Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstehenden Producte ;

von *Nicolaus Socoloff* und *Adolph Strecker*.

Es giebt wenige organische Säuren, über deren rationelle Zusammensetzung die Ansichten der Chemiker so getheilt sind, als über die der Hippursäure. Die Hippursäure ist nämlich eine Säure von ziemlich complexer Zusammensetzung, und erleidet durch Einwirkung verschiedener Reagentien mannichfaltige Zersetzungen, deren jede zur Annahme einer besonderen Gruppierung der Elemente führte. Fehling schloß aus der Zersetzung der Hippursäure durch Bleihyperoxyd, wodurch sie in Benzamid und Kohlensäure verwandelt wurde, daß sie Benzamid als näheren Bestandtheil enthalte, verbunden mit einer Säure, welche durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure übergehe.

$C_{14} H_7 NO_2$ Benzamid,

$C_4 H_2 O_4$ Fumarsäure,

$C_{18} H_9 NO_6$ Hippursäure.

Da übrigens die Fumarsäure beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser nicht verändert wird, so entspricht obige Zusammensetzung nicht vollkommen der Spaltung, aus welcher sie abgeleitet wurde.

Pelouze betrachtete die Hippursäure zusammengesetzt aus:

$C_{14} H_6 O_2$ Bittermandelöl,

$C_2 H N$ Blausäure,

$C_2 H_2 O_4$ Ameisensäure,

$C_{18} H_9 NO_6$ Hippursäure.

Diese Ansicht stützt sich besonders auf das Auftreten von Blausäure bei der trocknen Destillation der Hippursäure, so wie auf die Entstehung von Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak bei der Behandlung der Hippursäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Da übrigens die mit Aldehyden gepaarten

Ameisensäuren (Milchsäure, Mandelsäure u. s. w.) unter denselben Umständen die Aldehyde im freien Zustande abgeben, so läßt sich auch die von Pelouze angegebene Constitution der Hippursäure nicht mit der Zersetzung dieser Säure in Uebereinstimmung bringen.

Nachdem Dessaignes gefunden hatte, daß durch die Einwirkung der concentrirten und kochenden Säuren und Alkalien die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocolle zerfalle, neigte sich die Mehrzahl der Chemiker der Ansicht zu, diese Säure als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure und Glycocolle zu betrachten. Aber dann kann man, wie Berzelius richtig bemerkt, die Metamorphose nicht verstehen, welche das Bleihyperoxyd bewirkt.

Diese verschiedenen Ansichten über die Constitution der Hippursäure setzen demnach in dieser Säure eine Atomgruppe voraus, welche 14 Aeq. Kohlenstoff enthält, und zwar eine Benzoylverbindung, sowie eine zweite Gruppe, welche 4 Aeq. Kohlenstoff einschließt und unter Umständen wieder in zwei andere Körper, von je 2 Aeq. Kohlenstoff, zerlegt werden kann. Sie unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß sie den Stickstoff entweder mit der Benzoylgruppe, oder mit der zweiten Gruppe verbunden annehmen.

Da es jedoch je nach der auf die Hippursäure stattfindenden Einwirkung gelingt, den Stickstoff auf die eine oder die andere der beiden Atomgruppen zu übertragen, so scheint es dem Verhalten der Säure entsprechender, den Stickstoff nicht in näherer Verbindung mit einer einzelnen der beiden Atomgruppen, sondern mit der durch die Vereinigung derselben entstandenen gepaarten Verbindung anzunehmen, und hiernach die Hippursäure als ein Amid der gepaarten Säure $C_{18} H_8 O_8$ zu betrachten. Zur Isolirung dieser Säure liefs sich nicht die Einwirkung der Alkalien oder Säuren auf die Amidsäure anwenden, weil die gepaarte Säure selbst hierdurch eine Zersetzung erleidet, aber

es war zu erwarten, daß die salpetrige Säure, in ähnlicher Weise wie aus anderen Amiden, die stickstofffreie Säure abscheide. Der Versuch hat, wie einer von uns schon früher *) mittheilte, in der That der Voraussetzung entsprochen, indem es ihm gelang, die in der Hippursäure vorausgesetzte Atomgruppe $C_{18} H_8 O_8$ für sich darzustellen. Wir haben diese Säure, welche wir *Benzoglycolsäure* nennen, einer näheren Untersuchung unterworfen, und theilen die Resultate derselben im Folgenden mit.

Die Hippursäure stellten wir aus Pferdeharn nach der etwas abgeänderten Methode von Gregory dar; wie Städeler **) mit Recht bemerkt, bewirkt das Kochen des Harns mit Kalkmilch nur wenig Vortheil, da bei dem Abdampfen der stark alkalischen Flüssigkeit braune harzartige Körper entstehen, welche die Reinigung der Hippursäure erschweren. Wir haben daher nach Gregory's Vorschlag den Harn zuerst mit Kalkmilch kurze Zeit sieden lassen, und ihn hierauf colirt, sodann aber nicht unmittelbar abgedampft, sondern erst sorgfältig mit Salzsäure neutralisirt und kochend eingeengt. Die auf Zusatz von Salzsäure aus der eingeengten und erkalteten Flüssigkeit abgeschiedene Hippursäure war, nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, fast ganz weiß und zeigte nur einen schwachen Stich in's Röthliche. Wir haben diese Säure, ohne sie weiter zu reinigen, zu folgenden Versuchen angewendet, da wir uns überzeugt haben, daß die daraus entstehende Benzoglycolsäure weit leichter vollkommen farblos zu erhalten ist, als die Hippursäure.

Bringt man zu einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali Hippursäure, so bemerkt man keine Veränderung; selbst beim Kochen tritt keine Zersetzung ein. Die Hippursäure ist eine schwächere Säure als die salpetrige Säure, und treibt diese aus ihren Salzen nicht aus. Ebenso wenig findet eine Einwir-

*) Diese Annalen LXVIII, 54.

