

Anhang zu den Harnsäureverbindungen.

Harnoxid, Xanthicoxid. Ein seltner Bestandtheil der *Blasensteine*; von *Marcet* darin zuerst entdeckt. Formel: $C_5 N_4 H_4 O_2$. *Darstellung:* Harnsteine, welche diese Materie enthalten, werden in Kalilauge gelöst und die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, wo Harnoxid niederfällt. *Eigenschaften:* Weißer Niederschlag; beim Trocknen bläsiggelblich, harte Stücke, welche beim Reiben Wachsglanz annehmen; löst sich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, in geringer Menge in heißem Wasser, Salz- und Oxal-Säure. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; Wasser bildet, zu dieser Lösung gegossen, keinen Niederschlag. Löslich in Salpetersäure, ohne Gasentwicklung; dampft man diese Auflösung ab, so bleibt ein citrongelber Rückstand, der mit Ammoniak sich nicht roth färbt und zum Theil sich in Wasser, leicht und vollkommen in Kali, in letzterem mit tief rothgelber Farbe löst, beim Abdampfen einen rothen Rückstand hinterlassend.

Die Harnsteine, worin *Harnoxid* enthalten ist, besitzen eine hellbraune oder braunglänzende Oberfläche; im Bruch blätterig, glänzend, ebenfalls braun oder dunkel fleischfarbig; beim Reiben und Schaben von Wachsglanz.

Blasenoxid, Cysticoxid. — *Organische Salzbase.* Von *Wollaston* entdeckt. — Seltner Bestandtheil der *Blasensteine*. Formel $C_6 N_2 H_{12} O_4 S_2$. *Darstellung:* Man löst den Harnstein in wässrigem Ammoniak und läßt das Filtrat an der Luft verdunsten, wo Blasenoxid kristallisirt. *Eigenschaften:* Bildet im Harnstein eine gelblichweiße, glänzende, verworren kristallisirte Masse; kristallisirt aus seiner Lösung in Kali beim Zusatz von Essigsäure in sechsseitigen Blättchen, aus Ammoniak in weissen, durchsichtigen Blättern. Zersetzt sich in der Wärme, liefert übelriechende schwefel- und ammoniakhaltige Produkte. Löst sich leicht in Mineralsäuren, damit kristallisirbare Verbindungen bildend. Verbindet sich direkt mit Chlorwasserstoffsäure zu einem wasserfreien Salz, welches gleiche Aequivalente Basis und Säure enthält; das salpetersaure Salz enthält 1 At. Salpetersäure, 1 At. Cysticoxid und 2 At. Wasser, von welchen bei 85° die Hälfte abgeschieden wird. Löslich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, beim Erwärmen damit, zuerst unter Entwicklung von Ammoniak, sodann beim Abdampfen unter Entwicklung eines leicht entzündlichen, mit blauer Flamme brennenden Gases vom Geruch des Schwefelkohlenstoffs, zersetzbar. Das Vorkommen des Blasenoxids ist so selten, daß über die Natur dieser merkwürdigen Materie keine Untersuchungen angestellt werden konnten.

III) Benzoyl. Formel: $C_{14} H_{10} O_2$. Symb. Bz.

14 At. Kohlenstoff	=	1070,090
10 At. Wasserstoff	=	62,397
2 At. Sauerstoff	=	200,000
1 At. Benzoyl	=	1332,487

§. 64. Mit *Benzoyl* bezeichnet man ein hypothetisches Radikal einer Reihe von Verbindungen, die aus dem flüchtigen Oel der bitteren Mandeln entspringen oder damit in einem gewissen Zusammenhange stehen. Das Bittermandelöl selbst ist in den meisten Kernen der Steinfrüchte, in den Blättern des Kirschlorbeers, in einer eigenthümlichen Verbindung, dem Amygdalin, enthalten, aus welcher man es auf den mannigfaltigsten Wegen gewinnen kann.

*Benzoyl und Sauerstoff.**Benzoesäure (Acidum benzoicum).*Formel: $C_{14}H_{10}O_3 + aq = BzO + aq.$

1 At. Benzoyl	= 1332,48
1 At. Sauerstoff	= 100,00
<hr/>	
1 At. wasserfreie Säure	= 1432,48
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. Benzoesäurehydrat	= 2544,96

Synon. Benzoylsäure, Benzoeblumen (Acidum benzoicum, Flores Benzoes.)

Vorkommen: In dem Benzoeharz, Drachenblut, etc.; entsteht durch Oxidation des Benzoylwasserstoffs an der Luft und bei der Zerlegung vieler Benzoylverbindungen; bei der Zersetzung der Hippursäure und des Amygdalins durch oxidirende Materien, durch die Einwirkung von Kali auf ätherische Oele, namentlich Zimmtöl etc.

