

entwichen war, wurde der Inhalt der Röhre mit absolutem Alkohol ausgespült, wobei abermals eine lebhaft Gasentwicklung stattfand. Von dem Gemenge des trockenen Inhaltes der Röhre mit dem Alkohol wurde das überschüssige Jodäthyl abdestillirt, dann die alkoholische Lösung von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Der auf dem Filter zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand bestand aus einem sehr feinkörnigen lockeren, weissen Pulver, welches mit Salpetersäure übergossen Jod ausgab und sich wie basisches Jodkadmium verhielt. Die oben erwähnte alkoholische Lösung krystallirte nur sehr schwer und setzte dann krystallinische glimmerartige Blättchen von Jodkadmium ab, das nichts Organisches enthielt.

Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dafs das Kadmium, gleich wie es Frankland bereits von dem Zink gezeigt hat, unter diesen Umständen das Jodäthyl zersetzt und daraus den gasförmigen, bei 3 Atmosphären condensirbaren Körper abscheidet, den Frankland für das isolirte Aethyl hält, da er nach seiner Analyse dessen Zusammensetzung hat.

---

## Untersuchungen über die wasserfreien organischen Säuren ; von *Ch. Gerhardt* \*).

Eine der am allgemeinsten angenommenen und gleichsam populärsten Hypothesen, welche in den Augen vieler Chemiker

---

\*) Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 285. Vorläufige Mittheilungen über einzelne Resultate dieser wichtigen Untersuchungen gaben wir schon in diesen Annalen LXXXII, 127; LXXXIII, 112. Wir erinnern daran, dafs in Beziehung auf das Atomgewicht des Wasserstoffs, Stickstoffs,

für eine feststehende Wahrheit gilt, ist die Annahme, in allen sauerstoffhaltigen Salzen, unorganischen wie organischen, sey eine wasserfreie Säure enthalten. Selbst wenn es nicht gelingt, durch Einwirkung von Substanzen, die eine große Affinität zum Wasser haben, auf die sogenannten Säurehydrate, wie die Essigsäure oder die Benzoësäure, eine solche wasserfreie Säure zu erhalten, betrachten diese Chemiker doch die Gegenwart einer wasserfreien Säure in den essigsäuren, den benzoësauren und allgemein allen Salzen organischer Säuren als genugsam erwiesen. Zur Stütze dieser Meinung berufen sie sich auf die Darstellung einer kleinen Zahl wasserfreier Säuren, welche den camphersäuren, den bernsteinsäuren, den weinsäuren, den milchsäuren u. a. Salzen entsprechen, — wasserfreier Säuren, welche man einfach erhält durch die Einwirkung der Wärme auf die s. g. Säurehydrate, und welche die meisten Eigenschaften zeigen, die auch die wasserfreien organischen Säuren characterisiren.

Wirft man einen Blick auf die Liste der wasserfreien organischen Säuren, welche man auf diese Art durch Entwässerung darstellen kann, so sieht man, daß sie alle solchen s. g. Säurehydraten entsprechen, die man als zweibasische betrachtet. In der That sind die bis jetzt erhaltenen wasserfreien Säuren :

Wasserfreie Bernsteinsäure	$C_4H_4O_3$
Wasserfreie Maleinsäure	$C_4H_2O_3$
Wasserfreie Weinsäure	$C_4H_4O_5$
Wasserfreie Pyroweinsäure	$C_5H_6O_3$
Wasserfreie Citraconsäure	$C_5H_4O_3$
Wasserfreie Milchsäure	$C_6H_{10}O_5$
Wasserfreie Phtalsäure	$C_8H_4O_3$
Wasserfreie Camphersäure	$C_{10}H_{14}O_3$ .

---

Chlors und der Metalle Gerhardt das Atomgewicht des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs doppelt so groß setzt, als dies gewöhnlich angenommen wird. D. R.

Was die als einbasisch betrachteten Säuren betrifft, so giebt es keine einzige, welche man bis jetzt im wasserfreien Zustand hätte darstellen können.

Von dem Gesichtspunkt der dualistischen Chemie aus, wo man Wasser in allen s. g. Säurehydraten voraussetzt, ist es schwierig einzusehen, weshalb man das Wasser den einbasischen Säure nicht eben so gut wie den zweibasischen entziehen kann, weshalb sich die Bernsteinsäure oder die Weinsäure so leicht entwässern läßt, während die Benzoësäure oder die Essigsäure den Entwässerungsmitteln widersteht.

Diese Verschiedenheit in dem Verhalten dieser zwei Klassen von Säuren in Hinsicht auf die Entwässerungsmittel findet sich noch in anderen Beziehungen mit gleicher Deutlichkeit ausgesprochen, z. B. hinsichtlich der Fähigkeit, Aethersäuren oder Aminsäuren zu bilden. In der That bilden die Säuren, welche sich im wasserfreien Zustande darstellen lassen, auch Aethersäuren und Aminsäuren, während diese Art von Verbindungen sich mit den einbasischen organischen Säuren nicht erhalten läßt.

Nach dem chemischen Systeme, welchem Laurent und ich den Vorzug zu verschaffen suchen, ist die Unmöglichkeit, die einbasischen Säuren durch Entziehung von Wasser in wasserfreie überzuführen, eine nothwendige Folge von der Constitution dieser Säuren; unserer Ansicht nach enthalten diese Säuren nicht Ein Atom Wasser, wie es die dualistische Theorie voraussetzt; wir unterscheiden die einbasischen von den zweibasischen Säuren gerade dadurch, dafs nur die letzteren in Einem Atom die Menge basischen Wasserstoffs enthalten, welche zur Elimination von 1 Atom Wasser nothwendig ist.

Diese Verschiedenheit in der Constitution kann in der Art, die Formeln zu schreiben, deutlich gemacht werden, wenn man alle Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet, welche

in Einem Atom 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff enthalten, die gegen Metall ausgetauscht werden können, je nachdem diese Säuren einbasische, zweibasische oder dreibasische sind. Nach dieser Anschauungsweise ist das Wasser  $H_2O$  selbst eine zweibasische Säure, mit demselben Rechte wie der Schwefelwasserstoff  $H_2S$ , denn man kann in dem Wasser eben so gut wie in der letzteren Säure 1 Atom oder 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzen, so daß ein Metalloxydhydrat  $MHO$  oder ein Metalloxyd  $M_2O$  entsteht. Wenn nun  $H_2O$  die Zusammensetzung Eines Atoms Wasser ausdrückt, muß das Atom einer einbasischen Säure, wie z. B. der Benzoësäure, durch eine Formel ausgedrückt werden, in welcher nur ein einziges Atom basischen Wasserstoffs enthalten ist (d. h. von solchem Wasserstoff, welcher gegen Metall ausgetauscht werden kann), während das Atom einer zweibasischen Säure, wie z. B. der Bernsteinsäure, durch eine Formel ausgedrückt werden muß, in welcher sich 2 Atome basischen Wassers finden, d. h. so viele, als 1 Atom Wasser selbst enthält :

Benzoësäure	$C_7H_5O_2$ ( $H$ )
Neutrale benzoës. Salze	$C_7H_5O_2$ ( $M$ ).
Bernsteinsäure	$C_4H_4O_4$ ( $H_2$ )
Neutrale bernsteins. Salze	$C_4H_4O_4$ ( $M_2$ ).