**) Ebendasselbst LXXVII, 18.

kung statt, wenn man Hippursäure in concentrirter Schwefelsäure löst, und aus einer Mischung von Stärkmehl und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure einleitet.

Leitet man dagegen durch eine wässrige Lösung von Hippursäure, in welcher man gepulverte Hippursäure vertheilt hat, einen Strom von salpetriger Säure, so findet zwar in der Kälte keine, oder nur eine äußerst geringe Einwirkung statt, aber in der Wärme wird die Hippursäure unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Da übrigens ein großer Theil der salpetrigen Säure unter diesen Umständen in Salpetersäure und Stickstoffoxyd sich zerlegt, welche erstere auf die neue Säure in der Hitze eine Zersetzung ausübt, so haben wir auch diesen Weg verlassen und sind zu folgender, ursprünglich von uns angewendeten Methode zurückgekehrt, welche die besten Resultate lieferte.

Die lufttrockene Hippursäure wurde zerrieben und nach und nach, unter fortwährendem Reiben in einem Mörser, mit soviel käuflicher Salpetersäure versetzt, daß ein dünner Brei entstand. Die Masse brachten wir in einen hohen Glascylinder (um eine größere Flüssigkeitssäule zu erhalten) und leiteten einen Strom von Stickstoffoxydgas (aus Kupfer mit Salpetersäure entwickelt) durch die Lösung. Der Cylinder darf hierbei höchstens bis zur Hälfte mit der Masse angefüllt seyn, da ein starkes Aufschäumen eintritt, welches leicht einen Verlust veranlassen könnte. Findet die Entwicklung des Stickstoffoxydgases nicht zu lebhaft statt, so wird es vollständig absorbirt, so daß keine rothen Dämpfe über der Flüssigkeit sich bilden, was bei einem lebhafteren Strom kaum zu vermeiden ist. Die größeren Blasen, welche in die Flüssigkeit eintreten, verschwinden, und aus der Flüssigkeit entwickelt sich eine Menge kleiner Gasbläschen, welche reines Stickstoffgas sind. Bei jedem Umschütteln der Flüssigkeit wird diese Entwicklung bedeutend verstärkt. Die anfangs in der Flüssigkeit nur suspendirte Hippursäure ver-

schwindet allmählig; sie löst sich auf und die Flüssigkeit wird ganz klar. Das Ende der Zersetzung läßt sich nicht leicht erkennen, und wir haben daher stets so lange Stickstoffoxyd eingeleitet, bis die Lösung eine deutlich grüne Farbe angenommen hatte; ein Ueberschuß von Stickstoffoxyd schadet nicht, sondern wirkt, indem eine gewisse Menge des Lösungsmittels dadurch weggenommen wird, vortheilhaft. Die ganze Operation ist in 5 bis 6 Stunden vollendet; wir haben dabei nie erhitzt, da wir befürchteten, daß die neugebildete Säure eine weitere Zersetzung erleiden möchte.

Schon während des Durchleitens von Stickstoffoxydgas scheidet sich aus der klaren Lösung ein Theil der aus der Hippursäure entstandenen Benzoglycolsäure ab; die Hauptmasse fällt aber erst auf Zusatz von Wasser nieder. Man vermischt daher die Lösung in Salpetersäure mit viel Wasser, läßt die hierbei warm gewordene Flüssigkeit sich wieder abkühlen, und filtrirt die abgeschiedene Benzoglycolsäure durch ein an der Spitze doppelt gelegtes Papierfilter. Die Säure wurde auf dem Filter mit möglichst kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Washwasser bei der Prüfung mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Reaction auf Salpetersäure mehr zeigte. Dieses Auswaschen dauert, wegen der körnig krystallinischen Beschaffenheit der Masse, gar nicht lange, und verursacht daher auch keinen bedeutenden Verlust an Säure.

Die auf diese Weise dargestellte rohe Benzoglycolsäure ist schwach gelblich gefärbt und bedarf einer weiteren Reinigung. Wir haben sie in Wasser vertheilt mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei nach kurzer Zeit fast ganz zu einer festen Masse gestand. Obwohl das Kalksalz leichter löslich ist als die freie Säure, so scheint es doch wegen seiner voluminösen Beschaffenheit auf den ersten Anblick umgekehrt zu seyn. Das abgeschiedene Kalksalz wurde durch Erwärmen wieder in der Flüssigkeit gelöst, und schied sich aus der filtrirten

Lösung nach dem Erkalten in sehr langen und feinen Nadeln aus. Das Salz enthält sehr viel Mutterlauge aufgesogen und erscheint daher gelblich gefärbt, wird aber durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und starkes Auspressen vollkommen weifs erhalten. Die Mutterlauge liefert beim weiteren Verdampfen neue Krystallisationen desselben Kalksalzes. Die letzten Mutterlaugen liefern ein gelb gefärbtes Salz, welches sich nur durch Behandlung mit Thierkohle farblos erhalten läfst, und gewöhnlich neben benzoglycolsaurem Kalk etwas benzoësauren Kalk enthält.

Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure hält noch eine gewisse Menge von Benzoglycolsäure in Lösung; wir haben letztere daraus gewonnen, indem wir die Säure mit kohlen-sau-rem Kali genau neutralisirten, kochend einengten und von dem beim Erkalten anschliessenden Salpeter die Flüssigkeit abgossen, diese wieder weiter einengten und die letzte Mutterlauge, welche die ganze Menge des sehr löslichen benzoglycolsauren Kali's gelöst enthält, mit concentrirter Salpetersäure versetzten. Die hierdurch abgeschiedenen Krystalle enthalten gewöhnlich neben Benzoglycolsäure ziemlich viel Benzoësäure, welche letztere wir in folgender Weise entfernten. Die eine Hälfte des Gemenges wurde mit Kalk genau neutralisirt, hierauf die zweite Hälfte zugefügt und die Mischung zur Trockne eingedampft. Da die Benzoglycolsäure eine stärkere Säure ist als die Benzoësäure, so war in der Mischung letztere Säure frei, erstere zum grössten Theil mit Kalk verbunden enthalten. Wir behandelten daher den Rückstand in Payen's Extractionsapparat mit Aether und entfernten hierdurch die Benzoësäure vollständig. Das ungelöst zurückgebliebene Kalksalz war vollkommen weifs und rein; die ätherische Lösung enthielt die ganze Menge der Benzoësäure und etwas Benzoglycolsäure.

