

Zusammensetzung ableiten und in diesen Abänderungen ein Causalmoment der Cholera-Epidemie erblicken, so gäbe es nur dann einen scheinbaren Grund hierzu, wenn die eudiometrischen und epidemischen Schwankungen einander proportional gewesen wären; allein dieses hat in Moskau eben so wenig, als in Wien, stattgefunden \*).

Mögen wir es nun auch dahinstellen, welcher Ursache die von Baumgartner zur Zeit der Cholera in Wien beobachtete und die Grenzen der Beobachtungsfehler bedeutend überschreitenden Differenzen in dem Sauerstoffgehalt der Luft zuzuschreiben seyen; so viel, wiederhole ich, ist aus dem Obigen einleuchtend, dafs man nicht anstehen kann, die während der Cholera-Epidemie von 1847 ermittelte Zusammensetzung der Moskauer Luft für normal zu erklären.

---

## Notizen über Hippursäure und ihre Oxydations- producte durch Bleisuperoxyd;

von Dr. *H. Schwarz*.

---

Vor einiger Zeit bot sich mir die Gelegenheit dar, mir eine gröfsere Menge von Hippursäure zu bereiten. Ich benutzte sie, um die Oxydationsproducte derselben durch Bleisuperoxyd einem wiederholten Studium zu unterwerfen.

Im Laufe der Untersuchung wurde ich auf einige Nebenerscheinungen geführt. Das Resultat dieser Arbeiten liegt vor.

---

\*) De cholerae epidemiae nonnull. caus. atmosph. p. 158—163. — Bulletin de la Société Impér. des Naturalistes de Moscou, tome XXIII, no. III, année 1850.

### 1. *Amorphe Modification der Hippursäure.*

Die Hippursäure zeichnet sich sowohl für sich, als auch in ihren Salzen durch eine große Neigung zur Krystallisation aus. Um so merkwürdiger erschien die Beobachtung Liebig's (diese Annalen Bd. LXV, S. 351), daß die Hippursäure sich aus Alkohol nach monatelangem Stehen in krümlichen, blumenkohlartigen Massen absetzt.

Bei der Darstellung des Hippursäureäthers erhielt ich zufällig dergleichen amorphe Hippursäure in ziemlich reinem Zustande und unterwarf sie daher der Analyse. Ich hatte sehr reine, schön krystallisirte Hippursäure in kochendem, absolutem Alkohol aufgelöst und alsdann Salzsäuregas bis zur Sättigung hineingeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser fiel der Hippursäureäther ölartig zu Boden. Er wurde durch Umkrystallisation aus sehr verdünntem, kochendem Alkohol gereinigt. Aus der Mutterlauge setzten sich die blumenkohlartigen Massen der fraglichen Hippursäure ab. Diese zeigte unter dem Mikroskop ein völlig amorphes Ansehen. Nur sehr wenige kurze Krystalle erschienen beigemengt. Sie löst sich ziemlich leicht, ohne vorher zu schmelzen, in kochendem Wasser auf und scheidet sich aus demselben beim Erkalten wieder unverändert ab. Ihre wässrige Lösung reagirt deutlich sauer. In Ammoniak ist sie, besonders beim Erwärmen, sehr leicht löslich; durch Salzsäure wird aus der Lösung krystallisirte Hippursäure gefällt. Auch giebt die Ammoniaklösung, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und zum Kochen erhitzt, sehr deutlich das so schön krystallisirte Silbersalz der Hippursäure. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert auch bei 100° C. kein Wasser. Die Resultate der Analysen, welche mit geschmolzenem Kupferoxyd und vorgelegter Kupferblechspirale ausgeführt und durch Darüberleiten von reinem Sauerstoffgas beendet wurden, waren nun folgende:

- I. 0,4335 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,9580 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,26127 Grm. C und 0,2050 Grm. HO = 0,02277 Grm. H.
- II. 0,2738 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1305 Grm. HO = 0,01450 H; die CO<sub>2</sub> ging verloren.
- III. 0,3755 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,4745 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,02982 Grm. N.  
0,2070 „ Pt = 0,02941 „ N.

Die Substanz wurde nun nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

- IV. 0,3320 Grm. Subst., bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7360 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,20072 Grm. C und 0,1645 Grm. HO = 0,018277 Grm. H.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>18</sub>	108	60,33	60,27	"	"	60,45
H <sub>9</sub>	9	5,02	5,25	5,29	"	5,50
N	14	7,82	"	"	7,88	"
O <sub>6</sub>	48	26,83	"	"	"	"
	179	100,00.				

Also lag amorphe Hippursäure (C<sub>18</sub> H<sub>9</sub> NO<sub>6</sub>) vor.

## 2. Doppelsalz von hippursaurem und benzoësaurem Baryt.

Zufällig wurde ein Gemenge von Hippursäure und Benzoë-säure erhalten. Um nun die Hippursäure nicht gänzlich verloren gehen zu lassen, versuchte ich durch die Barytsalze beide Säuren von einander zu trennen. Nach einer Angabe in Löwig's Handbuch der organischen Chemie sollte nämlich der in Nadeln krystallisirende, benzoësaure Baryt in Wasser schwer löslich seyn, während ich wufste, dafs der hippursaure Baryt ein sehr leichtlösliches Salz darstellt. Das Gemenge beider Säuren wurde daher mit Barytwasser gesättigt, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, aufgeköcht, filtrirt und eingedampft. Jedoch erst

bei starker Concentration setzten sich daraus silberglänzende, leichte Blättchen ab, die sich durch die Analyse als benzoësaurer Baryt zu erkennen gaben. Das Salz verlor nämlich beim Trocknen bei 100° C. 8,30 resp. 8,28 pC. Wasser. Das trockne Salz gab 44,23 pC. C, 2,87 pC. H und 40,76 pC. BaO. Die Formel :  $C_{14} H_5 O_3 + BaO$  verlangt 44,31 pC. C, 2,63 pC. H und 40,41 pC. BaO; 2 Aeq. Wasser entsprechen 8,67 pC.