Man ersieht aus diesen Formeln, daß das Atom der Benzoësäure nicht so, wie das Atom der Bernsteinsäure, durch bloße Entwässerung die 2 Atome basischen Wasserstoffs ausscheiden kann, welche zu der Bildung von 1 Atom Wasser nothwendig sind. Die dualistische Theorie giebt nicht Rechenschaft von dieser Eigenthümlichkeit der einbasischen Säuren, denn sie setzt darin, wie in den zweibasischen Säuren, fertig gebildetes Wasser voraus :

Benzoësäure	$C_{14}H_5O_3$ , $HO$ oder $C_{14}H_{10}O_3$ , $H_2O$
Bernsteinsäure	$C_8H_4O_6$ , $2 HO$ oder $C_8H_8O_6$ , $2 H_2O$ .

Wenn indess die Constitution der einbasischen Säuren, wenigstens nach meiner Meinung, die Bildung einer wasserfreien Säure durch die Entwässerung Eines Atoms einer solchen Säure nicht zuläßt, so schließt doch diese Constitution, wie man leicht einsieht, nicht aus, daß Körper existiren, welche die Elemente von 2 Atomen einer einbasischen Säure weniger 1 Atom Wasser enthalten; mit andern Worten, diese Constitution steht nicht im Widerspruch mit der Existenz wasserfreier Säuren, deren Formeln verdoppelt anzunehmen wären, im Vergleich zu den Formeln der einbasischen Säuren, von welchen sich die wasserfreien ableiten, und die letzteren könnte man auf andere Art als durch Entwässerung erhalten.

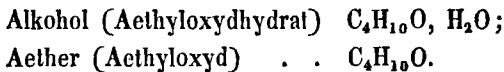
Nach der schönen Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure durch Deville konnte man in der That nicht mehr bezweifeln, daß sich auch die einbasischen Säuren durch geeignete Verfahrungsweisen in wasserfreie Säuren umwandeln lassen. Es ist wahr, daß Deville und die andern Anhänger der dualistischen Ideen nicht die Verdoppelung der Formel für die wasserfreie Salpetersäure annehmen, welche von diesen Chemikern einfach als  $\text{NO}_5$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  betrachtet wird, wenn man den neutralen salpetersauren Salzen die Formel  $\text{NO}_5$ ,  $\text{MO}$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MO}$  giebt. Aber nach meiner Betrachtungsweise muß man das Atom der wasserfreien Salpetersäure durch die Formel  $\text{N}_2\text{O}_5$  und das der neutralen salpetersauren Salze durch  $\text{NMO}_5$  ausdrücken.

Die in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilten Versuche werden, wie ich hoffe, die überzeugendsten Beweise zu Gunsten der letzteren Ansicht abgeben, auf die ich eine allgemeine Verfahrungsweise gründen konnte, welche mit Leichtigkeit die den einbasischen organischen Säuren — der Essigsäure, der Benzoësäure, der Cuminsäure und den ihnen

ähnlichen Säuren — entsprechenden wasserfreien Säuren liefert.

Die Betrachtungen, welche mich zu dieser Verfahrungsweise führten, sind folgende.

In welcher Weise man auch die Constitution des Alkohols und des Aethers betrachten möge — es existiren zwischen dem Atom des Alkohols und dem des Aethers dieselben Beziehungen hinsichtlich der Zusammensetzung, wie zwischen dem Atom einer einbasischen Säure und dem Atom der entsprechenden wasserfreien Säure. Nach der dualistischen Theorie drückt man diese Beziehungen durch die folgenden Formeln aus :



Ich zuerst habe die Unrichtigkeit dieser Formeln hervorgehoben, und seit 1842 habe ich angenommen, dafs man entweder mit Beibehaltung der Formel für den Alkohol die des Aethers verdoppeln, oder mit Beibehaltung der Formel für den Aether die des Alkohols halbiren mufs\*). Aber es fehlte meiner Behauptung der experimentale Beweis, welcher bekanntlich erst in der letzteren Zeit durch Williamson und Chancel geführt worden ist.

Da es nun durch die Versuche dieser Chemiker bewiesen ist, dafs das Atom des Aethers in der That  $\text{C}_4$  in sich enthält, wenn man in dem des Alkohols  $\text{C}_2$  annimmt, mufs man, wenn dieselbe Beziehung zwischen den einbasischen Säuren und den entsprechenden wasserfreien Säuren existirt, die wasserfreien Säuren mittelst ähnlicher Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandschaft hervorbringen können, wie diejenigen sind, welche aus Alkohol Aether bilden.

---

\*) Revue scientifique X, 160.

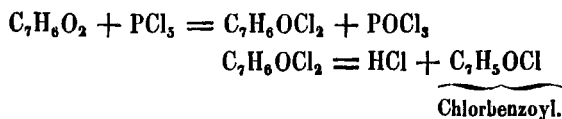
Ich habe den Versuch gemacht, und die Resultate meiner Erfahrungen haben meine Voraussetzung bestätigt. In der That erhalte ich mit Leichtigkeit durch doppelte Wahlverwandtschaft — mit Anwendung der Chlorverbindungen, welche den einbasischen Säuren entsprechen, und der Natron- oder Kalisalze dieser Säuren — die wasserfreien Säuren; und ebenso, wie man sogenannte gemischte Aether, den Methyläthyläther oder den Aethylamyläther, mittelst der Kaliumverbindung eines Alkohols und der aus einem anderen Alkohol sich ableitenden Chlorverbindung erhält, stelle ich auch gemischte wasserfreie Säuren dar, indem ich Chlorverbindungen und Alkalisalze, welche verschiedenen Säuren entsprechen, auf einander einwirken lasse.

*Darstellung der Chlorverbindungen, welche einbasischen Säuren entsprechen.*

Man verdankt Cahours \*) ein ausgezeichnetes Verfahren, um die mehreren organischen Säuren entsprechenden Chlorverbindungen darzustellen. Es besteht darin, diese Säuren mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln, und mittelst der Destillation die fraglichen Chlorverbindungen von dem zugleich sich bildenden Phosphoroxychlorid zu trennen. Dieses Verfahren ist jedoch nur in denjenigen Fällen anwendbar, wo die gesuchte Chlorverbindung einen beträchtlich höheren Siedepunkt hat, als das Phosphoroxychlorid; es eignet sich sehr gut zur Behandlung der Benzoësäure, Cuminsäure, Zimmtsäure, deren Chlorverbindungen erst gegen 200° und selbst bei noch höherer Temperatur sieden, so dass man das Product stets von dem bei 110° siedenden Phosphoroxychlorid reinigen kann. Aber wenn es sich um flüchtigere Chlorverbindungen handelt, ist es beinahe unmöglich, sie nach diesem Verfahren frei von Phosphoroxychlorid zu erhalten.