Die Darstellung der Benzoglycolsäure in reinem Zustande aus dem Kalksalz ist äufserst einfach. Das Kalksalz wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit Salzsäure versetzt, wobei

die Benzoglycolsäure als leichtes, krystallinisches, vollkommen weißes Pulver sich abscheidet. In größeren Krystallen wurde die Benzoglycolsäure aus ihrem Kalksalz dargestellt, indem dieses in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure versetzt wurde; die von dem niederfallenden Gyps abfiltrirte Flüssigkeit schied beim freiwilligen Verdunsten die Säure in ziemlich großen, farblosen Prismen ab. Die Krystalle haben das Ansehen von Prismen mit $37^{\circ} 40'$ und $142^{\circ} 20'$ Kanten, welche durch überwiegende Ausdehnung zweier Prismaflächen in Form dünner Tafeln erscheinen. Genauere Bestimmungen anderer Flächen und des Systems ließen sich bei der großen Dünne der Krystalle nicht ausführen.

Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

Bei 100° verloren sie nicht an Gewicht, schienen aber bei längerem Verweilen in dieser Temperatur, namentlich bei feuchter Luft, eine allmälige Zersetzung zu erleiden.

I. 0,4165 Grm. bei 100° getrockneter Benzoglycolsäure gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,9205 Grm. Kohlensäure und 0,1795 Grm. Wasser.

II. 0,3532 Grm. lufttrockene Substanz gaben, mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt, 0,7758 Grm. Kohlensäure und 0,1441 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	60,28	59,91
Wasserstoff	4,79	4,53.

Diese Zahlen führen, bei Zugrundelegung des aus den Salzen abgeleiteten Aequivalentes zu der Formel :

welche sich in folgender Weise mit dem Mittel der Analysen vergleicht :

	berechnet		Mittel der Versuche
	108	60,00	
18 Aeq. Kohlenstoff	108	60,00	60,09
8 „ Wasserstoff	8	4,44	4,66
8 „ Sauerstoff	64	35,56	35,25
1 Aeq. Benzoglycolsäure	180	100,00	100,00.

Die Benzoglycolsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem Wasser, wodurch sie allmählig zersetzt wird. Erhitzt man sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Wasser, so schmilzt sie zu ölartigen Tropfen. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Die Benzoglycolsäure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen liefert sie zum Husten reizende Dämpfe, worunter Benzoësäure leicht bemerkt wird, und hinterläßt einen geringen kohligen Rückstand, der beim Glühen leicht verbrennt.

Benzoglycolsäure Salze.

Die Salze der Benzoglycolsäure sind in Wasser größtentheils löslich, und viele von ihnen lösen sich auch in Alkohol. Sie besitzen eine neutrale Reaction und einen wenig auffallenden, eigenthümlichen Geschmack. Aus der wässerigen Lösung der meisten Salze scheiden stärkere Säuren, selbst Essigsäure, die Benzoglycolsäure in kleinen Krystallen ab.

Benzoglycolsäures Kali. Wir haben dieses Salz durch genaue Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kali, oder durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali dargestellt. Das Salz ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, und krystallisirt nur schwer und undeutlich. Beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung scheidet es sich in außerordentlich dünnen, sehr breiten Tafeln ab. Beim freiwilligen Verdunsten hinterbleibt es in blumenkohllartigen Massen.

Benzoglycolsäures Natron. Dieses Salz krystallisirt viel leichter als das vorhergehende, und man erhält es beim Erkalten

der heifsgesättigten Lösung in ziemlich grofsen, rhombischen Tafeln. Bei 100° wird das Salz undurchsichtig, bleibt aber glänzend.

I. 0,5656 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,1188 Grm. Wasser und gaben 0,1572 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,5332 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,1124 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
$C_{18} H_7 O_7$	171,0	84,57	—
NaO	31,2	15,43	15,42
	202,2		100,00.

Die Menge des Krystallwassers entspricht 6 Aequivalenten :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_{18} H_7 O_7, NaO$	202,2	78,92	—	—
6 HO	54,0	21,08	21,00	21,08
	256,2		100,00.	

Das *Ammoniaksalz* wurde auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt. Es verliert beim Abdampfen Ammoniak.

Benzoglycolsaurer Kalk. Dieses Salz wurde, wie früher erwähnt, durch Sättigen der freien Säure mit Kalkmilch dargestellt. Es besitzt im höchsten Grade die Eigenschaft, übersättigte Lösungen zu bilden, so dafs zuweilen ganz kalte Lösungen, aus welchen selbst ein Theil schon auskrystallisirt ist, beim Coliren durch ein feines Tuch sich trüben und nach einigen Augenblicken vollständig unter Ausscheidung des sehr voluminösen Kalksalzes zu einer dicken Gallerte erstarren. Filtrirt man diese ab, so erstarrt die Mutterlauge gewöhnlich nach kurzer Zeit abermals. Das Salz bildet feine, wavellitartig gruppirte, seidenglänzende Nadeln. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft und verlieren bei 100° nicht an Gewicht.

26 Socoloff und Strecker, Untersuchung einiger

- I. 0,3900 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,744 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.
- II. 0,8270 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2702 Grm. schwefelsauren Kalk.
- III. 0,4634 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,1488 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.		
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	51,92	52,03	—	—
8 "	Wasserstoff	8	3,85	4,16	—	—
8 "	Sauerstoff	64	30,77	—	—	—
1 "	Kalk	28	13,46	—	13,45	13,22
		<hr/>				
		208	100,00.			