Später krystallisirte auch hippursaurer Baryt in wachsglänzenden, rhombischen Tafelchen heraus, deren Analyse 30,89 pC. BaO ergab. Die Berechnung verlangt für  $Hi + BaO$  31,06 pC. BaO.

Endlich setzten sich aus der, bis fast zur Syrupconsistenz eingedampften, Mutterlauge eigenthümliche, matte Warzen ab, welche aus concentrischen Dendriden zusammengesetzt erschienen.

Diese gaben, mit Salzsäure zersetzt, ein Gemenge von Benzoësäure und Hippursäure.

Durch sorgfältiges Auslesen der beigemengten Krystalle von hippursauerm Baryt und mehrmaliges Umkrystallisiren erhielt man die Verbindung endlich rein. Es wurde auch absichtlich ein Gemenge von 1 Aeq. Benzoësäure und 1 Aeq. Hippursäure bereitet, dieses in Wasser gelöst und mit Barytwasser gesättigt. Die klare Lösung setzte beim Eindampfen zuerst wieder benzoësauren, dann hippursaueren Baryt ab, lieferte aber zuletzt eine ziemlich große Menge des erwähnten Doppelsalzes.

Die Analyse gab folgende Resultate :

A. Wasserbestimmung.

- I. 0,2472 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C. 0,0187 Grm. HO.
- II. 0,1613 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C. 0,012 Grm. HO.

B. Barytbestimmung.

- III. 0,0760 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0405 Grm. BaO +  $SO_3 = 0,02658 BaO$ .

IV. 0,1443 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben  
0,0780 Grm. BaO + SO<sub>3</sub> = 0,051143 Grm. BaO.

V. 0,2261 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben  
0,1180 Grm. BaO + SO<sub>3</sub> = 0,077445 Grm. BaO.

C. Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd.

VI. 0,5365 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben  
0,8580 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,2340 Grm. C und 0,1715 Grm. HO  
= 0,01905 Grm. H.

VII. 0,3685 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben  
0,5685 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,159954 Grm. C und 0,1207 Grm.  
HO = 0,13411 Grm. H.

D. Stickstoffbestimmung.

VIII. 0,2180 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben  
0,1255 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am, oder 0,0555 Grm. Pt  
= 0,00788 Grm. N.

				berechnet				
	2 BaO			153,2	34,42			
	C <sub>32</sub>			192	43,13			
	H <sub>14</sub>			14	3,14			
	N			14	3,14			
	O <sub>9</sub>			72	16,17			
	4 aq.			36	7,48.			
				gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
BaO	"	"	34,18	34,29	34,25	"	"	"
C	"	"	"	"	"	43,43	43,41	"
H	"	"	"	"	"	3,55	3,64	"
N	"	"	"	"	"	"	"	3,61
HO	7,56	7,43.						

Die Analysen I., III. und VI. sind mit einem Salz angestellt, das mit dem zufälligen Gemisch von Benzoesäure und Hippursäure dargestellt war, die übrigen mit einem Salze, das aus einem absichtlichen Gemische beider Säuren erhalten wurde.

Die Formel ist also :  $\text{Bz O}_3 + \overline{\text{Hi}} + 2 \text{ BaO} + \text{HO} + 4 \text{ aq.}$

Ein analoges Silbersalz darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Als die nach Aequivalenten gemengten Säuren mit Ammoniak neutralisirt, mit einer ungenügenden Menge salpetersauren Silberoxyds versetzt und der entstandene Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, bildeten sich blättrige Krystalle, welche beim Glühen 46,97 pC. Silber hinterliessen. Das benzoësaure Silberoxyd enthält 47,15 pC. Ag. Es hat sich also nur reines, benzoësaures Silberoxyd ausgeschieden.

### 3. Ueber die Oxydationsproducte der Hippursäure durch Bleisuperoxyd.

#### A. Benzamid : $\text{C}_{14} \text{ H}_7 \text{ NO}_2$ .

Dieser interessante Körper wurde von Liebig entdeckt und auf einem sehr weitläufigen Wege aus dem Bittermandelöl dargestellt. Mir selbst ist es nicht gelungen, aus einer Unze rohen Bittermandelöls irgend eine wesentliche Menge reines Benzamid zu erzeugen, da die Quellen der Verluste zu bedeutend sind. Bekanntlich hat Fehling das Verdienst, zuerst die Bildung des Benzamids aus der Hippursäure entdeckt zu haben. Er nahm an, daß die Hippursäure aus Benzamid und Fumarsäure bestehe.