\*) Ann. chim. phys. [3] XXIII, 337; diese Annalen LXX, 39.

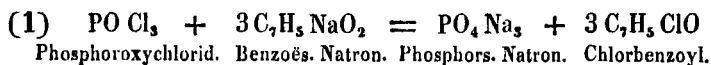
Außerdem ist die Einwirkung, welche das Phosphorsuperchlorid auf die organischen Säuren ausübt, keineswegs eine einfache Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft; sie besteht eigentlich aus zwei aufeinander folgenden Zersetzungen, wie die gleichzeitige Entwicklung von Chlorwasserstoff zeigt. Die Zersetzung der Benzoësäure läßt sich in der folgenden Weise veranschaulichen :



Es scheint sich zuerst eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit der organischen Chlorverbindung zu bilden, welche sich fast sogleich in diese beiden Bestandtheile spaltet.

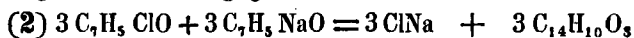
Durch eine Reihe von Betrachtungen, welche ich später mittheilen werde, wurde ich zu der Ansicht geführt, nicht das Phosphorsuperchlorid, sondern das Phosphoroxychlorid stehe zu der Phosphorsäure in derselben Beziehung, wie das Chlorbenzoyl zu der Benzoësäure; hiernach wäre das Phosphoroxychlorid das eigentliche *Chlorphosphoryl* und müßte es mit den Salzen der organischen Säuren eine Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft hervorbringen, deren Producte die den organischen Säuren entsprechenden Chlorverbindungen wären. Und dieß ist, wie die Erfahrung es darthut, in der That der Fall.

Das Phosphoroxychlorid wirkt mit großer Heftigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur auf eine große Zahl von Salzen ein, unter Bildung von phosphorsaurem Salz und einer flüchtigen Chlorverbindung; man erhält so mit benzoësaurem Natron Chlorbenzoyl, mit cuminsaurem Natron Chlorcumyl u. s. w.





Das Phosphoroxychlorid ist ein sehr schätzbares Hilfsmittel für die Darstellung der Chlorverbindungen wie auch für die der wasserfreien Säuren, welche den einbasischen Säuren entsprechen; je nachdem man es im Ueberschufs oder in geringerer Menge auf ein Salz einer organischen Säure einwirken läßt, bringt es die entsprechende Chlorverbindung oder die entsprechende wasserfreie Säure hervor. Wendet man das Oxychlorid in geringem Ueberschufs an, oder nimmt man nicht mehr als 3 Atome Salz auf 1 Atom Oxychlorid, so geht die Zersetzung nach der eben mitgetheilten Gleichung (1) vor sich; wendet man hingegen das Salz der organischen Säuren im Ueberschufs an, in dem Verhältnifs von 6 Atomen Salz auf 1 Atom Oxychlorid, so wirkt die bei der ersten Zersetzung hervorgebrachte Chlorverbindung auf eine andere Menge des Salzes der organischen Säure, und es entsteht alsdann eine wasserfreie Säure, folgender Gleichung gemäß :



Chlorbenzoyl. Benzoës.Natron. Chlornatrium. Wasserfreie Benzoësäure.

Das Phosphoroxychlorid scheint mir dazu bestimmt zu seyn, in den Händen des Chemikers ein sehr wichtiges Verwandlungsmittel abzugeben; ich kenne keines, dessen Wirkung zugleich eben so bestimmt als lebhaft und rasch sey; und wenn man erwägt, daß die von ihm durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft gebildeten Chlorverbindungen kräftig auf die Alkohole und die Basen einwirken, so daß ätherartige und amidartige Verbindungen entstehen, so begreift man, welcher großen Zahl von Anwendungen das Phosphoroxychlorid für die Zukunft fähig ist. Ich konnte mir mittelst des Phosphoroxychlorids gewisse flüchtige Chlorverbindungen verschaffen, welche man nach Cahours' Verfahren nicht rein erhalten kann; so habe ich unter andern die der Essigsäure und der Buttersäure entsprechenden Chlor-

verbindungen dargestellt. Ich zweifle nicht daran, dafs man mit demselben Einwirkungsmittel auch andere Chlorverbindungen, welche einbasischen Säuren entsprechen, hervorbringen könne; einige Versuche, die ich in dieser Richtung bereits gemeinschaftlich mit Chancel angestellt habe, ergaben die der Sulfobenzidsäure oder phenylschwefligen Säure, der äthylschwefligen Säure u. a. entsprechenden Chlorverbindungen.

Das Phosphorchlorid  $\text{PCl}_3$  bringt gleichfalls mit den benzoësauren, den essigsäuren, den cuminsäuren u. a. Alkalisalzen Zersetzung durch doppelte Wahlverwandschaft hervor; die Einwirkung, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft, wie die des Oxychlorids, vor sich geht, giebt organische Chlorverbindungen und einen Rückstand von phosphorigsaurem Salz. Aber abgesehen davon, dafs das Phosphorchlorid sich manchmal mit gewissen, auf diese Art gebildeten organischen Chlorverbindungen vereinigt, hat es noch den Nachtheil, einen Rückstand zu geben, welcher durch die Einwirkung der Wärme leicht verändert wird, so dafs die bei der Destillation übergehenden Flüssigkeiten gewöhnlich kleine Mengen phosphorhaltiger Substanzen enthalten. Ich gebe deshalb dem Oxychlorid für alle die Fälle den Vorzug, wo es nöthig ist, stärkere Hitze anzuwenden.

Leider ist es nicht leicht, sich gröfsere Quantitäten Phosphoroxychlorid nach dem Verfahren von Wurtz, durch directe Einwirkung des Wasserdampfs auf Phosphorsuperchlorid, zu verschaffen. Ich habe vergeblich versucht, an der Stelle des Wassers Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, anzuwenden, z. B. Alaun oder phosphorsaures Natron; die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf diese Salze ist eben so heftig, wie die auf Wasser, so dafs man immer viel Substanz verliert, welche zu Phosphorsäure wird, selbst dann, wenn man mit genau abgewogenen äquivalenten Gewichts-

mengen arbeitet. Ich habe endlich eine Darstellungsweise aufgefunden, welche die Beachtung der Chemiker verdient, sowohl wegen ihrer Einfachheit, als wegen der Reaction, auf welche sie sich gründet; sie besteht darin, das Phosphorsuperchlorid mit der Hälfte seines Gewichtes an *vollkommen getrockneter* Oxalsäure zu destilliren :



Man erhält auf diese Art als übergende Flüssigkeit nur Phosphoroxychlorid, während die andern Elemente sich als Chlorwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Kohlensäure entwickeln, ohne dafs ein Rückstand von Phosphorsäure bleibt, wenn die Oxalsäure vorher vollständig von ihrem Krystallisationswasser befreit wurde; es ist von Wichtigkeit, dafs dieser letzteren Bedingung genügt werde. Man kann, allerdings mit weniger Vortheil, an der Stelle der Oxalsäure jede andere *zweibasische Säure*, z. B. Weinsäure oder Bernsteinsäure, anwenden, aber in diesem Fall hat man einen Rückstand von wasserfreier Säure, wasserfreier Weinsäure oder Bernsteinsäure.