Das Salz hält also bei 100° 1 Aeq. Krystallwasser zurück, und seine Formel muß

geschrieben werden.

Dieses 1 Aequivalent Krystallwasser geht erst bei 120° C. fort, was folgende Analyse zeigt.

0,4474 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 120° 0,0192 Grm. Wasser und gaben 0,146 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
$\text{C}_{18} \text{H}_7 \text{O}_7$	171	85,93	—
CaO	28	14,07	14,04
	199 100,00.		

Das krystallisirte Salz enthält :

	berechnet		gefunden
$\text{CaO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_7 \text{O}_7$	199	—	—
HO	9	4,33	4,24.
	208.		

Die Löslichkeit des Salzes ergibt sich aus folgenden Versuchen :

36,8924 Grm. der bei 11° gesättigten Lösung gaben 0,2910 Grm. schwefelsauren Kalk.

22,5443 Grm. kochender Lösung (der Siedepunct liegt bei 101°,5 C.) gaben 0,8998 Grm. schwefelsauren Kalk.

100 Thle. Wasser von 11° lösen also 2,36 Thle. Salz, oder 1 Thl. Salz löst sich in 42,32 Thln. Wasser.

Bei dem Kochen lösen dagegen 100 Thle. Wasser 13,26 Thle. Salz, oder 1 Thl. Kalksalz löst sich in 7,54 Thln. Wasser.

Benzoglycolsaurer Baryt. Dieses Salz krystallisirt, ähnlich wie das Kalksalz, in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser und verliert diese bei 100°.

1) 0,4424 Grm. luftrocknes Salz verloren bei 100° 0,0295 Grm. Wasser und gaben 0,1944 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,5088 Grm. luftrocknes Salz verloren bei 100° 0,0342 Grm. Wasser und gaben 0,2232 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden	
	1.	2.	1.	2.
$C_{18} H_7 O_7$	171	69,06	—	—
BaO	76,6	30,94	30,93	30,90
	247,6 100,00.			

Das krystallisirte Salz enthält :

	berechnet		gefunden	
	1.	2.	1.	2.
$BaO \cdot C_{18} H_7 O_7$	247,6	—	—	—
2 HO	18,0	6,78	6,67	6,72
	265,6.			

Benzoglycolsäure Magnesia. Wir haben dieses Salz durch Zusammenbringen der kochenden Lösungen von benzoglycolsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia und Ausziehen der beim Erkalten erstarrten Masse mit absolutem Alkohol dargestellt. Das Salz krystallisirt beim Abdampfen und Erkalten in

langen, außerordentlich feinen und zarten Nadeln und zeigt daher eine sehr voluminöse Beschaffenheit.

Benzoglycolsaures Eisenoxyd. Versetzt man eine Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit Eisenchlorid, so entsteht ein voluminöser, unkrystallinischer Niederschlag von fleischrother Farbe, der bei dem Trocknen an der Luft oberflächlich dunkler wird. Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich, und läßt sich daher so lange auswaschen, bis das Waschwasser mit Blutlaugensalz keine Färbung mehr zeigt.

0,6238 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,1692 Grm. Wasser und gaben 0,1058 Grm. Eisenoxyd. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt hiernach die Formel

	berechnet	gefunden
3 Aeq. Benzoglycolsäure	513 —	—
2 „ Eisenoxyd	156 23,32	23,27
	669.	

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 27,12 pC. Wasser, entsprechend 28 Aeq. Wasser (27,36 pC.).

Benzoglycolsaures Zinkoxyd. Es wurde durch Zusammenbringen der kochenden Lösung des Kalksalzes mit Chlorzink beim Erkalten in farblosen, langen, dünnen Nadeln erhalten, welche sich sternförmig gruppirt und das ganze Gefäß erfüllten. Das Salz wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und zwischen Fließpapier ausgepreßt. Das zur Analyse verwendete Salz wurde nochmals umkrystallisirt.

I. 0,4861 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0721 Grm. Wasser und gaben 0,0805 Grm. Zinkoxyd.

II. 0,5200 Grm. desselben Salzes verloren bei 100° 0,0758 Grm. Wasser und gaben 0,0854 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet	gefunden
		I. II.
$\text{C}_{18} \text{ H}_7 \text{ O}_7$	171 80,81	— —
ZnO	40,6 19,19	19,57 19,27
	211,6 100,00.	

Das krystallisirte Salz enthält :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
ZnO, C ₁₈ H ₇ O ₇	211,6	85,46	—	—
4 HO	36,0	14,54	14,83	14,58
	247,6	100,00.		

Benzoglycolsäures Kupferoxyd. Wir stellten dieses Salz aus dem Kalksalz durch Vermischen der kochenden Lösung desselben mit salpetersaurem Kupferoxyd dar, wobei es sich nach dem Erkalten in reichlicher Menge abscheidet. Es krystallisirt in schön blauen, rhombischen Tafeln. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen und umkrystallisirt. Es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, so daß die erkaltete Lösung kaum blau gefärbt erscheint; in heißem Wasser ist es etwas leichter löslich. Erwärmt man die Krystalle mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge von Wasser, so bildet das Ungelöste ein grünes Pulver, wahrscheinlich wasserfreies Salz. Bei 100° werden die Krystalle ganz grün und undurchsichtig, ohne daß die Flächen ihren Glanz verlieren.

Benzoglycolsäures Bleioxyd. Die kalte Lösung des benzoglycolsäuren Kalks wird durch neutrales essigsäures Bleioxyd reichlich in käsigen Flocken gefällt. Der Niederschlag löst sich schwer in kaltem Wasser auf, beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er zuerst, löst sich hierauf vollständig auf und scheidet sich bei dem Erkalten wieder ab. Der erste Absatz ist amorph, nach dem Erkalten scheidet sich das Bleisalz in Krystallen aus. Wir haben zur Darstellung des Salzes für die Analyse den ursprünglichen käsigen Niederschlag in vielem kaltem Wasser beinahe vollständig aufgelöst, abfiltrirt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich das Bleisalz in Krystallen abgeschieden, welche sich zu dichten, halbkugelförmigen Massen vereinigt hatten. Dieses

30 *Socoloff und Strecker, Untersuchung einiger*

Salz schmilzt bei 100° vollständig, auch nachdem es das Krystallwasser verloren hat.