Seit der Entdeckung von Dessaignes aber, daß nämlich die Hippursäure durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll zerfalle, war diese Erklärung nicht länger statthaft. Das Benzamid mußte aus der präexistirenden Benzoësäure und dem durch Oxydation des Glycocolls ausgeschiedenen Ammoniak entstehen, freilich unter Ausscheidung eines Atoms Wasser in einer wässerigen Auflösung, während man bis jetzt noch kein Mittel kennt, um aus Benzoësäure,

selbst unter Beihülfe von absolutem Alkohol, durch trocknes Ammoniak Benzamid zu erzeugen. Auch meine Versuche, nach dieser Richtung hin, scheiterten. Selbst als ich Benzoëäther in absolutem Alkohol löste, trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung hineinleitete und diese Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 100° C. \*) im Wasserbade erhitze, erhielt ich keine Spur von Benzamid. Dumas \*\*) Malaguti und Leblanc haben indessen aus Benzoëäther durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak über 100° Benzamid erhalten.

Hierdurch wurde ich veranlaßt, die Bildung des Benzamids aus der Hippursäure näher zu studiren.

Es wurde nach Fehling's Vorschrift Hippursäure mit Bleisuperoxyd zusammengerieben, mit Wasser übergossen und in einer weiten Schale oder großem Kolben zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich viel Kohlensäure. Die Hippursäure löste sich allmählig auf, und es bildete sich, ganz wie Fehling angegeben, viel hippursaures Bleioxyd, das sich bei der geringsten Abkühlung, so besonders an der Oberfläche, in Krystallen ausschied und dadurch ein sehr lästiges Aufsteigen der Masse bewirkte. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde das Bleisalz sogleich zersetzt, das Uebersteigen liefs nach und es fiel schwefelsaures Bleioxyd zu Boden, das dem unzersetzten Bleihyperoxyd sich beimengend, ihm eine heller chocoladenbraune Färbung ertheilte.

So wurde mit Aufkochen, sorgfältigem Zusatz von Schwefelsäure etc. fortgefahren, bis selbst ein Ueberschuß von Bleisuperoxyd keine weitere Zersetzung zu bewirken schien. Ein

---

\*) Zu einer höheren Temperatur wagte ich nicht zu erwärmen, da man den Druck, den das sich entwickelnde Ammoniak hervorbringen mußte, nicht berechnen konnte. Für absoluten Alkohol, der bei 79° C. kocht, ist 100° C. schon eine hohe Temperatur.

\*\*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 335.

Mal wurde eine kleine Menge Hippursäure in der Art behandelt, daß man nach jedesmaligem längerem Kochen die klare Flüssigkeit abgofs, das Bleioxyd erst durch wenig verdünnte Schwefelsäure, dann den Rest durch Schwefelwasserstoffgas entfernte und das Filtrat hiervon auf's Neue mit frischem Bleisuperoxyd behandelte. Man erhielt hierbei im Wesentlichen kein anderes Resultat, als bei den übrigen Darstellungen. War die Operation beendet, so wurde die Flüssigkeit noch heifs vom rückständigen Bleisuperoxyd und Bleisulphat abfiltrirt. Das heisse wässerige Filtrat setzte beim Erkalten meist noch etwas Hippursäure ab und lieferte nun beim Verdampfen eine krünlliche, weisse Masse. Nur beim langsameren Verdampfen konnten gleich anfangs undeutliche Krystalle erhalten werden.

Beim Wiederauflösen der Masse in wenig kochendem Wasser blieb eine kleine Menge eines weissen, glänzenden, in Wasser fast unlöslichen Körpers zurück (s. u.). Beim Erkalten, so wie beim weiteren Eindampfen, krystallisirten weisse, undeutliche Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als gekrümmte Nadeln zu erkennen gaben. Von dieser Krystallisationsform des Benzamids war in den früheren Arbeiten über dasselbe nichts erwähnt, und da auch einige Analysen, angestellt mit einer Substanz, die wahrscheinlich mit Hippursäure gemengt war, nicht die Zahlen des Benzamids ergaben, so glaubte ich es anfangs mit einem andern neuen Körper zu thun zu haben. Durch öftere Umkrystallisationen jedoch erhielt ich nicht allein stimmende Analysen, sondern auch Krystalle, welche der Form des Benzamids entsprachen.

Besonders schön und rein krystallisirte das Benzamid jedoch aus einer schwach ammoniakalischen Lösung. Ebenso aus einer sehr verdünnten Kalilauge. Ist die Lösung genügend concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer festen Masse, aus seidenartigen, weissen glänzenden Nadeln bestehend, die selbst bei starker (580facher) Vergrößerung keine Dimensionen in der



Breite zeigen. Sie verwandeln sich aber bald, ganz wie Fehling angiebt, in grofse, glänzende Krystalle, die man schon mit dem blofsen Auge als quadratische Tafeln erkennen kann. Bringt man einen Tropfen einer concentrirten Benzamidlösung unter das Mikroskop, so sieht man zuerst sehr rasch die feinen Nadeln anschiefsen. Sehr bald aber bemerkt man, dafs sich unter ihnen, indem sie aufgelöst werden, die grofsen quadratischen Tafeln bilden, die aus kleineren zusammengehäuft erscheinen.

Bei der Umkrystallisation aus Wasser erhält man die feinen Nadeln nie, wohl aber die quadratischen Tafeln. Ich hatte anfangs die Anwendung des Ammoniaks vermieden, ebenso die Gegenwart von freier Säure, weil vom Benzamid angegeben war, dafs es sich auf das Leichteste mit Säuren und Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak verwandle. Indessen belehrten mich weitere Versuche bald, dafs kleinere Mengen von Säuren und Alkalien gar nicht, oder doch sehr langsam zersetzend auf das Benzamid einwirken. Nur durch sehr concentrirte Kalilauge, oder sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es völlig zersetzt (s. u. die Analysen).