§. 65. *Darstellung.* Benzoeharz wird in grobem Pulver für sich oder mit seinem gleichen Gewicht Sand gemengt, in einem runden Topf von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht über 2 Zoll hoch sind, ausgebreitet. Man spannt über die Oeffnung dieses Gefäßes ein Blatt lockeres Fließpapier, was über den Rändern mit Kleister festgeklebt wird. Man stellt sodann einen Hut, von der Form eines gewöhnlichen Manneshuts, von dickem Papier darüber, der genau an den Rändern des Topfes mit einem starken Bindfaden festgebunden wird. Der Topf wird auf Sand gestellt, der auf einer Eisenplatte ausgebreitet ist, unter welcher man ein schwaches Feuer 3—4 Stunden lang unterhält. (Die Dämpfe der sublimirenden Benzoesäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers und lagern sich in Kristallen in dem Hute an; an dem Hinabfallen in den Topf werden sie durch das Papier, was die Oeffnung des Topfes schließt, verhindert.) *Mohr.* Oder auf *nassem Wege:* Man mengt gleiche Theile sehr feingepulvertes Benzoeharz und Kalkhydrat aufs innigste mit einander, kocht das Gemenge mit 40 Th. Wasser einige Stunden lang, filtrirt und versetzt die durch Abdampfen auf $\frac{1}{3}$ concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, wo nach dem Erkalten Benzoesäure kristallisirt. (Nimmt man weniger Kalk und versäumt man die sorgfältige Mengung, so backt das Gemisch in dem kochenden Wasser zusammen, man muß in diesem Falle die harten Stücke nach dem Erkalten aufs neue mit Kalkhydrat zerreiben.) Oder man kocht Hippursäure mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. $\frac{1}{4}$ Stunde lang, setzt Wasser zu und läßt kristallisiren.

Die aus Benzoeharz erhaltene Säure reinigt man entweder durch eine neue Sublimation oder durch Kochen mit Salpetersäure, oder indem man durch ihre kochend heisse Lösung in Wasser Chlorgas leitet.

Erklärung. Die Benzoesäure ist in dem Harz fertig gebildet und zum großen Theil frei vorhanden, durch Sublimation wird sie davon getrennt. Kalk mit Benzoeharz gekocht löst die Benzoesäure unter Zurücklassung des Harzes auf, der entstandene benzoesaure Kalk wird durch starke Säuren, unter Abscheidung der Benzoesäure, zersetzt. In der Hippursäure ist Benzamid enthalten in Verbindung mit einer organischen Materie, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure zerstört wird. Benzamid zerfällt, mit Säuren gekocht, in Ammoniak und Benzoesäure.

§. 66. *Eigenschaften.* Die Benzoessäure kristallisirt in biegsamen, weichen, weissen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Blättern oder sechsseitigen Nadeln. In reinem Zustande geruchlos, gelinde erwärmt dem Benzoeharz ähnlich riechend, schmeckt schwach stechend süßlich, verursacht Kratzen und Brennen im Schlunde, röthet schwach Lackmus, schmilzt bei 120° , sublimirt bei 145° , im Dunkeln bemerkt man hierbei häufig eine Lichterscheinung, siedet bei 239° , das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4.27; wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und durch Chlor nicht verändert, durch rauchende Salpetersäure hingegen in eine gelbe, harzähnliche, sehr bitter schmeckende Materie verwandelt; löst sich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser daraus fällbar. Verbreitet, an der Luft erhitzt, weisse, reizende, im Halse kratzende Dämpfe; leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend, ohne Rückstand zu hinterlassen. Löst sich in 200 kaltem, in 25 kochendem Wasser; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Verdampfen oder Sieden der Auflösung.

Benzoesaures Ammoniak, neutrales, BzO , $N_2 H_3 O$. *Darstellung:* Man löst Benzoessäure in erwärmtem, concentrirtem, reinem Ammoniak bis zur Sättigung und läßt erkalten. Federartig vereinigte Nadeln, zerfließlich in feuchter Luft, in wasserfreiem Alkohol löslich. *Saures.* Durch Kochen und freiwilliges Abdampfen einer Lösung des neutralen verwandelt es sich unter Ammoniakverlust in saures Salz, was in großen regelmäßigen Kristallen anschießt.

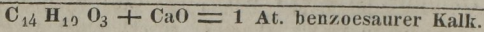
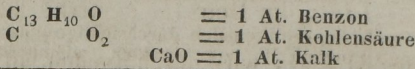
Benzoessäure und Metalloide.