I. 0,5308 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0208 Grm. Wasser und gaben 0,342 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,4282 Grm. verloren bei 100° 0,0172 Grm. Wasser und gaben 0,2742 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diesen Analysen zufolge ist dieses Salz eines der häufigen $\frac{2}{3}$ basischen Bleisalze :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
2 Aeq. Benzoglycolsäure	342	50,44	—	—
3 „ Bleioxyd	336	49,56	49,41	49,16
	678	100,00.		

Der gefundene Wassergehalt entspricht der Formel :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
3 PbO, 2 (C ₁₈ H ₇ O ₇)	678	—	—	—
+ 3 HO	27	3,83	3,92	4,03
	705.			

Nach längerem Stehen hatten sich aus der Flüssigkeit, aus welcher das vorhergehende Salz auskrystallisirt war, dünne und kurze, zarte Nadeln abgeschieden, welche wie die meisten anderen Salze sternförmig gruppirt waren. Diese Krystalle ließen sich leicht durch Schlämmen von dem vorhergehenden Salz trennen; sie wurden auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Fließpapier gepreßt.

Beim Erhitzen auf 100° schmilzt das Salz theilweise und erleidet allmähig eine Zersetzung. Bei einem Versuche stieg der Gehalt an Bleioxyd bis 41,8 pC.

0,2642 Grm des lufttrockenen Salzes gaben 0,1408 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Dieses Salz ist einfach-benzoglycolsaures Bleioxyd :

	berechnet		gefunden
$C_{18} H_7 O_7$	171	60,42	—
PbO	112	39,58	39,27
	283	100,00.	

Vermischt man eine kochende Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein amorpher weißer Niederschlag, der sich beinahe vollständig in Essigsäure löst. Er ist ein Gemenge basischer Salze, welches bei einer Probe 78,6 pC. Bleioxyd enthält.

Fällt man die kalte Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen in Wasser nicht schmilzt, und sich nur sehr wenig in Wasser löst. Der etwas ausgewaschene Niederschlag wurde mit kaltem Wasser übergossen, die Lösung abfiltrirt und stehen gelassen. Nach mehreren Tagen hatten sich dem neutralen Bleisalz ähnlich sehende Krystalle abgeschieden, welche durch Schlämmen von etwas beigemengtem kohlensaurem Bleioxyd getrennt wurden.

0,2132 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0056 Grm. Wasser und gaben 0,2246 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diefs entspricht der Formel :

	berechnet		gefunden
$C_{18} H_7 O_7$	171	—	—
$6 PbO$	672	79,72	79,71
	843.		

Der Verlust an Wasser entspricht der Formel :

	berechnet		gefunden
$6 PbO, C_{18} H_7 O_7$	843	—	—
$+ 2 HO$	18	2,09	2,63
	861.		

Die durch directe Fällung erhaltenen Bleiniederschläge sind stets Gemenge verschiedener basischer Bleisalze.

Benzoglycolsäures Silberoxyd. Wir stellten dieses Salz durch Fällen einer neutralen Lösung von benzoglycolsäurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd dar. Der Niederschlag wurde mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er stellt feine, weisse, mikroskopische Krystalle dar, welche sich in feuchtem Zustande sehr leicht am Licht schwärzen. Bei künstlicher Beleuchtung dargestellt, war das Salz vollkommen weifs. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, ziemlich leicht in kochendem.

Das lufttrockene Salz ist wasserfrei und verlor bei 100° nur 0,1 pC. an Gewicht.

- I. 0,3308 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,458 Grm. Kohlensäure und 0,0808 Grm. Wasser.
- II. 0,433 Grm. desselben Salzes gaben 0,1628 Grm. Silber.
- III. 0,576 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,2170 Grm. Silber.

Diese Analysen führen zu der Formel $\text{AgO}, \text{C}_{18} \text{H}_7 \text{O}_7$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	37,63	37,76	—	—
7 „ Wasserstoff	7	2,44	2,71	—	—
7 „ Sauerstoff	56	19,51	—	—	—
1 „ Silberoxyd	116	40,42	—	40,38	40,48
1 „ benzoglycols. Silberoxyd	287	100,00.			

Benzoglycolsäure-Aether. Schon bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung der Benzoglycolsäure entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, welchen wir der Bildung einer zusammengesetzten Aetherart zuschreiben zu dürfen glaubten. Wir versuchten die Darstellung derselben durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine alkoholische Lösung von benzoglycolsäurem Kalk, worin noch mehr Kalksalz vertheilt war.

Auf Zusatz von Wasser schied sich eine ölarartige Flüssigkeit ab, welche aber, wie die Analyse zeigte, fast nur Benzoëäther war. Die Benzoglycolsäure hatte durch Einwirkung der Salzsäure daher eine Zersetzung erlitten.

Aus der vorhergehenden Beschreibung der benzoglycolsauren Salze ergibt sich, daß die Benzoglycolsäure $\text{HO}, \text{C}_{10}, \text{H}_8, \text{O}_4$ 1 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthält, und mithin ebensoviel Basis sättigt, als die Hippursäure, aus welcher sie entstanden ist.