Das Benzamid schmilzt beim Erhitzen, und zwar ungefähr \*) bei 100° C.; es erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkte fängt es an zu verdampfen und destillirt ziemlich unverändert über; der Rückstand bräunt sich aber etwas und seine Analyse ergiebt keine richtigen Resultate. Es wurde daher immer nur bei 70—80° getrocknet, und da es in diesem Zustande zu voluminös war, um im Schiffchen abgewogen zu werden, im Mörser mit etwas erwärmtem Kupferoxyd gemischt und so in die Röhre eingefüllt; der Rest der Röhre wurde jedoch mit geschmolzenem

---

\*) Das reine Benzamid schmilzt bei 115° C.

Kupferoxyd gefüllt. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Benzamid verliert bei 70—90° kein Wasser.

Die Resultate der Analysen waren nun folgende :

a. *Aus Wasser, ohne Ammoniakzusatz krystallisirt.*

I. Gekrümmte Nadeln. 0,238 Grm. Substanz, bei 80° C. getrocknet, gaben 0,6070 Grm. CO<sub>2</sub> — 0,16554 Grm. C.

0,1360 „ HO — 0,01511 „ H.

II. Dieselbe Substanz. 0,3245 Grm., bei 70° getrocknet, gaben 0,5825 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,03661 Grm. N.

0,2580 „ Pt = 0,03664 „ N.

III. Grofse, breite Krystalle, durch Umkrystallisation aus Wasser gewonnen; 0,3410 Grm. Substanz, bei 80° C. getrocknet, gaben 0,8690 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,2370 Grm. C.

0,1820 „ HO = 0,0202 „ H.

IV. Dieselbe Substanz. 0,3050 Grm. Substanz, bei 70° getrocknet, gaben 0,7710 Grm. CO<sub>2</sub> — 0,21027 Grm. C.

0,1610 „ HO — 0,01788 „ H.

V. Dieselbe Substanz. 0,2520 Grm., bei 70° C. getrocknet, gaben 0,4510 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,928344 Grm. N.

0,1990 „ Pt = 0,028270 „ N.

b. *Aus Ammoniak umkrystallisirt.*

VI. Grofse, breite Krystalle, bei 70° C. getrocknet. 0,3225 Grm. Substanz gaben 0,8210 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,22391 Grm. C.

0,1775 „ HO = 0,02564 „ H.

VII. 0,2315 Grm. derselben Substanz gaben

0,4106 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,025709 Grm. N.

0,1805 „ Pt 0,025644 „ N.

VIII. Aehnliche Krystalle, aus der Mutterlauge der vorigen angeschossen. 0,1457 Grm. Substanz, bei 70° getrocknet, gaben 0,3688 Grm. CO<sub>2</sub> = 0,100582 Grm. C. Die Wasserbestimmung ging verloren.

	berechnet	
C <sub>14</sub>	84	69,42
H <sub>7</sub>	7	5,78
N	14	11,56
O <sub>2</sub>	16	13,24
	121	100,00.

	gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	69,55	"	69,50	68,44	"	69,42		69,04
H	6,34	"	5,92	5,86	"	6,11	"	"
N	"	11,29	"	"	11,23	"	11,11	"

Wurde Benzamid, sowohl das aus Wasser, als das aus verdünntem Ammoniak krystallisirte, mit verdünnter Salzsäure eingedampft, so wurde nur ein Theil desselben in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt. Merkwürdiger Weise wurde dabei fast immer  $\frac{1}{2}$  des ganzen Ammoniakgehaltes durch die Fällung mit Platinchlorid gefunden. Es schien also, als ob die entstandene Benzoësäure das übrige Benzamid vor Zersetzung schützte. Indessen, als man das Benzamid stundenlang mit concentrirter Salzsäure, unter beständiger Erneuerung derselben, kochte, so erhielt man allen Stickstoff des Benzamids als Salmiak, so dafs diese Zersetzung, anstatt der Verbrennung mit Natronkalk, zur Bestimmung des Stickstoffs dienen konnte.

So gaben durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure, Versetzen mit Platinchlorid etc. :

- I. 0,1983 Grm. (gekrümmte Nadeln, aus Wasser krystallisirt), bei 70° C. getrocknet, gaben 0,049 Grm. Pt = 0,006961 Grm. N.

Es war diefs dieselbe Substanz, wie oben zu Analysen I und II.

- II. 0,2373 Grm. Substanz (s. ob. Analyse VI—VIII), bei 70 °C. gelr., gaben 0,1290 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,008107 Grm. N.  
                   0,0570 " Pt                       = 0,008098 " N.

III. 0,1300 Grm. ders. Subst., mehrmals mit verdünnter Cl H abgedampft, gab, 0,0773 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,004858 Grm. N.  
 0,0340 " Pt = 0,004830 " N.

berechnet	gefunden		
	I.	II.	III.
$\frac{1}{3}$ N = 3,85 pC. *)	N 3,51	3,4	3,73.

0,1450 Grm. Substanz (dieselbe, wie zu Analyse I. und II.), bei 70° getrocknet, gaben, mit concentrirter Salzsäure 2 Stunden gekocht, 0,2640 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,016592 Grm. N.  
 0,1160 " Pt = 0,016479 " N.

berechnet	gefunden
N = 11,56 pC.	N = 11,45 pC.

Das Benzamid hat keinen Geruch und einen schwach bitterlichen, aromatischen Geschmack.