Es ist auch vorthailhaft, das Phosphoroxychlorid aufzusammeln, welches man in großer Menge bei der Darstellung des Chlorbenzoyls und der entsprechenden Chlorverbindungen aus organischen Säuren und Phosphorsuperchlorid nach Cahours' Verfahren erhält. Man braucht nur alles bei diesen Darstellungen gebildete Phosphoroxychlorid zusammen zu rectificiren und das zwischen 110° und 115° Uebergende gesondert aufzufangen; man kann selbst für die Darstellung der der Essigsäure entsprechenden Chlorverbindung sich der noch mit Chlorbenzoyl verunreinigten Portionen Phosphoroxychlorid bedienen, die bei einer höheren Temperatur übergehen.

Der einzige, und in der That sehr erhebliche Uebelstand, welchen das Arbeiten mit allen diesen Chlorverbindungen darbietet, ist der verderbliche Einflufs, welchen ihr Dampf

auf die Respirationsorgane ausübt; man kann nur schwierig sich bei allen Operationen davor schützen, und man setzt sich dem Dampf nicht aus, ohne dafs die Lunge darunter leidet. Meistens verspürt man die Wirkung erst einen bis zwei Tage nachher, und sie besteht in hartnäckiger Bronchitis, die manchmal von Blutspeien begleitet ist. Auch mußte ich, um meine Gesundheit zu schonen, diese Untersuchungen abkürzen, und mich vorerst nur auf die wichtigsten Glieder dieser neuen Reihe von Verbindungen beschränken, wobei ich mir übrigens vorbehalte, diese Resultate in einer zweiten Abhandlung zu vervollständigen.

*Chloracetyl*\*). — Das Chloracetyl läßt sich leicht darstellen, indem man in eine Tubulatretorte geschmolzenes essigsaures Kali bringt und Phosphoroxychlorid zutreten läßt; die Einwirkung ist sehr lebhaft und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung so beträchtlich, dafs man nicht noch zu erwärmen braucht. Man thut wohl daran, die Vorlage abzukühlen; zweckmäfsig läßt man auch das Phosphoroxychlorid nur tropfenweise zutreten, vermitteltst einer fein ausgezogenen Röhre, die durch den Kork in dem Tubulus der Retorte hindurchgeht. Eine oder zwei Rectificationen über frisches essigsaures Kali, welches mittelst einer oder zwei kleinen Kohlen schwach erwärmt wird, reichen hin, das Product von dem etwa beigemischtem Phosphoroxychlorid zu befreien; zuletzt rectificirt man das Product mit eingesenktem Thermometer und fängt das bei 55° Uebergehende besonders auf. Man darf die Rectificationen über essigsaures Kali nicht unnöthigerweise wiederholen, weil bei jeder Rectification ein Theil

---

\*) Wir wählen diese Bezeichnung mit der Erinnerung, dafs Gerhardt (diese Annalen LXXXIII, 115) unter Acetyl eine Verbindung versteht, die zur Essigsäure in derselben Beziehung steht, wie das Benzoyl zur Benzoësäure. D. R.

des Chloracetyls verloren geht, welcher zu wasserfreier Essigsäure wird. Man überzeugt sich leicht von der Abwesenheit des Phosphoroxchlorids in dem Chloracetyl, indem man dieses in Wasser löst, mit Ammoniak neutralisirt und schwefelsaure Magnesia zusetzt; ist das Chloracetyl rein, so tritt keine Trübung der Flüssigkeit durch phosphorsaure Magnesia-Ammoniak ein.

Wendet man Phosphorchlorid  $\text{PCl}_3$  zur Darstellung des Chloracetyls an, so scheidet sich aus dem Destillationsproduct nach 1 bis 2 Tagen eine gewisse Menge einer gelblich-weißen Substanz ab, welche an der Luft zerfließt und sich in Wasser mit Geräusch, wie das Phosphorchlorid, auflöst. Diese Substanz ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; sie verkohlt beim Erhitzen und stößt einen Phosphorgeruch aus. Sie scheint eine Verbindung von Phosphorchlorid mit Chloracetyl zu seyn. Man wendet deshalb besser das Phosphoroxchlorid zur Darstellung des Chloracetyls an. So dargestellt, wie es im Vorhergehenden angegeben wurde, ist das Chloracetyl eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche schwerer ist als das Wasser und an feuchter Luft schwach raucht. Sein erstickender Geruch erinnert zu gleicher Zeit an den der Essigsäure und den der Salzsäure; seine Dämpfe reizen lebhaft die Augen und die Lunge. Es kommt bei  $55^\circ$  ins Sieden. Das specifische Gewicht desselben im flüssigen Zustand ist 1,125 bei  $11^\circ$ .

Die Zusammensetzung des Chloracetyls wurde durch folgende Analysen festgestellt :

- |           |          |       |       |              |    |        |         |
|-----------|----------|-------|-------|--------------|----|--------|---------|
| I. 0,515  | Substanz | gaben | 0,579 | Kohlensäure  | u. | 0,1845 | Wasser. |
| 0,266     | "        | "     | 0,487 | Chlorsilber. |    |        |         |
| II. 0,302 | "        | "     | 0,338 | Kohlensäure  | u. | 0,107  | Wasser. |
| 0,201     | "        | "     | 0,367 | Chlorsilber. |    |        |         |

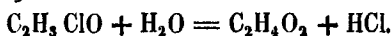
Auf 100 berechnet :

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	30,66	30,52	C <sub>2</sub>	24,0 30,57
Wasserstoff	3,97	3,93	H <sub>3</sub>	3,0 3,85
Chlor	45,30	45,17	Cl	35,5 45,22
Sauerstoff	20,07	20,38	O	16,0 20,36
	100,00	100,00		78,5 100,00.

Die vorstehende Formel wird durch die Bestimmung der Dampfdichte des Chloracetyls bestätigt :

	gefunden		berechnet
Lufttemperatur	11°		
Luftdruck	754 <sup>mm</sup>	2 Vol. Kohlenstoffdampf	1,658
Temper. d. Dampfs	180°	3 „ Wasserstoff	0,207
Uebergew. d. Ballons	0,256 Grm.	1 „ Chlor	2,470
Räumlichk. d. Ballons	270,5 CC.	1 „ Sauerstoff	1,105
Zurückgeblieb. Luft	10 CC.		<u>5,440</u>
Dampfdichte	2,87		<u>2</u> = 2,72.