Die Entstehung der Säure aus Hippursäure wird durch die Gleichung :

dargestellt, und ist demnach der Bildung anderer Säuren aus ihren Amiden vollkommen entsprechend. Wir finden aber hier ein von dem gewöhnlich beobachteten abweichendes Verhältniß, indem in den übrigen Fällen die Amidsäure 1 Aeq. Basis weniger sättigt, als die freie Säure. Diese Thatsache steht übrigens nicht ganz isolirt da. Die Asparaginsäure $\text{C}_8 \text{H}_7 \text{NO}_6$ sättigt, wie frühere Versuche Liebig's, welche neuerdings durch Wolff *) bestätigt wurden, zeigten, ebensoviel Basis, als die daraus durch eine der obigen ähnliche Reaction entstehende Aepfelsäure, und ein ähnliches Verhältniß findet zwischen der Salicylsäure und dem Amid derselben statt.

Dieses Sättigungsverhältniß zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den gewöhnlichen Amiden, Amidsäuren und den dieser Gruppe nahestehenden Körpern, wie Hippursäure, Alanin, Anthranilsäure u. s. w. an, obwohl beide gegen salpetrige Säure sich in der nämlichen Weise verhalten.

*) Diese Annalen Bd. LXXV, S. 296.

Die Zusammensetzung der benzoglycolsauren Salze weicht in Beziehung auf den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Basisgehalt nur wenig von der Zusammensetzung der hippursäuren Salze ab, wie z. B. folgende Zusammenstellung der Zusammensetzung des benzoglycolsauren Kalks und des hippursäuren Kalks zeigt.

Benzoglycolsaurer Kalk			Hippursaurer Kalk		
C ₁₈	108	54,27	C ₁₈	108	54,55
H ₇	7	3,52	H ₈	8	4,04
O ₇	56	28,14	N	14	7,07
CaO	28	14,07	O ₃	40	20,20
	199	100,00	CaO	28	14,14
				198	100,00.

Wir haben uns daher stets durch Prüfung mit Kalium von der Abwesenheit von Stickstoff in unseren Salzen überzeugt. Nur das neutrale Bleisalz, welches aus einer nicht ganz reinen Säure dargestellt worden war, gab Spuren von Stickstoff hierbei zu erkennen.

Zersetzungsproducte. Die Untersuchung der Zersetzungsproducte der Benzoglycolsäure gab uns Aufschluss über die Constitution dieser Säure.

Wie früher erwähnt wurde, erleidet die Benzoglycolsäure schon beim Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure eine allmälige Zersetzung; in ihren Salzen hat sie indessen eine größere Beständigkeit, so dafs man diese lange Zeit im Sieden erhalten kann, ohne dafs eine Zersetzung sich bemerken läfst. Weit rascher als durch blofses Wasser wird die Benzoglycolsäure beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zersetzt; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich hierbei Benzoësäure, während eine andere Säure in der zurückbleibenden Flüssigkeit gelöst enthalten ist. Um die einzelnen Producte näher zu untersuchen, verfahren wir in folgender Weise.

Wir kochten Benzoglycolsäure mit Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure einige Tage lang auf dem Sandbad, und ersetzten das verdampfte Wasser

von Zeit zu Zeit. Die Flüssigkeit stößt hierbei sehr stark und selbst das Einbringen von Platinblech hinderte das Stossen nicht vollständig. Die Hauptmasse der Säure ist nach einigen Stunden zersetzt; da aber eine Beimengung von etwas unzersetzter Benzoglycolsäure der weiteren Reindarstellung der Producte sehr hinderlich ist; da man ferner kein Mittel hat, den Zeitpunkt leicht zu erkennen, in welchem die Zersetzung vollendet ist: so setzten wir das Kochen einige Tage lang fort. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich eine große Menge von Benzoëssäure; durch Einengen auf ein kleines Volum und Erkaltenlassen schieden wir den größten Theil der in der Lösung noch enthaltenen Säure ab. Obwohl die beim Erkalten sich abscheidenden Krystallblätter ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach als reine Benzoëssäure sich zu erkennen gaben, so zogen wir doch vor, diess durch die Analyse festzustellen.

Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser etwas abgewaschen, mit Kalkmilch neutralisirt und das sich ausscheidende Kalksalz der Analyse unterworfen.

0,513 Grm. des bei 100° getrockneten Kalksalzes gaben 0,2454 Grm. schwefelsauren Kalk.

Wir stellen dieses Resultat neben die Zusammensetzung des benzoësauren Kalks :

	berechnet	gefunden
$C_{14} H_5 O_5$	80,14	—
CaO	19,86	19,70
	<hr/> 100,00.	

Die Mutterlauge, aus welcher die Benzoëssäure auskrystallisirt war, wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, von dem niederfallenden schwefelsauren Baryt abfiltrirt und stark eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte anfangs Nichts aus, und erst nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz schied sich beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen das Barytsalz einer neuen Säure in weissen, harten, krystallinischen Krusten ab. Wir

gossen die Mutterlauge von den Krystallen ab, und entfernten durch Pressen zwischen Fließpapier die Flüssigkeit möglichst vollständig. Ein Auswaschen war bei der großen Löslichkeit dieses Salzes in Wasser nicht möglich.

Das Barytsalz schmilzt beim Erhitzen zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, die bei dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen bläht es sich bedeutend auf und hinterläßt unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs kaum grau gefärbten kohlensauren Baryt, der sich sehr rasch weiß brennt.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate :

- I. 0,4890 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0016 Grm. Wasser und gaben 0,3306 Grm. kohlensauren Baryt.
- II. 0,4785 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° Nichts an Gewicht und gaben 0,3246 Grm. kohlensauren Baryt.
- III. 0,5021 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,3096 Grm. Kohlensäure und 0,1028 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
4 Aeq. Kohlenstoff	24	16,71	—	—	16,82
3 „ Wasserstoff	3	2,09	—	—	2,27
5 „ Sauerstoff	40	27,86	—	—	—
1 „ Baryt	76,6	53,34	52,70	52,70	—
	143,6	100,00.			