§. 67. Bei der Verbindung der Benzoessäure mit den Metalloxiden wird in den meisten Fällen das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent Metalloxyd ersetzt. Die löslichen benzoesauren Salze haben einen reizenden, stechenden, salzigen Geschmack, ihre Auflösungen werden durch die meisten andern Säuren unter Abscheidung der Benzoessäure zersetzt; dasselbe findet statt bei den unlöslichen Salzen, wenn das Metalloxyd mit der hinzugesetzten Säure ein lösliches Salz bildet. Nach *Lecanu* und *Serbat* werden viele unlösliche benzoesauren Salze in der Wärme von essigsauerm Kali und Natron und salpetersauerm Natron aufgenommen, nicht in einer Auflösung von salpeter- und schwefelsauerm Kali und schwefelsauerm Natron. Die Salze mit alkalischer Basis zerlegen sich bei der trocknen Destillation in kohlen-saure Salze, während die Benzoessäure in neue Produkte zerfällt. Mit Ueberschufs von Kalkhydrat gegläutet zerfällt die Säure in Kohlen-säure, die mit Kalk im Rückstand bleibt, und in Benzol.

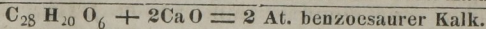
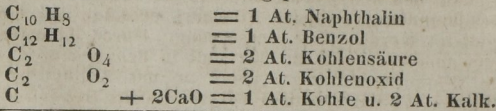
Benzoesaures Kali, Natron, Lithion, Magnesia, sind leicht löslich, schwierig kristallisirbar; *Benzoesaurer Baryt* und *Strontian* sind schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser und daraus in feinen Nadeln kristallisirbar.

Benzoesaurer Kalk kristallisirt mit 1 At. Kristallwasser in glänzenden, biegsamen Nadeln oder Säulen, löslich in 20 kaltem, in weniger heißem Wasser. Die Destillationsprodukte dieses Salzes sind von *Petigot*

untersucht worden. Man erhält hierbei zwei flüssige Produkte; das Benzon $C_{13}H_{10}O$; ferner Benzol $C_{12}H_{12}$, sodann Naphthalin $C_{12}H_8$, es bleibt Kohle und kohlenaurer Kalk und es entwickelt sich Kohlenoxidgas. Die Erklärung der Bildung des Benzons ergibt sich von selbst, wenn man erwägt, dafs der wasserfreie benzoesaure Kalk die Elemente von Benzon und kohlenaurer Kalk, oder die Elemente von Benzol, Naphthalin, Kohlen säure, Kohlenoxid und Kohle enthält.



oder die Zersetzungsprodukte sind:



Benzoesaure Thonerde. Beim Vermischen concentrirter benzoesaurer Alkalien mit Thonerdesalzen; kristallinischer, in der Wärme löslicher Niederschlag.

Benzoesaure Beryll-, Ytter- und Zirkonerde, sehr schwerlösliche Niederschläge.

Benzoesaures Mangan- und Eisenoxidul sind lösliche Salze.

Benzoesaures Eisenoxid. *Neutrales* $3BzO, Fe_2O_3$. Kristallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol unter Zurücklassung eines basischen Salzes. Eisenoxidsalze, deren Auflösungen mit soviel Ammoniak versetzt werden, dafs sie ihre saure Reaction verlieren, ohne einen Niederschlag zu bilden, geben mit löslichen benzoesauren Alkalien einen röthlich weissen, oder bei Ueberschufs von Ammoniak einen braungelben Niederschlag, von denen der letztere im Wasser nicht löslich ist; er stellt eine aufgequollene gelatinöse Masse dar, welche nach dem Trocknen und Glühen 25 p. c. Eisenoxid hinterläfst. Der ersterwähnte röthlich weisse Niederschlag wird beim Waschen, namentlich mit heifsem Wasser, zersetzt, indem sich ein lösliches benzoesaures Eisenoxidsalz auflöst unter Zurücklassung der braungelben basischen Verbindung. Durch Waschen mit Salmiaklösung kann diese Zersetzung vermieden werden. Man bedient sich zuweilen des benzoesauren Ammoniaks, unter Beachtung des beschriebenen Verhaltens, zur Scheidung des Eisenoxids von Mangan, Nickel und Zink die von benzoesauren Alkalien nicht gefällt werden; im Fall die Auflösung dieser Metalloxide Thonerde, Yttererde, Zirkonerde, Beryllerde enthält, ist dieses Scheidungsmittel nicht anwendbar, indem diese mit Benzoensäure ebenfalls sehr schwerlösliche Salze bilden.