Gießt man einige Tropfen Chloracetyl in Wasser, so sinken sie zuerst darin zu Boden, dann lösen sie sich auf, indem sie in der Flüssigkeit auf und nieder fahren, ähnlich wie Phosphoroxychlorid; es bildet sich hierbei nur Essigsäure und Salzsäure\*) :



Gießt man einige Tropfen Wasser zu Chloracetyl, so ist die Einwirkung in einem solchen Grade heftig, daß eine wahre Explosion eintritt.

Ammoniak und Anilin wirken auf das Chloracetyl mit großer Energie ein. Mit dem Anilin erhält man eine neue Verbindung, die ich weiter unten als *Acetanilid* beschreiben werde.

\*) Die von Malaguti dargestellte, als *Aldehyde perchloré* bezeichnete Verbindung  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}$  ist offenbar die der Trichloressigsäure entsprechende Chlorverbindung. Wasser zersetzt sie in der That zu Salzsäure und Trichloressigsäure.

Wird Chloracetyl mit metallischem Zink in einer verschlossenen Röhre gelinde erwärmt, so wird das Metall lebhaft angegriffen, und es bildet sich eine braune theerartige Substanz; auf Zusatz von Wasser zu diesem Product scheiden sich braune Flocken aus (die beim Erwärmen sich zu einer braunen pechartigen Masse vereinigen), und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein eigenthümlicher ätherartiger Geruch; die wässrige Flüssigkeit enthält Chlorzink.

Schwefelblei und Chloracetyl wirken lebhaft auf einander ein; eine farblose Flüssigkeit destillirt über, deren unangenehmer Geruch an den von Katzenurin erinnert. Diese Flüssigkeit löst sich in Wasser; die Lösung wird durch Quecksilberchlorid zuerst weifs, dann gelb gefällt. Dieser Niederschlag wird durch Aetzkali geschwärzt. Läßt man die Flüssigkeit, in welcher sich der Niederschlag bildete, kochen, so entwickelt sich Essigsäure. Der mit Wasser gewaschene und im Wasserbade getrocknete Niederschlag giebt bei dem Erhitzen ein weisses Sublimat von Quecksilberchlorür, eine gelbe Substanz, viel Essigsäure (wasserfreie?) und Schwefelquecksilber. Die übelriechende Flüssigkeit, welche aus Chloracetyl und Schwefelblei entsteht, ist vermuthlich *Schwefelacetyl*.

*Chlorbutyryl*. — Man bereitet es in derselben Weise wie das Chloracetyl; da es indess viel weniger flüchtig als das letztere ist, muß man die aufeinander einwirkenden Substanzen abwägen, um die Bildung einer zu beträchtlichen Menge von wasserfreier Buttersäure zu verhüten. Ich wende 2 Theile gut getrocknetes buttersaures Natron (3 Atome) auf etwa 1 Theil Phosphoroxychlorid an. Es ist vorthailhaft, das gepulverte Salz nach und nach in das Phosphoroxychlorid einzutragen; wollte man umgekehrt verfahren, und das flüssige Oxychlorid zu dem Salz fliefsen lassen, so könnte sogleich eine große Menge wasserfreier Buttersäure entstehen, da die Einwirkung schon in der Kälte lebhaft vor sich geht und

jeder Tropfen des Oxychlorids dann einen Ueberschufs von buttersaurem Salz vorfinden würde. Man unterwirft das Gemenge der Destillation, und rectificirt das flüssige Destillat über eine sehr kleine Menge buttersaures Salz, unter Beachtung, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, damit die bei dieser Rectification gebildete wasserfreie Buttersäure nicht auch überdestillire.

Das Chlorbutyryl ist eine farblose, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und an der Luft schwach raucht. Sein stechender Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und den der Salzsäure; es siedet ohne Zersetzung bei etwa 95°.

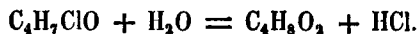
0,333 Substanz gaben 0,549 Kohlensäure und 0,201 Wasser.

0,201 Substanz gaben 0,269 Chlorsilber.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	44,96	C <sub>4</sub>	48,0	45,07
Wasserstoff	6,70	H <sub>7</sub>	7,0	6,57
Chlor	33,07	Cl	35,5	33,33
Sauerstoff	15,27	O	16,0	15,03
	100,00		106,5	100,00.

Das Wasser zersetzt das Chlorbutyryl augenblicklich zu Buttersäure und Salzsäure :



Die Einwirkung ist weniger heftig als die durch das Chloracetyl hervorgebrachte.

Das Chlorbutyryl wirkt sehr lebhaft auf das Anilin ein, unter Bildung von Salzsäure und einer neuen Verbindung, die ich weiter unten als *Butyranilid* beschreiben werde.



*Wasserfreie Säuren, welche einbasischen Säuren entsprechen.*

*Wasserfreie Benzoësäure.* — Diese Verbindung ist die erste einer einbasischen Säure entsprechende wasserfreie Säure, welche ich erhielt, indem ich auf dem experimentalen Wege das Problem über die Constitution dieser Klasse von Körpern zu lösen suchte.

Der Versuch, welcher zum Ausgangspunkt für meine Untersuchungen wurde, war folgender. Trocknet man benzoësaures Natron, mengt dieses Salz nach gleichen Aequivalenten (nahezu gleichen Gewichtstheilen) mit Chlorbenzoyl, und erwärmt das Gemenge auf einem Sandbad auf 130°, so entsteht eine klare Lösung, und bei einigen Graden über der angegebenen Temperatur sieht man Chlornatrium sich ausscheiden. Man läßt das Product erkalten und wäscht es mit kaltem Wasser und mit Lösung von kohlensaurem Natron; es bleibt so als unlöslicher Rückstand eine weißse Substanz, die nichts anderes ist, als ganz reine wasserfreie Benzoësäure; die Einwirkung geht mit vollkommener Schärfe vor sich. Man kann das Product krystallisirt erhalten, indem man es in einer kleinen Menge heißen Alkohols auflöst; bei dem Erkalten scheidet es sich als ein Oel ab, welches allmählig zu schönen, vollkommen farblosen schiefen Prismen erstarrt. Man muß sich indess davor hüten, zur Lösung der wasserfreien Benzoësäure mehr Alkohol anzuwenden, als nöthig ist, damit diese wasserfreie Säure beim Erkalten sich aus der Lösung ausscheide, denn eine längere Einwirkung des Alkohols auf die wasserfreie Benzoësäure verwandelt diese in Benzoëäther, so daß man bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkohol viel von der wasserfreien Benzoësäure verliert.