Wird reines Benzamid einer erneuten Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser unterworfen, so erleidet es, selbst bei längerem Kochen, keine weitere Veränderung, eine Erscheinung, ohne welche die Darstellung des Benzamids auf diesem Wege überhaupt unmöglich wäre. Wird aber etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure hinzugefügt und gekocht, so wird es langsam oxydirt. Es geht dabei in einen eigenthümlichen Körper über, der bewirkt, daß sich die farblos vom Bleisuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Zusatz von Ammoniak und Stehen an der Luft bräunt, und auch einen braunen, humusartigen Absatz bildet. Weitere Untersuchungen hierüber behalte ich mir vor.

B. *Hipparaffin* : C<sub>16</sub> H<sub>8</sub> NO<sub>2</sub>.

Schon bei der Darstellung des Benzamids habe ich erwähnt, daß beim Umkrystallisiren des rohen Productes aus heißem Wasser eine seidenglänzende krystallinische, in heißem Wasser fast unlösliche Masse zurückblieb.

Auch das Benzamid der zweiten oder dritten Umkrystallisation liefs beim Auflösen in möglichst wenig heißem Wasser

\*) Der leichteren Vergleichung halber ist hier der Stickstoff des durch Salzsäure ausgeschiedenen Ammoniaks berechnet worden.

immer noch von diesem eigenthümlichen Körper zurück. Er war in kochendem Alkohol leicht auflöslich und konnte daher auch aus dem Rückstande von Bleihyperoxyd und schwefelsaurem Bleioxyd durch diese Flüssigkeit leicht ausgezogen werden. Beim Erkalten krystallisirte er daraus in unendlich feinen, seidenartig glänzenden, dicht verfilzten Nadeln.

Ich hatte nun bemerkt, daß diese Substanz, die ich bis dahin nur in sehr kleinen Mengen bekommen hatte, sich besonders dann bildete, wenn ich zufällig, bei der Fällung des Bleioxydes durch Schwefelsäure, einen kleinen Säureüberschuß zugefügt hatte. Ich versuchte daher die Hippursäure durch Bleisuperoxyd und eine größere Menge Schwefelsäure zu oxydiren. Wie groß war meine Freude, als beim gelinden Erwärmen, nach einer sehr lebhaften Kohlensäureentwicklung, die ganze Masse plötzlich fest wurde, und zwar, wie es deutlich zu bemerken war, durch Bildung dieser seidenglänzenden Nadeln.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man der Schwefelsäure Phosphorsäure substituirt.

Bei Anwendung von Bleisuperoxyd und Salpetersäure erhielt man fast noch ein günstigeres Resultat. Salzsäure entwickelte dagegen bloß Chlor, welches unverändert entwich. Die Operation wurde nun im Großen ausgeführt. Ich fand dabei, daß ein ziemlich beträchtlicher Ueberschuß von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, dann aber auch nur ein gelindes Erwärmen zum Gelingen nöthig war. Als ich einmal zu rasch erhitzte, erhielt ich aus dem Filtrat nur Benzoësäure; das Glycocoll war aus der Hippursäure ausgeschieden worden und hatte sich für sich oxydirt (s. u.).

Die steifgewordene Masse wurde noch heiß auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis keine Säure mehr in derselben enthalten war.

Das Filtrat setzte beim Erkalten noch Hipparaffin ab und lieferte beim Eindampfen, besonders, wenn man die freie Säure

durch Ammoniak abgestumpft und bei Anwendung von Salpetersäure das Bleioxyd durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff entfernt hatte, Krystalle von Benzamid. Wurde nicht genügend lange erwärmt, oder war zu wenig Säure vorhanden, so wurde weniger Hipparaffin gebildet, dagegen fand sich immer noch eine große Menge Hippursäure unverändert vor, daneben aber immer schon eine kleine Menge Benzamid.

Der Rückstand auf dem Filter wurde nun getrocknet, abgelöst, gepulvert und mit starkem Alkohol ausgekocht, von dem man aber nicht zu wenig anwenden durfte, damit das auskrySTALLISIRENDE Hipparaffin nicht das Filter verstopfte. Es wurde möglichst rasch filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit kochendem Alkohol ausgewaschen.

Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten lieferten nun beim Erkalten und beim weiteren Abdampfen, bis auf den letzten Tropfen, sehr schöne, büschelförmig vereinigte, silberweiße Nadeln, die so voluminös waren, daß sie dem Gewichte nach sehr wenig betrugen. Auch blieb sehr viel Alkohol in ihren Zwischenräumen zurück, und so ist man denn beim Trocknen in der Wärme der Gefahr ausgesetzt, daß die ganze Substanz auf dem Filter sich wieder auflöste. Man muß daher zwischen Papier über Schwefelsäure trocknen. Auch ist nicht gut an ein völliges Auswaschen mit Alkohol zu denken, da dieser auch in der Kälte die Substanz zu rasch auflöst. Das beste Verfahren zur Reinigung ist daher dieses, daß man sie trocknen läßt, zerreibt und alsdann mit Wasser auskocht und auf dem Filter lange mit heißem Wasser auswäscht. Auch kann man, besonders zur Entfernung der oft beigemengten Hippursäure, dem Wasser eine geringe Menge Ammoniak zusetzen. Das wässrige Filtrat setzte eine sehr geringe Menge Hipparaffin in sehr feinen Nadeln ab. Die geringe Auflöslichkeit des Hipparaffins in Wasser scheint theilweise auf der Nichtbenetzbarkeit desselben durch diese Flüssigkeit, analog der arsenigen Säure,

zu beruhen, wenigstens setzt es sich aus der wässerigen Auflösung, die man bei der Bereitung desselben erhält, in verhältnißmäßig größerer Menge ab.