Benzoesaures Bleioxid. Sehr schwerlösliches, kristallinisches, weisses Pulver, in Essigsäure löslich und daraus kristallisirbar; es enthält 2 At. Wasser, wovon die Hälfte bei 100° gebunden bleibt. *Basisch benzoesaures Bleioxid* erhält man durch Fällung eines benzoesauren Alkali's mit basisch essigsaurem Bleioxid, in Gestalt eines weissen, wasserfreien, unlöslichen Niederschlags, es enthält auf 3 At. Bleioxid 2 At. wasserfreie Benzoensäure.

Benzoesaures Silberoxid. Kochende verdünnte Auflösungen eines neutralen benzoesauren Alkali's und salpetersauren Silberoxids mit einander vermischt, liefern beim Erkalten glänzende, platte, farblose, weiche Nadeln, sehr ähnlich der Benzoensäure, welche wasserfreies benzoesaures Silberoxid sind; sie schwärzen sich am Lichte. Aus concentrirten Auflösungen niedergeschlagen, stellt es eine käsige, kristallinische Masse dar, die in heifsem Wasser gelöst eine vom reducirten Silber schwärzlich gefärbte Auflösung giebt, aus der sich das Salz in der beschriebenen Form wieder ausscheidet.

Benzoylwasserstoff. Formel: $C_{14}H_{12}O_2 = BzH_2$.

Synonyme: Bittermandelöl.

Darstellung. Das durch Destillation der bitteren Mandeln erhaltene flüchtige Oel enthält Benzoesäure, Benzoin und Blausäure; es wird mit Kalkhydrat und Eisenchlorür unter Wasserzusatz zu einem dünnen Brei gemischt und der Destillation unterworfen; das übergegangene Oel wird durch Stehenlassen über trockenem Chlorcalcium von beigemengtem Wasser befreit.

Eigenschaften. Farblose, vollkommen durchsichtige, das Licht stark brechende, dünnflüssige Flüssigkeit, von starkem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, von 1,043 spec. Gewicht; sein Siedepunkt $180^{\circ} C.$; löslich in 30 Th. Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Der Dampf des Benzoylwasserstoffs ist entzündlich und brennt mit einer stark leuchtenden, rufsenden Flamme; er kann durch rothglühende Glasröhren geleitet werden ohne Zersetzung. Durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff verwandelt er sich an der Luft in Benzoesäure, dasselbe geschieht unter Wasserzersetzung, wenn er mit Kalihydrat einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, wobei Wasserstoffgas frei wird. Eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat, zu der man Benzoylwasserstoff bringt, erstarrt nach einigen Augenblicken zu benzoesaurem Kali, was sich abscheidet, während der Weingeist eine ölähnliche, nicht untersuchte Materie enthält. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom entsteht Chlorbenzoyl und Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure. Bei Gegenwart von Wasser bildet sich hierbei entweder benzoesaurer Benzoylwasserstoff oder Benzoesäure. Verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak gelinde erwärmt in Hydrobenzamid. Löslich in gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure; bei höherer Temperatur färbt sich diese Auflösung roth, später schwarz, und entwickelt schweflige Säure. Mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht verbindet es sich damit zu einer eigenthümlichen, Barytsalze nicht fällenden, Säure (*Mitscherlich*). Salpetersäure löst den Benzoylwasserstoff, denselben nur schwierig in Benzoesäure verwandelnd. Innerlich genommen wirkt der reine Benzoylwasserstoff giftig. Mit Alkalien und Sauerstoff in Berührung verwandelt sich der Benzoylwasserstoff beinahe augenblicklich, unter Absorption des Gases, in benzoesaures Salz. Bei Abschlufs des Sauerstoffs damit sehr gelinde erhitzt oder längere Zeit damit stehen gelassen, entsteht ebenfalls benzoesaures Alkali, neben einem ölartigen an Wasserstoff reichen, flüchtigen Produkte. *Fremy*.

Benzoylchlorid. Formel: $BzCl_2$.

Chlorbenzoyl, entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Man leitet Chlorgas durch wasserfreien Benzoylwasserstoff so lange sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt, und erhitzt die gelb gewordene Flüssigkeit so lange, bis alles freie Chlor ausgetrieben und sie farblos geworden ist. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch und 1,106 spec. Gewicht; der Dampf ist entzündlich und brennt mit einer rufsenden Flamme mit grünem Saum. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heißem schneller in Chlorwasserstoffsäure und Benzoesäure zerlegt; bei Gegenwart von Alkalien entsteht benzoesaures Alkali und Chlormetall; über wasserfreien Kalk und Baryt kann es unverändert abdestillirt werden; löst Schwefel und Phosphor ohne Veränderung; mit Phosphorchlorid zusammengebracht entsteht starke Erhitzung unter Bildung von Phosphorchlorid und eines farblosen, öligen, nicht weiter untersuchten Körpers. Mit Ammoniakgas zerlegt es sich in Benzamid, mit Weingeist in benzoesaures Aethyloxid und Salzsäure. Mit Aether und Schwefelkohlenstoff ohne Veränderung mischbar.