Ein ausgezeichnetes Mittel, die wasserfreie Benzoësäure rasch darzustellen, besteht darin, Chlorbenzoyl auf neutrales oxalsaures Kali einwirken zu lassen. Man trocknet dieses

Salz vollständig, um sein Krystallisationswasser auszutreiben, bringt es fein gepulvert in einen Kolben und setzt etwa ein gleiches Gewicht Chlorbenzoyl hinzu; man erwärmt dann den Kolben über der Weingeistlampe, indem man ihn beständig drehend bewegt, um alle Theile des Gemenges gleichförmig zu erhitzen. Die Einwirkung ist vollendet, sobald der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist. Man läßt erkalten, zertheilt die Masse in kaltem Wasser, entfernt das Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser (und, wenn nöthig, die etwa im Chlorbenzoyl enthalten gewesene gewöhnliche Benzoësäure durch ein wenig Ammoniak), und läßt aus Alkohol krystallisiren. Die Einwirkung, durch welche das oxalsaure Kali die wasserfreie Benzoësäure liefert, geht vor sich nach der Gleichung :



Die vortheilhafteste unter allen Bereitungsarten besteht ohne Zweifel in der Anwendung des Phosphoroxychlorids, denn dieses Reagens überhebt der vorläufigen Darstellung des Chlorbenzoyls, da diese letztere Verbindung stets in der ersten Phase der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf ein benzoësaures Salz entsteht (vergl. S. 64). Man bringt die Quantität Oxychlorid, die man anwenden will, in einen Kolben, und setzt nach und nach etwas mehr als das fünffache Gewicht von feingepulvertem benzoësaurem Natron hinzu, indem man den Kolben beständig umschwenkt, damit die sofort eintretende Reaction gleichmäfsig durch die ganze Masse hindurch vor sich gehe. Dann bringt man den Kolben in ein Luftbad oder Oelbad, welches auf 150° erhitzt ist. Die Einwirkung ist vollendet, wenn das Gemenge nicht mehr nach Chlorbenzoyl riecht. Man wäscht das Product mit kaltem Wasser, dem man etwas kohlenensaures Natron oder kaustisches Ammoniak zusetzt, um das Chlorbenzoyl wegzunehmen, wenn man etwa zuviel Phosphoroxychlorid angewendet hätte.

Will man große Mengen wasserfreier Benzoësäure darstellen, so reinigt man sie besser durch Destillation, als durch Umkrystallisiren aus Alkohol; doch braucht man zu ersterer eine sehr hohe Temperatur. Es geht ein farbloses Oel über, welches bei dem Erkalten zu sehr spitzen Rhomben oder nadelförmigen Prismen erstarrt, die einen sehr schwachen Geruch nach bitteren Mandeln besitzen, welcher vielleicht auf der Zersetzung einer Spur der Substanz beruht. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen Krystalle sind glänzender, und riechen gewöhnlich schwach nach Benzoëäther. Man kann, wie man dieses bei dem Wismuth und dem Schwefel thut, durch Schmelzen schöne Krystalle von wasserfreier Benzoësäure erhalten; eine sehr gelinde Wärme reicht hin, sie zu schmelzen, und läßt man dann langsam erkalten und gießt das noch Flüssige ab, so erhält man Gruppen vollkommen ausgebildeter Krystalle.

Folgende Analysen dienen zur Feststellung der Zusammensetzung der wasserfreien Benzoësäure :

- I. 0,370 Substanz gaben 1,005 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.
- II. 0,347 Substanz (von anderer Bereitung, mittelst oxalsauren Kalis) gaben 0,943 Kohlensäure und 0,140 Wasser.
- III. 0,343 Substanz von einer dritten Darstellung gaben 0,940 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.
- IV. 0,300 Substanz von einer vierten Darstellung gaben 0,816 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden				Berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
Kohlenstoff	74,05	74,11	74,41	74,18	C <sub>14</sub>	168	74,32
Wasserstoff	4,51	4,48	4,51	4,66	H <sub>10</sub>	10	4,42
Sauerstoff	21,44	21,41	21,08	21,26	O <sub>3</sub>	48	21,26
	100,00	100,00	100,00	100,00		226	100,00.

Die wasserfreie Benzoësäure bildet schiefe Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether ziemlich löslich sind. Ihre frisch bereitete Lösung reagirt neutral. Sie schmilzt schon bei 42°; die in Wasser geschmolzene Substanz bleibt nach dem Erkalten lange Zeit, selbst beim Schütteln, flüssig. Siedendes Wasser macht sie sauer reagirend; doch ist zur vollständigen Umwandlung dieser Substanz in gewöhnliche, s. g. gewässerte Benzoësäure längeres Kochen nothwendig. Die Umwandlung wird rascher durch die ätzenden Alkalien bewirkt.

Ammoniak scheint in der Kälte nicht darauf einzuwirken, aber beim Erhitzen der Flüssigkeit löst sich die wasserfreie Benzoësäure rasch auf; ist die Lösung concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Benzamid ab; doch bleibt auch viel benzoësaures Ammoniak in Lösung.

Das Anilin wirkt gleichfalls in der Kälte nicht ein, aber eine schwache Temperaturerhöhung reicht hin, Auflösung zu bewirken; es entwickelt sich Wasser und die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu prächtigen Blättern von Benzanilid. Man findet weiter unten die Analyse des so erhaltenen Benzanilids.

Die wasserfreie Benzoësäure destillirt ohne Zersetzung bei etwa 310°.

*Wasserfreie Zimmtsäure.* — Man erhält diese Verbindung leicht nach demselben Verfahren, welches zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure dient, mit Anwendung von gut getrocknetem zimmtsäurem Natron und Phosphoroxchlorid. Am Zweckmäßigsten nimmt man 6 Theile zimmtsäurem Natron auf 1 Theil Phosphoroxchlorid. Man wäscht das Product mit kaltem Wasser und mit Lösung von kohlen-säurem Natron, läßt es trocknen, und krystallisirt es aus siedendem Alkohol.

Ich habe die wasserfreie Zimmtsäure auch erhalten, indem ich Chlorcinnamyl auf neutrales oxalsaures Kali einwirken liefs.

Die wasserfreie Zimmtsäure scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Form eines weissen krystallinischen Pulvers aus, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol; die letztere Flüssigkeit löst sie bei dem Sieden etwas reichlicher, jedoch immer noch in ziemlich geringer Menge. Sie schmilzt bei  $127^{\circ}$ ; durch siedendes Wasser wird sie sauer reagirend.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Resultaten.

I. 0,256 Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

II. 0,202 Substanz von einer anderen Bereitung (mittelst oxalsauren Kalis) gaben 0,574 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet :

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	77,44	77,42	C <sub>18</sub>	216	77,69
Wasserstoff	5,11	5,05	H <sub>14</sub>	14	5,03
Sauerstoff	17,45	17,53	O <sub>3</sub>	48	17,28
	100,00	100,00		278	100,00.