Die zur Analyse verwendete Substanz verbrannte ohne allen Rückstand. Bei den organischen Elementaranalysen ging sie leicht unverbrannt durch, es mußte daher äußerst langsam verbrannt werden; die besten Analysen waren die mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

Die Substanz wurde meistens über concentrirter Schwefelsäure und alsdann noch zum Ueberflufs bei 100° C. getrocknet; sie verlor dabei kein Wasser, enthält daher kein Krystallwasser.

- I. Erste Darstellung. 0,2735 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7195 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1515 Grm. HO.
- II. Dieselbe Substanz. 0,2875 Grm. Substanz, bei 100° C. getr., gaben 0,4950 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,03110 Grm. N.  
0,2185 „ Pt = 0,03104 „ N.
- III. Nochmals mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. 0,2380 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,6225 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1280 Grm. HO.
- IV. Dieselbe Substanz. 0,1720 Grm., bei 100° C. getrocknet gaben 0,2993 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,018809 Grm. N.  
0,1305 „ Pt = 0,018540 „ N.
- V. Neue Bereitung, besonders sorgfältig gereinigt. 0,2385 Grm. Substanz gaben 0,620 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1335 Grm. HO.
- VI. Dieselbe Substanz. 0,3940 Grm. Substanz gaben 1,0310 Grm. CO<sub>2</sub>. Das Wasser ging verloren.
- VII. Dieselbe Substanz. 0,2830 Grm. Substanz gaben 0,4535 Grm. Pt Cl<sub>2</sub> + Cl Am = 0,28501 Grm. N.  
0,2000 „ Pt = 0,28415 „ N.

	berechnet	
C <sub>18</sub>	96	71,64
H <sub>8</sub>	8	5,97
N	14	10,45
O <sub>2</sub>	16	11,95
	134	100,00.

	gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	71,75	"	71,33	"	71,31	71,36	"
H	6,08	"	5,97	"	6,21	"	"
N	"	10,75	"	10,79	"	"	10,06
							10,53

Aus diesem allem ergibt sich also die Formel: C<sub>18</sub> H<sub>8</sub> NO<sub>2</sub>.

Was die Eigenschaften der Substanz betrifft, so sind ihre Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse schon oben erwähnt worden. Hier ist nur noch hinzuzufügen, daß sie auch sehr leicht in Aether löslich ist; aus demselben aber, wegen seiner raschen Verflüchtigung, nur verworren krystallisirt. Unter dem Mikroscope erscheinen die Krystalle als sehr feine Nadeln, die nach den Enden spitz zulaufen. Wegen ihrer großen Weichheit lassen sie sich nur schlecht pulvern. Die Reaction, sowohl der alkoholischen, als auch der heißen wässerigen Lösung, ist völlig neutral. Wegen seiner geringen Löslichkeit zeigt das Hipparaffin keinen Geschmack, ebenso keinen Geruch.

In Ammoniak und verdünnter Salzsäure \*) und Schwefelsäure ist es selbst beim Kochen nicht mehr und nicht weniger löslich als in reinem Wasser. Ebenso wenig wirkt wässrige Kalilauge auf dasselbe ein. Eine alkoholische Kalilösung löst es natürlich leicht auf, es wird indessen durch Wasser unverändert gefällt.

Erst beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt das Hipparaffin Ammoniak, es bleibt indessen immer noch ein großer

\*) Die Lösung gab mit Platinchlorid und Alkohol keinerlei Platindoppelsalz.



Theil desselben unzersetzt, der sich beim Uebergießen mit Wasser unverändert ausscheidet.

Beim Glühen mit Natronkalk endlich wird aller Stickstoff desselben als Ammoniak ausgetrieben, ausserdem geht viel Benzol über.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte farblos gelöst; die Lösung bräunt sich beim Erwärmen schwach, bei Zusatz von viel Wasser wird das Hipparaffin ziemlich unverändert ausgeschieden.

Durch concentrirte Salpetersäure wird es beim Erwärmen ziemlich leicht, aber ohne Gasentwicklung gelöst und scheidet sich beim Erkalten, besonders aber beim Zusatz von Wasser, unverändert ab. Dagegen erfolgt durch rothe, rauchende Salpetersäure die Auflösung schon in der Kälte, indem zugleich die Substanz ölarartig schmilzt. So lange man noch nicht zum Kochen erhitzt hat, läßt sich durch Wasser auch dann noch der grösste Theil der Substanz unverändert ausscheiden. Beim Erwärmen jedoch scheint sich etwas Gas zu entwickeln, und alsdann wirkt Wasserzusatz nicht mehr fällend. Das Product dieser Zersetzung behalte ich mir für später, wegen Mangel an Material, vor.

Durch Bleisuperoxyd für sich oder mit Säuren, durch saures chromsaures Kali mit oder ohne Schwefelsäure, durch Jodlösung, durch chlorsaures Kali und Salzsäure erfolgt keine wesentliche Veränderung. Das Hipparaffin schmilzt bei ungefähr 200° C. und erstarrt alsdann krystallinisch; bei einer höheren Temperatur destillirt es theilweise unverändert, der Rest färbt sich indessen schwarz. Es verbrennt an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme und hinterläßt wenige, leicht verbrennliche Kohle. Wie man sieht, gehört dieser Körper, obgleich er eine ziemlich große Anzahl von Atomen hat, zu den durch chemische Reagentien am wenigsten angreifbaren. Daher wird der von mir provisorisch gebrauchte Name: Hipparaffin, zusammen-

gesetzt aus *ιννος* und *parum affinis* vielleicht nicht unzweckmäßig erscheinen \*).