Benzoylbromid. Formel: $BzBr_2$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung* wie Benzoylchlorid. *Eigenschaften:* Blättrige, farblose Kristalle, an der Luft sich bräunlich färbend; mit Wasser und Alkalien erleidet es die nemlichen Zersetzungen wie Benzoylchlorid; löst sich in Aether und Alkohol ohne Veränderung.

Benzoyljodid. Formel: BzI_2 .

Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Man destillirt Benzoylchlorid mit Iodkalium. *Eigenschaften:* Kristallinische Masse, von überschüssigem Iod braun gefärbt, in reinem Zustande blätterige, farblose, leicht schmelzbare Kristalle, an der Luft braun werdend, verhält sich gegen Alkalien und Wasser wie die vorhergehenden Verbindungen.

Benzoylsulfid. Formel: BzS .

Schwefelbenzoyl. Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Durch Destillation von Benzoylchlorid mit Schwefelblei. Gelbes Oel, zu einer weichen kristallinischen Masse erstarrend, von eigenthümlich unangenehmen Geruch. Durch kochendes Wasser wird es nicht bemerklich verändert, mit Kalilauge verwandelt es sich langsam in Schwefelkalium und Benzoesäure. Entzündlich mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Entwicklung von schwefeliger Säure verbrennend. Löslich ohne Veränderung in Alkohol und Aether.

Benzoylcyanid. Formel: $BzCy_2$.

Cyanbenzoyl. Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Durch Destillation des Chlorbenzoyls mit Cyanquecksilber. *Eigenschaften:* Gelbes Oel, welches durch Rectification farblos wird, von starkem, zimmtähnlichen, die Augen heftig reizenden Geruch und beisendem, süßlichen, hintennach blausäureartigem Geschmack, leicht entzündlich.

Benzamid. Formel: $Bz + N_2H_4$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* Bildet sich, wenn eine der vorher beschriebenen Verbindungen des Benzoyls mit Haloiden mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht wird; ist ferner ein Zersetzungsprodukt der Hippursäure mit Bleihyperoxid. *Darstellung:* Hippursäure wird mit Bleihyperoxid gekocht; es entwickelt sich hierbei Kohlensäure und es entsteht hippursaures Bleioxid und Benzamid, welche letzteren gelöst bleiben; man setzt der heißen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei aller Ueberschuss an letzterer vermieden werden muss, und kocht unter neuem Zusatz von Bleihyperoxid; dies Verfahren wiederholt man so lange, bis alle Hippursäure die Verwandlung erlitten hat. Aus der zuletzt bleifreien Flüssigkeit kristallisirt beim Abdampfen das Benzamid (*Fehling*). Oder man sättigt Benzoylchlorid mit trockenem Ammoniakgas, zerreibt die entstandene weißliche feste Masse (ein Gemenge von Salmiak mit Benzamid) zu feinem Pulver, entfernt den Salmiak durch Auswaschen mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in kochendem Wasser, wo nach dem Erkalten Benzamid kristallisirt.

Eigenschaften. Gerade rhombische Prismen, oder vierseitige perlmutterglänzende Blättchen; eine concentrirte Lösung erstarrt bei langsamem Erkalten zu einer weichen, aus feinen Kristallen bestehenden Masse, die sich nach einiger Zeit in ziemlich große Blättchen verwandelt; sie sind farblos, durchsichtig, schmelzen bei 115° zu einer farblosen Flüssigkeit; verflüchtigt sich in höherer Temperatur in brennbaren Dämpfen und lässt sich destilliren, wird von kaltem Wasser wenig, von kochendem leicht gelöst ohne Zersetzung, ist in Alkohol und Aether löslich. Alkalien und Säuren zerlegen bei Gegenwart von Wasser das Benzamid unter Bildung von Ammoniak und Benzoesäure. Mit wasserfreiem Baryt schwach erwärmt wirken beide sehr heftig auf einander; unter Wärmeentwicklung entsteht eine feste zusammengebackene Masse, welche benzoesauren Baryt enthält, es entwickelt sich Ammoniak und es destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über, der zum größten Theil aus Benzol besteht.