*Wasserfreie Cuminsäure.* — Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach demselben Verfahren, wie die der Benzoësäure-Cuminsäure (vergl. weiter unten), mit Anwendung gleicher Theile getrockneten cuminsauren Natrons und Chlorcumyls. Dieses erhält man leicht aus Cuminsäure mittelst Phosphorchlorid, nach Cahours' Verfahren.

Das Product der Einwirkung von Chlorcumyl auf cuminsaures Natron ist eine syrupartige Masse, aus welcher man die wasserfreie Cuminsäure mittelst Aether auszieht, indem man ganz so wie bei der Darstellung der Benzoësäure-Cuminsäure verfährt. Doch entzieht heisses Wasser nicht immer alles Chlor-

natrium, und die ätherische Lösung ist gewöhnlich milchig und klärt sich nicht vollständig; auch scheidet sich beim Verdunsten derselben eine gewisse Menge Chlornatrium ab, von welcher man die wasserfreie Cuminsäure dadurch reinigt, dafs man den Verdunstungsrückstand nochmals mit Aether behandelt, filtrirt, und von neuem abdampft.

Nach dem Verjagen des Aethers bleibt die wasserfreie Cuminsäure als ein dickes, farbloses oder schwach gefärbtes Oel zurück; sie ist geschmacklos, riecht sehr schwach, an den Geruch der Aether der fetten Säuren erinnernd, und stimmt in ihrem Aussehen ganz mit der Benzoësäure-Cuminsäure überein; sie unterscheidet sich indefs von der letzteren dadurch, dafs sie mit der Zeit theilweise fest wird. Das Oel erfüllt sich nach und nach mit kleinen glänzenden Rhomben, welche denen ähnlich sehen, die man bei der Krystallisation der wasserfreien Benzoësäure wahrnimmt, und welche ihm schon nach 24 Stunden die Consistenz von fest gewordenem Olivenöl geben.

Man kann die wasserfreie Cuminsäure auch aus cuminsaurem Natron und Phosphoroxychlorid erhalten.

- I. 0,394 frisch bereitete ölige Substanz gaben 1,119 Kohlensäure und 0,254 Wasser.
- II. 0,317 desselben Products, welches zu einer butterartigen Masse geworden war, gaben 0,899 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

Aus diesen Analysen folgt die Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	77,43	77,35	C <sub>20</sub>	240	77,42
Wasserstoff	7,15	7,17	H <sub>22</sub>	22	7,10
Sauerstoff	15,42	15,58	O <sub>3</sub>	48	15,48
	100,00	100,00		310	100,00.

An feuchter Luft erfüllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen von s. g. gewässerter (gewöhnlicher) Cuminsäure und wird sie zuletzt gänzlich in letztere umgewandelt.

Zertheilt man die ölige wasserfreie Cuminsäure in Ammoniak, so wird sie nach und nach fest und gänzlich in Cuminamid umgewandelt. Man findet weiter unten die analytischen Resultate, welche die Identität dieses Products mit dem von Field erhaltenen Cuminamid darthun.

*Wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure.* — Man bereitet diese Verbindung, indem man in einem Kolben getrocknetes cuminsaures Natron (20 Theile) mit Chlorbenzoyl (15 Theilen) erhitzt. Im Augenblick der Berührung beider Substanzen tritt eine beträchtliche Wärmeentwicklung ein, so daß die ganze Masse flüssig wird; es scheint also zuerst einfach eine Verbindung zwischen den beiden Substanzen vor sich zu gehen. Man erhitzt alsdann bis zum Verschwinden des Geruchs nach Chlorbenzoyl, und läßt erkalten. Das Product besteht in einer syrupartigen, dicken, kaum gefärbten und geruchlosen Masse. Man setzt Wasser zu und erwärmt gelinde, um das Chlornatrium aufzulösen; die Benzoësäure-Cuminsäure bleibt dann am Boden des Kolbens in Form eines dicken Oels, welches man mit Lösung von kohlen-saurem Natron und mit Wasser wascht. Nach dem Abgießen der wässerigen Flüssigkeit schüttelt man das Oel mit alkoholfreiem Aether, gießt die ätherische Schichte ab und läßt sie in einer Schale bei gelinder Wärme stehen, um den Aether und die Feuchtigkeit zu verjagen.

So dargestellt ist die Benzoësäure-Cuminsäure eine dickflüssige, einem fetten Oel ähnliche, kaum gefärbte und geruchlose Flüssigkeit. Sie läßt sich nicht unzersetzt destilliren; sie giebt dabei eine saure butterartige Masse, die sich in dem Hals der Retorte verdichtet. Doch scheint sie bei dem

Erhitzen in einem offenen Gefäß sich unzersetzt zu verflüchtigen; die von ihr dann gebildeten Dämpfe sind stark beifsend. Sie ist schwerer als Wasser, und sinkt in dieser Flüssigkeit zu Boden, ohne sich damit zu mischen. Ihr spec. Gewicht ist 1,115 bei 23°. Im feuchten Zustande aufbewahrt wird sie mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird sie zu einem Gemenge von benzoësaurem und cuminsaurem Salz.

0,3935 Benzoësäure - Cuminsäure gaben 1,095 Kohlensäure und 0,219 Wasser.

Hieraus folgt die Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}O_3$ , welche Formel 1 Atom Cuminsäure  $C_{10}H_{12}O_2$  + 1 Atom Benzoësäure  $C_7H_6O_2$  — 1 Atom Wasser  $H_2O$  ausdrückt.

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	75,89	$C_{17}$	204	76,12
Wasserstoff	6,18	$H_{16}$	16	5,97
Sauerstoff	17,93	$O_3$	48	17,91
	100,00		268	100,00.

Zertheilt man Benzoësäure-Cuminsäure in Ammoniak, so giebt sie, wie die wasserfreie Cuminsäure, Cuminamid, aber zugleich erhält man Benzamid oder benzoësaures Ammoniak, welches man leicht von dem Cuminamid mittelst siedender Ammoniakflüssigkeit trennt, in der das Cuminamid nur in sehr geringer Menge löslich ist.

*Wasserfreie Benzoësäure - Zimmtsäure.* — Diese Verbindung wird wie die Benzoësäure-Cuminsäure dargestellt; man wendet dazu 7 Theile Chlorbenzoyl und 10 Theile getrocknetes zimmtsäures Natron an. Sie ist ein fettes Oel, der Benzoësäure-Cuminsäure ähnlich, von 1,184 spec. Gewicht bei 23°. Sie wird gleichfalls im feuchten Zustande mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird sie zu einem Gemenge von zimmtsäurem und benzoësaurem Salz.

0,317 Substanz gaben 0,884 Kohlensäure und 0,136 Wasser.



Diese Zahlen führen zu der Formel  $C_{16}H_{12}O_3$ , welche 1 Atom Zimmtsäure  $C_9H_8O_2$  + 1 Atom Benzoësäure  $C_7H_6O_2$  — 1 Atom Wasser  $H_2O$  ausdrückt.