Der geringe Unterschied der berechneten und der gefundenen Zahlen rührt von einer kleinen Beimengung von benzoësaurem Baryt her, wie leicht aus der Darstellung zu entnehmen

ist. In der Mutterlauge, welche wir mit kohlensaurem Baryt neutralisirten, mußte eine der geringen Löslichkeit der Benzoësäure entsprechende Menge dieser Säure gelöst bleiben, welche mit Baryt neutralisirt sich dem anderen Barytsalze beimengte, wodurch der Barytgehalt desselben erniedrigt, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt etwas erhöht wurde.

Die in dem Barytsalz enthaltene Säure $C_4 H_3 O_5$ oder als Säurehydrat gedacht $C_4 H_4 O_6$ kommt mit der Säure überein, als deren Amidverbindung man das Glycocolle betrachten kann, und welche daher von Laurent *) den Namen *Glycolsäure* erhalten hat. Es ist nämlich :

Laurent hat diese Säure nicht dargestellt, er, sowie Gerhardt, glaubten aber, eine von Horsford durch Oxydation des Glycocolles erhaltene Säure, für deren Barytverbindung Horsford aus seinen Analysen die Formel : $BaO, C_3 H_3 O_3$ abgeleitet hatte, für Glycolsäure $C_4 H_4 O_6$ ansehen zu dürfen, indem sie dem von Horsford analysirten Barytsalz die Formel $BaO, C_4 H_3 O_5$ gaben. Sie nahmen zu diesem Zwecke an, bei der Verbrennung des Salzes sey 1 Aeq. Kohlensäure bei dem Baryt geblieben, dessen Kohlenstoffgehalt sie dem gefundenen Kohlenstoff zurechneten. Da aber Horsford, wie er selbst sagt, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannte, wobei bekanntlich alle Kohlensäure sich verflüchtigt, so läßt sich die Umrechnung nicht rechtfertigen, um so weniger, als auch der gefundene Barytgehalt mit der neuen Formel nicht übereinstimmt. Dafs die von Horsford erhaltene Säure von unserer Glycolsäure verschieden ist, ergiebt sich schon daraus, dafs Horsford aus einer ammoniakalischen Lösung seiner Säure das Barytsalz durch

*) Ann. de Phys. et de Chim. [3] XXIII, 112.

Zusatz von Chlorbarium niederschlug, während unsere Glycol-säure selbst in der concentrirtesten Lösung auf Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag giebt.

Wenn wir aber doch den Namen Glycolsäure beibehalten, so geschieht dies, weil, wie wir sogleich zeigen werden, unsere Säure zu Glycocoll in der Beziehung steht, welche Laurent zur Aufstellung der Bezeichnung Glycolsäure veranlafste.

Glycolsäure.

Zur Darstellung der Glycolsäure aus dem Barytsalz versetzten wir die wässrige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand, filtrirten ab, und dampften das Filtrat im Wasserbade ein. Der syrupartige Rückstand löste sich in Aether völlig auf, und die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbad die Glycolsäure wieder in Gestalt eines dünnen Syrups, welcher bei längerem Stehen nicht kry-stallisirte.

Die Glycolsäure ist eine etwas dicke Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol oder Aether in jedem Verhältnifs mischt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Wie man sieht, zeigt die Glycolsäure in ihren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Milchsäure; wir haben nur Eine Reaction auffinden können, wodurch beide Säuren sich von einander unterscheiden lassen. Versetzt man eine Lösung von Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd und fügt einen Ueberschufs von Ammoniak zu, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt.

Glycolsaures Zinkoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Glycolsäure mit

Wasser verdünnt und mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd erhitzt; die Lösung des Zinksalzes wurde abfiltrirt und eingeeengt. Nach dem Erkalten hatten sich krystallinische Krusten abgeschieden, welche die größte Aehnlichkeit mit dem auf ähnliche Weise dargestellten milchsauren Zinkoxyd besitzen. Die einzelnen Krystalle sind kleine, farblose und durchsichtige Säulen, welche sternförmig um mehrere Punkte sich gruppiren.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate :

- I. 0,437 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3436 Grm. Kohlen- säure und 0,118 Grm. Wasser.
- II. 0,2974 Grm. desselben Salzes gaben 0,1118 Grm. Zinkoxyd.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

wie folgende Vergleichung der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt :

	berechnet		gefunden
4 Aeq. Kohlenstoff	24	22,33	22,69
3 „ Wasserstoff	3	2,79	3,00
5 „ Sauerstoff	40	37,21	—
1 „ Zinkoxyd	40,5	37,67	37,64
1 „ glycols. Zinkoxyd	107,5	100,00.	

Die Krystalle verändern sich an trockner Luft nicht, bei 100° werden sie undurchsichtig, unter Verlust von Wasser.

- I. 0,3484 Grm. lufttrockenes glycolsaures Zinkoxyd verloren bei 100° 0,051 Grm. Wasser.
- II. 0,5178 Grm. desselben Salzes verloren bei 100° 0,0744 Grm. Wasser.

Dieser Wasserverlust entspricht 2 Aeq. Wasser :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
ZnO, C ₄ H ₃ O ₅	85,66	—	—
2 HO	14,34	14,64	14,37.

Das Zinksalz ist in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser löst es sich schwer, leichter in heissem.

32,762 Grm. bei 20° C. gesättigter Lösung des Zinksalzes gaben 0,962 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

100 Theile der Lösung enthalten also 2,94 Theile wasserfreies glycolsaures Zinkoxyd, oder 1 Theil Zinksalz löst sich in 33 Theilen Wasser auf.

Glycolsaures Silberoxyd.

Wir versuchten die Darstellung dieses Salzes durch Zersetzung des glycolsauren Baryts mit schwefelsaurem Silberoxyd. Beim Abdampfen der hierdurch erhaltenen Lösung fand aber eine Zersetzung statt, und es schieden sich schwarze Flocken ab. Selbst beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raum fand eine allmähige Schwärzung statt, und der hinterbleibende zähe Rückstand löste sich nicht mehr vollständig in Wasser auf. Ebenso wenig gelang es uns, aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol das glycolsaure Silberoxyd zu fällen, und selbst ein Zusatz von Aether verursachte keine Trübung; die durch Zersetzung des Barytsalzes erhaltene Lösung des Silbersalzes war vermuthlich zu verdünnt.