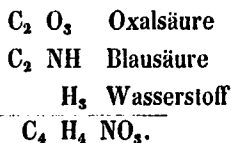
Die Formel:  $C_{16} H_8 NO_2$  ist nichts anderes, als der empirische Ausdruck der Analysen; ihre Bestätigung konnte nicht aus den Verbindungen oder Zersetzungsproducten des Hipparaffins gefunden werden; ich mußte daher versuchen, sie mit den Erscheinungen bei der Oxydation des Glycocolls und der Bildung des Benzamids in Verbindung zu bringen.

Anzuführen habe ich noch, dafs sowohl bei der Darstellung des Benzamids, als auch besonders bei der Bildung des Hipparaffins sich ein eigenthümlicher, Augen und Lungen reizender Körper verflüchtigt. Als man das überdestillirende Wasser condensirte, reagirte es schwach sauer und reducirte, mit Ammoniak versetzt, schwach das salpetersaure Silberoxyd; also vielleicht Ameisensäure. Diese näher nachzuweisen, gelang indessen nicht; dieser stechende Geruch verschwand auch nicht bei der Sättigung der Flüssigkeit mit Kali.

#### 4. Zersetzungsproducte des Glycocolls.

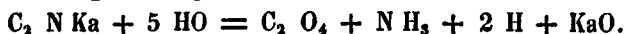
Von besonderer Wichtigkeit war zuerst die Zersetzung des Glycocolls durch schmelzendes Kali. Ich kann weiter nichts thun, als die Resultate Horsford's bestätigen (s. d. Annalen Bd. LX, S. 45). Es entwickelt sich viel Wasserstoff (durch Entzünden), viel Ammoniak (durch den Geruch und den Salmiaknebel nachgewiesen); im Rückstande findet sich Cyankalium und oxalsaures Kali. Ich erlaube mir indessen, diese Zersetzung etwas anders zu interpretiren, als Horsford es gethan hat.

Das Glycocoll zerfällt mit Kalihydrat ganz einfach in :



\*) Eigentlich müßte es dann Hipparaffin geschrieben werden.

Das Ammoniak ist nur ein secundäres Product, es ist nichts weiter als eine Folge der Zersetzung des Cyankaliums durch überschüssiges Kalihydrat :



Man könnte freilich auch annehmen, daß Glycocoll direct durch den oxydirenden Einfluß des Kalihydrats zersetzt worden sey in :  $C_2 O_3 + C_2 O_4 + N H_3 + 5 H = C_4 H_4 NO_3 + 4 HO$ .

Beiläufig gesagt, ist es mir und anderen Chemikern nie gelungen, die kirschrothe Färbung hervorzubringen, welche beim Erwärmen des Glycocolls mit concentrirter Kalilösung entstehen soll.

Ganz analog sind die Erscheinungen der Zersetzung, wenn man Glycocoll mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Es tritt ein lebhaftes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure ein und es destillirt reine Blausäure über \*). Im Rückstande findet sich eine bedeutende Menge schwefelsaures Ammoniak, welches entweder durch partielle Zersetzung und Oxydation der Blausäure, oder auf directem Wege aus dem Glycocoll entstanden ist. Jemehr Blausäure überdestillirt, desto weniger Ammoniak im Rückstande, und umgekehrt.  $C_4 H_4 NO_3 + 4 O = C_2 NH + 2 CO_2 + 3 HO$ . Die zwei Atome  $CO_2$  sind aus  $C_2 O_3$  durch Zufügung eines Atoms O entstanden :  $C_2 NH + 3 HO = C_2 HO_3 + NH_3$ . Die Ameisensäure geht aber hier nicht mit über, sondern wird im Momente der Bildung durch Zutritt von 2 O zu  $CO_2 + HO$  oxydirt.

Wird dagegen Glycocoll mit Bleisuperoxyd und reinem Wasser erwärmt, so erfolgt eine merkwürdige Zersetzung. Es destillirt nämlich ein stark ammoniakalisches Wasser über und es bleibt kohlensaures Bleioxyd zurück :  $C_4 H_4 NO_3 + 6 O$

---

\*) Wie bereits in diesen Annalen Bd. LXX, S. 313 mitgetheilt wurde.  
d. R.

$= 4 \text{ CO}_2 + \text{HO} + \text{NH}_3$ . Dabei scheinen jedoch auch zuerst Spuren von Cy H gebildet zu werden. Das Destillat nämlich reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen zu einem schönen Metallspiegel, es enthält also vielleicht Ameisensäure, entstanden durch die Zersetzung der Blausäure mittelst Wasser. Diese Erscheinung ist um so merkwürdiger, als man doch glauben sollte, es müsse sich in diesem Falle im Rückstande entweder ameisensaures Bleioxyd oder Cyanblei vorfinden. Diefs ist aber nicht der Fall. Denn der Rückstand liefert beim Auskochen mit Wasser im Filtrat kein ameisensaures Bleioxyd. Das wenige Bleioxyd, das sich darin vorfindet, scheint an Reste von unzersetztem Glycocol gebunden zu seyn.