Erklärung. Die Hippursäure enthält die Elemente von Fumarsäure oder Equisetsäure und Benzamid, die organische Säure zerfällt beim Kochen mit Bleihyperoxid in Kohlensäure und Wasser, während das Benza-

mid frei wird. Benzoylchlorid zerlegt sich mit Ammoniak in Benzamid und freie Salzsäure, die sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu Salmiak vereinigt. 1 At. Benzoylchlorid $C_{14}H_{10}O_2 + Cl_2$ zerlegt sich mit 1 Aeq. Ammoniak N_2H_6 in Salzsäure Cl_2H_2 und Amid N_2H_4 , das mit Benzoyl sich vereinigt.

Weitere Verbindungen des Benzoylwasserstoffs.

Mandelsäure.

Ameisensaurer Benzoylwasserstoff. Entdeckt von Winkler. Formel $C_2H_2O_3 + C_{14}H_{12}O_2 + aq = 1$ At. wasserfreie Ameisensäure und 1 At. Benzoylwasserstoff. **Darstellung:** Blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff (gewöhnliches Bittermandelöl) wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure bei gelinder Wärme abgedampft. Der Rückstand, welcher aus Mandelsäure und Salmiak besteht, wird mit Aether übergossen, der die Mandelsäure auflöst; durch Verdampfung des Aethers erhält man sie kristallisirt, ist sie gefärbt, so reinigt man sie mit thierischer Kohle.

Eigenschaften. Weißes, undeutlich kristallisirtes, körniges Pulver oder schuppig kristallinische Masse, von stark saurem Geschmack und schwachem Mandelgeruch, schmilzt unter Wasserverlust zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines angenehmen, der Blüthe des Weißdorns ähnlichen, Geruchs sich zersetzt unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether; zerlegt, damit erwärmt, die essigsauren, kohlen-sauren und benzoesauren Salze; ihre wässrige Auflösung zerlegt sich beim Erhitzen mit Braunstein in Kohlensäure und Benzoylwasserstoff, was überdestillirt; dasselbe geschieht bei Einwirkung von Salpetersäure und Chlor.

Erklärung. Bei Gegenwart von starken Mineralsäuren zerfällt die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, die sich im Entstehungsmoment mit Benzoylwasserstoff zu Mandelsäure verbindet; durch oxidirende Materien, Braunstein, Salpetersäure, wird durch Hinzutreten von 2 Atomen Sauerstoff die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser verwandelt, wodurch Benzoylwasserstoff frei wird.

Mandelsäure und Metalloxyde.

Die Metalloxyde verbinden sich leicht mit der Mandelsäure zu gleichen Atomgewichten zu den mandelsauren Salzen. Das Kali- und Natronsalz sind leicht löslich, schwer kristallisirbar. Mandelsaurer Baryt kristallisirt in kleinen, harten, durchsichtigen Prismen. Das Silbersalz erhält man durch Vermischen von mandelsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd in Gestalt einer schweren, körnig kristallinischen, weissen, in heißem Wasser löslichen und daraus in feinen Blättchen kristallisirenden, wasserfreien Verbindung.

Benzoesaurer Benzoylwasserstoff.

Entdeckt von Robiquet und Boutron Charlard. Formel $C_{42}H_{36}O_8 = 1$ Atom Benzoensäurehydrat $C_{14}H_{12}O_4$ und 2 Atome Benzoylwasserstoff $C_{28}H_{24}O_4$. Entsteht bei Berührung von feuchtem Chlorgas mit Bittermandel- und Kirschlorbeeröl, auch beim Zusammenbringen des letzteren mit $\frac{1}{3}$ rauchender Schwefelsäure (Laurent).

Darstellung. Man sättigt gewöhnliches blausäurehaltiges Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas und läßt die Mischung ruhig stehen, wo sie nach einiger Zeit sich in einen ziemlich festen kristallinischen Brei verwandelt, den man kalt mit Aether auswäscht.

Eigenschaften. Blendend weißes kristallinisches Pulver, oder kurze, dünne, durchsichtige, sehr glänzende, vierseitige Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in geringer Menge in kaltem Aether, löst sich leicht in Alkohol, der mit Kalihydrat gesättigt ist, zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher nach einiger Zeit benzoesaures Kali kristallisirt;

dieser Körper schmilzt in der Wärme, ist in höherer Temperatur flüchtig ohne Zersetzung.

Erklärung. Feuchtes Chlorgas verwandelt in Berührung mit Benzoylwasserstoff einen Theil davon in Benzoesäurehydrat, das sich im Entstehungsmoment mit Benzoylwasserstoff vereinigt.

Hippursäure.

Entdeckt von J. L. — *Harnbenzoesäure.* Benzamidverbindung mit einer organischen Säure $C_{14}H_{14}O_2N_2 + C_4H_2O_3$ (Fumarsäure? Equisäure? oder von Benzoylwasserstoff $C_{14}H_{12}O_2$, Blausäure $C_2N_2H_2$ und Ameisensäure $C_2H_2O_3$?) Formel der kristallisirten Säure $N_2C_{18}H_{16}O_5 + aq.$ *Vorkommen:* — in dem Urin der grasfressenden Thiere.