Die Glycolsäure $C_4 H_4 O_6$ besitzt, wie die vorher angeführten Versuche zeigen, die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure $C_4 H_6 O_6$; die Menge, welche durch die Formel $C_4 H_4 O_6$ dargestellt ist, neutralisirt 1 Aeq. Basis (nicht 2 Aeq., wie Laurent und Gerhardt ihrer Theorie nach annehmen). Wir müssen es aber dahin gestellt sein lassen, ob die Glycolsäure eine zweibasische Säure ist, in welchem Falle ihre Formel verdoppelt und $2 HO, C_4 H_6 O_{10}$ geschrieben werden müßte. Die Analyse des glycolsauren Zinkoxyds zeigt, dafs dasselbe entsprechend dem paramilchsauren Zinkoxyd (Milchsäure aus der Fleischflüssigkeit) 2 Aeq. Krystallwasser

enthält. Leider besaßen wir zu wenig Material, um die Verwandlungen dieser Säure weiter zu untersuchen. Es wäre insbesondere interessant gewesen, das Verhalten der Glycolsäure in der Wärme zu untersuchen, da vermuthlich dieselbe, ähnlich wie die Milchsäure, wasserfrei zu erhalten ist. Wenn wir die Milchsäure als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit dem Aldehyd der Essigsäure betrachten dürfen, so wäre die Glycolsäure eine entsprechende Verbindung mit dem Aldehyd der Ameisensäure :

Wahrscheinlich wird der Formyl-Aldehyd bei der trocknen Destillation der Glycolsäure, oder bei der Behandlung derselben mit Oxydationsmitteln erhalten. Bei der Behandlung der Hippursäure mit Bleihyperoxyd entwickelt sich bekanntlich ein äußerst stechender Geruch, und Schwarz beobachtete, daß das wässerige Destillat die Reaction der Aldehyde gegen Silberlösung zeigte. Es scheint uns sehr wahrscheinlich, daß diese Erscheinungen durch den Aldehyd der Ameisensäure verursacht sind, welcher, weil er bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, bis jetzt der Beobachtung entgangen ist.

Die Glycolsäure entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll. Das Glycocoll wird schon in wässriger Lösung durch salpetrige Säure unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Dampft man die Lösung hierauf ein, so findet durch die aus der salpetrigen Säure entstandene Salpetersäure eine Oxydation der Glycolsäure statt und man erhält im Rückstand Krystalle von Oxalsäure. Schüttelt man dagegen die mit salpetriger Säure behandelte Glycocolllösung mit Aether, so entzieht dieser die Glycolsäure der wässrigen Lösung und

beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Glycolsäure in Gestalt einer syrupdicken Flüssigkeit, welche die Eigenschaften der aus der Benzoglycolsäure erhaltenen Säure zeigte. Da übrigens die Darstellung der Glycolsäure aus letzterer Säure einfacher ist, so haben wir es stets vorgezogen, sie auf diesem Wege darzustellen. Die Entstehung der Glycolsäure aus dem Glycocoll wird durch die Gleichung :

dargestellt.

Man gelangt daher zu denselben Resultaten, wenn man die Hippursäure zuerst mit salpetriger Säure behandelt und die Benzoglycolsäure hierauf durch Kochen mit Säuren zerlegt, oder wenn man zuerst die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt, und letzteres hierauf mit salpetriger Säure behandelt.

Nach dem Vorhergehenden zerfällt also die Benzoglycolsäure leicht in Benzoësäure und Glycolsäure, und wir haben Gründe, zu glauben, dafs dieselbe aus diesen ihren Bestandtheilen wieder hergestellt werden kann, was nach folgender Gleichung vor sich gehen mufs :

Mangel an Glycolsäure verhinderte den Versuch zur Bestätigung dieser Ansicht, aber wir haben denselben mit der mit ihr homologen Milchsäure gemacht. Wir erhitzen nämlich zu diesem Zwecke ein Gemenge von Milchsäure und Benzoësäure auf 180° und erhielten diese Temperatur, so lange noch eine Entwicklung von Wasserdampf sich beobachten liess. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer harzartigen Masse, welche in Wasser unter Zusatz von Kali gelöst wurde. Zu der warmen Lösung fügten wir so lange verdünnte Schwefelsäure, als beim Erkalten noch eine Krystallisation von Benzoësäure sich beob-

achten liefs, und bis die sich abscheidenden Krystalle eine andere Form zeigten. Bei diesem Puncte wurde die abgeschiedene Säure abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser zuerst schmolz, in vielem Wasser sich auflöste und beim Erkalten zum Theil in Tropfen, zum Theil in Krystallen sich ausschied. Diese Säure wurde in Aether gelöst und durch Verdunsten wieder krystallisirt erhalten; wir neutralisirten sie mit Ammoniak und fällten mit Silberlösung. Der Niederschlag wurde, ohne ihn umzukrystallisiren, analysirt.

0,508 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1878 Grm. Silber oder 39,7 pC. Silberoxyd.

Dies kommt der Formel $\text{AgO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_8 \text{O}_7$ sehr nahe, welche 38,5 pC. Silberoxyd verlangt.

Das benzoësaure Silberoxyd enthält über 50 pC. Silberoxyd und es war nach unserer flüchtigen Darstellung nicht zu vermeiden, daß sich der neuen Säure etwas Benzoësäure beimengen mußte. Die Bildung dieser neuen Säure, welche wir *Benzo-milchsäure* nennen wollen, erklärt sich leicht nach der Gleichung:

Wir behalten uns weitere Angaben über diese Säure vor, und werden zugleich untersuchen, ob die Milchsäure mit anderen organischen Säuren entsprechende gepaarte Verbindungen bildet.