chemiker kennen die interessante Verbindung, welche Mitscherlich in einer seiner ausgezeichneten Abhandlungen über die Abkömmlinge der Benzoësäure, unter dem Namen *Azobenzid* beschrieben hat. Er erhielt diese Verbindung durch Destillation einer Auflösung

*) Hofmann, Metamorphosen des Indigo's (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LIII S 1.)

von Nitrobenzid in alkoholischer Kalilösung neben anderen Producten, welche er nicht näher untersucht hat.

Das Azobenzid unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Anilin nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff :

Um zu sehen, ob vielleicht nicht ein näherer Zusammenhang zwischen diesen beiden Substanzen Statt finde, haben wir das Azobenzid wiederholt in großer Menge nach Mitscherlich's Verfahren dargestellt. Wir erhielten seine Verbindung mit allen Eigenschaften, welche dieser Chemiker beschreibt.

Bei einer genaueren Untersuchung der Nebenproducte, welche sich bei diesem Processe bilden, stellte sich heraus, daß sich hierbei neben anderen Substanzen ebenfalls eine sehr große Menge von *Anilin* erzeugt. Der Rückstand enthält eine beträchtliche Quantität *Oxalsäure*.

Diese Beobachtung scheint einigen näheren Aufschluß über die Bildungsweise des Azobenzids zu geben, wenn man annimmt, daß sich die Oxalsäure aus dem Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs des Nitrobenzids gebildet habe. 2 Aeq. Nitrobenzid und 1 Aeq. Alkohol enthalten die Elemente von 1 Aeq. Azobenzid, 1 Aeq. Anilin, 2 Aeq. Oxalsäure und 2 Aeq. Wasser, wie sich aus folgender Gleichung ergibt :

Wir sind weit entfernt, diese Gleichung als den wahren Ausdruck der in Rede stehenden Umsetzung zu betrachten. Es bilden sich gleichzeitig noch andere Producte ; ferner tritt das

Anilin unter den Destillationsproducten früher auf, als sich im Rückstande in der Retorte eine Spur von Oxalsäure nachweisen läßt. Der wahre Vorgang kann erst dann ermittelt werden, wenn alle Producte genau studirt sind, welche in dieser complicirten Reaction sich bilden.

Wir sind in diesem Augenblick mit dieser Untersuchung beschäftigt und werden in der Kürze die näheren Ergebnisse derselben mittheilen.

Ueber hippursaeure Salze; von H. Schwarz aus Merseburg.

Bei der großen Bedeutung, welche in der neueren Zeit, die Säuren des Harns, die Harnsäure und Hippursäure, für die physiologische Chemie gewonnen haben, muß es auffallen, daß die Salze dieser beiden Säuren bis jetzt noch keine ausgedehntere Bearbeitung erfahren haben. In der Absicht, diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen, unternahm ich die Untersuchung einer Reihe von hippursaeuren Salzen, deren Resultate ich in Folgendem mittheile. Diese Untersuchung wurde in dem Laboratorium zu Gießen ausgeführt; ich hatte mich im Verlauf derselben stets des Rathes und Beistands des Hrn. Prof. Liebig zu erfreuen, wofür ich mich ihm zu innigstem Danke verpflichtet fühle.

I. Die Hippursäure.

Nach der von Prof. Liebig angegebenen Methode stellte ich mir dieselbe durch Eindampfen des Pferdeharns auf $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ seines Volumens, Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure und Reinigen der herauskrystallisirten Säure dar. Höchst selten kam mir