Darstellung. Frischer Urin von Pferden oder Kühen wird bei gelinder Wärme, die niemals zum Kochen gehen darf, concentrirt, sodann mit Salzsäure, bis saure Reaction bemerkbar ist, versetzt und der Ruhe überlassen, wo unreine gefärbte Hippursäure kristallisirt. Man reinigt sie entweder durch Behandlung mit Thierkohle, wobei man viel verliert, indem sie aus der Kohle nur schwierig mit heissem Wasser ausziehbar ist, oder indem man durch eine kochendheisse Lösung der unreinen Säure Chlorgas leitet, oder mit etwas Salzsäure vermischt und eine Auflösung von Bleichkalk zusetzt, bis zum Verschwinden des Geruchs und der Farbe.

Eigenschaften. Lange, durchsichtige oder milchweisse, vierseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Prismen, von schwach bitterlichem Geschmack; röthen stark Lackmus; sie schmelzen in der Wärme ohne Gewichtsverlust zu einem ölähnlichen Liquidum, beim Erkalten kristallinisch erstarrend, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; es destillirt Benzoesäure und benzoesaures Ammoniak in öligen rothen Tropfen von starkem angenehmen Geruch nach Tonkabohnen über, welche bald fest und kristallinisch werden; der Geruch rührt von einem ölartigen Produkte her; zuletzt entwickelt sich Blausäure und es bleibt eine poröse Kohle. Löst sich in 400 kaltem Wasser, in heissem sehr leicht; löslich in Alkohol und in geringer Menge in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme ohne Farbe, in höherer Temperatur schwärzt sich die Säure, es sublimirt Benzoesäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure verwandelt sie leicht und schnell in Benzoesäure. In Salzsäure ohne Zersetzung löslich. Mit Braunstein und Schwefelsäure gelinde erwärmt zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoesäure, mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht in Benzamid und Kohlensäure.

(Wenn der Harn längere Zeit sich selbst überlassen bleibt oder kochend abgedampft wird, so erhält man daraus keine Spur Hippursäure, sondern lediglich Benzoesäure.)

Erklärung. Die Hippursäure ist in dem Harn in Verbindung mit einer Salzbasis, Natron oder Ammoniak, vorhanden, aus welcher sie durch starke Mineralsäuren abgeschieden wird.

Hippursäure und Metalloxyde.

Mit den Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Hippursäure zu löslichen kristallisirbaren Salzen. Die Verbindungen dieser Säure mit den schweren Metalloxyden, bis auf hippursaures Eisenoxid, sind schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und daraus kristallisirbar. Das hippursaure Eisenoxid besitzt die Farbe und Beschaffenheit des benzoesauren. Das Silbersalz ist wasserfrei. Alle hippursauen Salze werden durch Säuren zersetzt unter Abscheidung der Hippursäure; mit Kalk- oder Kalihydrat im Ueberschufs geschmolzen entwickeln sie Ammoniak und eine ölige Flüssigkeit (Benzol).

*Zersetzungsprodukte der Benzoylverbindungen.**Benzoeunterschwefelsäure.*

Synon. Benzoeschwefelsäure. Zweibasische Säure. Entdeckt von Mitscherlich. Formel $C_{14}H_8O_3 + S_2O_5 + 2aq.$

Darstellung. Man versetzt eine Auflösung von saurem benzoounterschwefelsaurem Baryt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und dampft sie über freiem Feuer, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ab, wo sie kristallisirt.

Bildung. 2 At. Schwefelsäure zerlegen sich mit 1 At. Benzoesäure in Wasser und in Benzoounterschwefelsäure.

Eigenschaften. Kristallinische farblose Masse, zerfließlich in feuchter Luft, von stark saurem Geschmack, verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 150° , in höherer tritt Zersetzung ein, wird weder durch Kochen mit Salzsäure noch durch Salpetersäure zersetzt, mit Auflösungen von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium vermischt scheidet sich saurer benzoounterschwefelsaurer Baryt ab.

Benzoeunterschwefelsäure und Metalloide.

Die Benzoounterschwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, die sogenannten neutralen enthalten 2 Aeq. Metalloxyd, die sauren, bei 100° getrocknet, 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser. Alle Salze dieser Säure hinterlassen nach dem Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat ein Gemenge von schwefligsaurem, schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali.