	Gefunden		Berechnet	
Kohlenstoff	76,04	$C_{16}$	192	76,19
Wasserstoff	4,73	$H_{12}$	12	4,78
Sauerstoff	19,23	$O_3$	48	19,03
	100,00		252	100,00.

Bei der Destillation der Zimmtsäure - Benzoësäure zersetzt sie sich gänzlich. Es geht ein gelbes, wie Cinnamon riechendes Oel über, und gleichzeitig eine saure, in kohlen saurem Natron lösliche Substanz. Aus dem gelben Oel scheiden sich mit der Zeit Krystalle von wasserfreier Benzoësäure aus (die Analyse IV wurde mit einem auf diese Art erhaltenen Product angestellt).

*Wasserfreie Benzoësäure-Essigsäure.* — Man erhält diese Verbindung leicht, indem man Chloracetyl mit getrocknetem benzoësaurem Natron zusammenbringt; die Einwirkung ist sehr lebhaft und geht vor sich, ohne dafs Erwärmung nöthig wäre. Das syrupartige, mit Wasser und mit Lösung von kohlen saurem Natron gewaschene Product giebt ein neutrales Oel, welches schwerer ist als Wasser und angenehm nach spanischem Weine riecht. Dieses Oel läfst sich von Wasser und anderen Verunreinigungen leicht in der Art befreien, dafs man es mit alkoholfreiem Aether schüttelt, und aus der Lösung den Aether durch gelinde Erwärmung verjagt.

I. 0,3275 Substanz gaben 0,800 Kohlensäure und 0,150 Wasser.

II. 0,295 Substanz gaben 0,713 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Diese Resultate führen zu der Formel  $C_9H_8O_3$ , welche 1 Atom Essigsäure  $C_2H_4O_2$  + 1 Atom Benzoësäure  $C_7H_6O_2$  — 1 Atom Wasser  $H_2O$  ausdrückt.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	66,00	65,89	C <sub>9</sub>	108 65,85
Wasserstoff	5,08	4,89	H <sub>8</sub>	8 4,87
Sauerstoff	28,92	29,32	O <sub>3</sub>	48 29,28
	100,00	100,00		164 100,00.

Durch die Einwirkung von siedendem Wasser wird die Benzoësäure-Essigsäure sauer reagirend, doch geht die Zersetzung nur langsam vor sich; aber die caustischen und selbst die kohlen-sauren Alkalien verwandeln die Benzoësäure-Essigsäure rasch in benzoësaures und essigsäures Salz.

Unterwirft man die Benzoësäure-Essigsäure der Destillation, so beginnt sie bei 150° zu sieden, aber das Thermometer steigt fortwährend rasch. Wasserfreie Essigsäure geht über, während der Rückstand sich schwach bräunt. Unterbricht man die Destillation bei 280° und läßt man den Rückstand erkalten, so wird er zu einer Masse von Krystallen von wasserfreier Benzoësäure :



Diese Reaction erklärt die Bildung der wasserfreien Essigsäure mittelst essigsäuren Kalis und Chlorbenzoyls, welche Bildungsweise im Verlauf dieser Abhandlung ausführlicher besprochen werden wird.

*Wasserfreie Cuminsäure-Essigsäure.* — Diese Verbindung erhält man in derselben Weise wie die vorhergehende, bei Anwendung von cuminsaurem Natron und Chloracetyl.

Sie ist ein neutrales Oel, schwerer als Wasser, angenehm nach spanischem Wein riechend, und ihre Eigenschaften sind überhaupt nahezu dieselben wie die der Benzoësäure-Essigsäure. Durch Alkalien wird sie zu cuminsaurem und essigsäurem Salz.

0,465 Substanz gaben 1,196 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Hiernach ist die Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	70,14	C <sub>12</sub>	144 69,90
Wasserstoff	6,93	H <sub>14</sub>	14 6,80
Sauerstoff	22,93	O <sub>3</sub>	48 23,30
	100,00		206 100,00.

Im feuchten Zustand wird die Cuminsäure-Essigsäure schnell sauer, und es bilden sich dann schöne Blättchen von s. g. gewässerter (gewöhnlicher) Cuminsäure, während das Oel zugleich den Geruch nach Essigsäure entwickelt.

0,206 dieser Blättchen gaben 0,551 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

Diese Resultate entsprechen der Zusammensetzung der Cuminsäure \*) :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	72,91	73,41
Wasserstoff	7,38	7,34
Sauerstoff	19,71	19,25
	100,00	100,00.

Die Cuminsäure-Essigsäure zersetzt sich bei der Destillation wie die Benzoësäure-Essigsäure.

*Wasserfreie Zimmtsäure-Essigsäure.* — Chloracetyl wirkt lebhaft auf zimmtsäures Natron ein, und das Gemenge erhitzt sich beträchtlich; das Product riecht stark nach wasserfreier Essigsäure, und es scheint, dafs die durch die Einwirkung entwickelte Wärme die Spaltung eines Theils der so sich

\*) Die Blättchen waren nur zwischen Fließpapier ausgepresst worden; auch enthielten sie noch eine Spur ölartiger Substanz (Cuminsäure-Essigsäure), was sich auch durch Auflösen derselben in kohlen-sau-rem Natron in der Kälte nachweisen liefs. Daher der geringe Ver-lust an Kohlenstoff.

bildenden Zimmtsäure-Essigsäure bewirkt. Diese ist übrigens eine Verbindung von sehr geringer Beständigkeit, denn bei dem Waschen des Products der Einwirkung mit kohlensaurem Natron entwickelt sich stets Kohlensäure, und Aether entzieht der teigigen Masse nur ein mit Zimmtsäure gemischtes Oel. Dieses Oel gleicht ganz und gar der Benzoësäure-Essigsäure, ist gleichfalls schwerer als Wasser und besitzt fast ganz denselben Geruch; aber es war mir nicht möglich, es in hinlänglicher Reinheit für die Analyse zu erhalten.

(Die Fortsetzung dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

---

## Ueber das gegenseitige Verhalten der beiden Blutlaugensalze und des Nitrats und der einfachen Verbrennungsproducte des Silbers;

von Prof. *O. B. Kühn.*

---

1. Die Niederschläge, welche gemeines Blutlaugensalz in den verschiedenen Metallsolutionen hervorbringt, werden sehr häufig für Verbindungen, die mit dem Blutlaugensalze gleiche Formeln hätten, angesehen. Diese Ansicht erleidet jedoch an einigen Stellen bedeutende Ausnahmen. Ich werde jetzt zunächst eine dergleichen besprechen, nämlich das Product, welches durch Monocyan-Eisen-Kalium in einer Auflösung von Silbernitrat entsteht.

2. Bei überschüssigem salpetersaurem Silber giebt das Cyan-Eisen-Kalium einen völlig weissen Niederschlag, der aber beim Auswaschen, besonders mit heissem Wasser, schmutzig wird, und nach dem Trocknen blau erscheint; dabei wird Cyan oder Cyanwasserstoff frei.