Der ausgewaschene Rückstand liefert ebenfalls durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Blausäure, enthält also auch kein Cyanblei. Um so weniger hätte sich eigentlich Ameisensäure im Destillate finden sollen. Indessen treibt bekanntlich die Kohlensäure die Blausäure aus ihren Salzen aus. Hatte sich also auch etwas Cyanblei gebildet, so war es möglich, daß die Kohlensäure dasselbe zersetzte und daß sich die übergehende Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zerlegte. Jedenfalls aber ist der größte Theil des Stickstoffs als Ammoniak übergegangen. Da es eine Möglichkeit gewesen wäre, daß das alkalische Destillat auch andere ähnliche Basen, wie Ammoniak z. B. Methyliak enthalten hätte ( $\text{C}_4 \text{ H}_5 \text{ NO}_4 = \text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ N} + 2 \text{ CO}_2$ ), so wurde es mit Salzsäure gesättigt, mit Platinchlorid eingedampft und der in kleinen, gelben Octaëdern krystallisirte Rückstand mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen. Bei  $100^\circ \text{ C}$ . getrocknet und abgewogen, gab er beim Glühen 43,62 und 43,56 pC. Platin als Rückstand. Das Chlorplatinammonium enthält 44,36 pC. Platin. Also war reines Ammoniak übergegangen.

So ergeben also alle diese drei Zersetzungsweisen des Glycocols folgendes Resultat. Es scheint, als ob im Glycocol

zwei Atomengruppen existirten; nämlich :  $C_2 O_3 + C_2 H_4 N$ . Die Oxalsäure wird im ersten Falle an das Kali gebunden, im zweiten und dritten zu Kohlensäure oxydirt, mit dem einzigen Unterschiede, daß sie im zweiten durch die stärkere Schwefelsäure ausgetrieben wird, im letzten an Bleioxyd gebunden bleibt.

Der Rest :  $C_2 H_4 N$ , spaltet sich leicht, entweder in  $C_2 NH$  und  $H_3$ , oder in  $NH_3$  und  $C_2 H$  oder Formyl. Durch oxydirende Mittel geht letzteres durch 3 O in  $C_2 HO_3$  oder Ameisensäure, durch 5 O in 2  $CO_2$  und HO über.

Auf die Präexistenz dieser Atomengruppe deutet auch die freilich nicht näher geprüfte Angabe Horsford's hin, daß das Glycocoll durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure sich zerlege in  $C_4 O_3$  (deren Bildung freilich nicht nachgewiesen ist) und in eine Verbindung :  $C_2 H_2 O + NH_4 O + SO_3$ . Wenn man bei letzterer die Schwefelsäure aufser Acht läßt, so läßt sie sich auch schreiben :  $C_2 H_4 N + 2 HO$ .

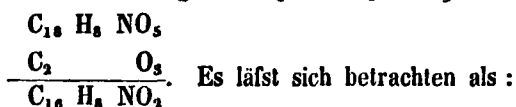
Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich nun auch bei der Oxydation der Hippursäure durch Bleisuperoxyd mit oder ohne Säurezusatz. Die Hippursäure ist, um dies hier zu wiederholen, im wasserfreien Zustande zu betrachten, als eine Verbindung von Glycocoll mit Benzoësäure minus Wasser. Benzoësäure minus Wasser läßt sich vergleichen mit dem Lactid, der wasserfreien Milchsäure minus Wasser. Erlaube man mir, diese hypothetische Verbindung :  $C_{14} H_4 O_2$ , mit dem Ausdrucke Benzid zu bezeichnen. Mit der Annahme des Benzids in der Hippursäure erklärt es sich auf das Leichteste, warum man aus Benzoësäure und Glycocoll keine Hippursäure wieder erzeugen kann. So wie das Benzid Wasser aufgenommen hat und zu Benzoësäure geworden ist, kann eben nur durch die Lebenskraft die Verbindung stattfinden. Dem correspondirend bezeichne ich das Benzamid mit dem Ausdruck Benzid-Ammoniak :  $C_{14} H_4 O_2 + NH_3$ . Dieses entsteht nicht, wie die andern Amide, durch Destillation

des benzoësauren Ammoniaks, weil es eben im Benzoëäther keine Benzoësäure, sondern Benzid enthält.

Wohl aber bildet es sich beim Behandeln des Chlorbenzoyls mit Ammoniak. Dieses ist Benzid + Chlorwasserstoff; wird es in Wasser gelöst, so entsteht aus dem Benzid Benzoësäure und die Chlorwasserstoffsäure wird frei.

Es entsteht ferner auf das Einfachste aus der Hippursäure. Wird das Glycocoll durch Bleisuperoxyd und Wasser oxydirt, so giebt es 4 CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>; dieses letztere verbindet sich mit dem freigewordenen Benzid zu Benzid-Ammoniak oder Benzamid.

Das Hipparaffin: C<sub>16</sub> H<sub>8</sub> NO<sub>2</sub> endlich entsteht aus der Hippursäure durch Wegnahme (und Oxydation) von C<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.



C<sub>14</sub> H<sub>4</sub> O<sub>2</sub> + C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> N; d. h. Benzid + der zweiten Atomen-  
gruppe des Glycocolls.

Das Benzid schützt diese Gruppe durch seine Verbindung damit vor weiterer Oxydation.



## Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale;

von *H. Kolbe*.

Existiren in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, welche darin die Rolle von einfachen Elementen spielen und sich gleich diesen mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. in bestimmten Atomverhältnissen zu Oxyden (Säuren), Sulfureten (Sulfiden) und Chloriden verbinden?