Benzoounterschwefelsaurer Baryt, saurer. *Darstellung:* Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in eine trockne Vorlage, worin kristallisirte Benzoesäure enthalten ist, und umgibt sie mit kaltem Wasser. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit der Benzoesäure zu einer durchscheinenden terpentinähnlichen Masse, die man mit Wasser vermischt, sobald die kristallinische Beschaffenheit der Benzoesäure verschwunden ist. Die saure Flüssigkeit, nachdem sich in der Ruhe die überschüssig vorhandene Benzoesäure abgesetzt hat, neutralisirt man mit kohlen-saurem Baryt, dampft ab und vermischt die Flüssigkeit mit Salzsäure, wo nach dem Erkalten saurer benzoounterschwefelsaurer Baryt herauskristallisirt. Man erhält dieses Salz völlig farblos durch Thierkohle und durch wiederholte neue Kristallisation frei von Salzsäure. — *Eigenschaften:* Schiefe rhombische, farblose, durchsichtige Säulen, meistens Zwillingkristalle, in 20 Th. kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser, enthält 3 Atome (9,6 p. c.) Kristallwasser, was bei 100° weggeht.

Neutralen benzoounterschwefelsauren Baryt erhält man durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes mit kohlen-saurem Baryt; es ist leichter löslich als das saure Salz, schwer in regelmäßiger Form zu erhalten, verträgt eine Temperatur von 350° ohne Zersetzung.

Benzoounterschwefelsaures Bleioxyd, neutrales. Durch Vermischen einer kochenden verdünnten Auflösung von neutralem Barytsalz mit essig-saurem Bleioxyd kristallisirt dieses Salz nach dem Erkalten in feinen, weissen, seidenglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln, sehr schwerlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, enthält 2 At. Kristallwasser.

Brombenzoesäure.

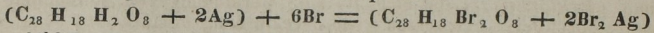
Zweibasische Säure, entdeckt von Peligot. Formel der kristallisirten Säure $C_{18}H_{18}Br_2O_8 + 2aq.$

Darstellung. In ein verschließbares Gefäß bringt man trocknes benzoesaures Silberoxyd und gleichzeitig Brom, was in einer offenen Röhre eingeschlossen ist. Man verschließt diese Vorrichtung und überläßt sie sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Das durch Verdampfen gebildete

Bromgas wird von dem Silbersalz unter Zersetzung absorbirt; sobald röthliche Dämpfe bemerkbar sind, ist die Wirkung beendigt. Man behandelt die Masse mit Aether, welcher die Brombenzoesäure unter Zurücklassung von Bromsilber auflöst. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Brombenzoesäure in Gestalt einer braunen, öligen Materie ab, die nach einiger Zeit fest und kristallinisch wird, sie enthält meistens etwas Benzoesäure und einen beigemischten öligen Körper, durch den sie gefärbt ist. Man verbindet sie zu weiterer Reinigung mit Kali, entfärbt die Auflösung mit thierischer Kohle, und zersetzt das Kalisalz durch Salpetersäure, wo sich reine Brombenzoesäure abscheidet.

Eigenschaften. Farblose kristallinische Masse, bei 100° schmelzbar, sublimirt bei 250° unter Zurücklassung von Kohle, schwerlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Holzgeist löslich, entzündlich, mit rufsender am Saume grüngelber Flamme verbrennend. Die Auflösungen der Säure schlagen aus salpetersaurem Silberoxid kein Bromsilber nieder.

Erklärung. Wenn Bromdämpfe auf benzoesaures Silberoxid wirken, so wird das Oxid und die Säure zerlegt. Von 2 Atomen Silberoxid treten 2 Atome Sauerstoff an die Elemente der Säure, es entsteht Bromsilber. 1 Aeq. Wasserstoff von 2 Atomen Benzoesäure verbindet sich ferner mit 1 Aeq. Brom und wird als Bromwasserstoffsäure abgeschieden; an die Stelle dieses Aeq. Wasserstoff tritt 1 Aeq. Brom.



Die gebildete wasserfreie Brombenzoesäure verbindet sich, wenn sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abgeschieden wird, mit 2 At. Wasser.

Brombenzoesäure und Metalloxyde.

Die Brombenzoesäure bildet mit den Alkalien, mit den alkalischen Erden, mit dem Zink, Kobalt, Nickel, Quecksilber und Silberoxid lösliche zum Theil kristallisirbare Salze; das Blei, Kupfer und Quecksilberoxidulsalz sind schwerlöslich; brombenzoesaures Eisenoxid ist unlöslich und hat das Ansehen und die Eigenschaften des benzoesauren Eisenoxids.

Benzol. (Benzin.)

Formel: CH. Wahrscheinliches Atomgewicht: C₁₂H₁₂.

Von Faraday zuerst als Zersetzungsprodukt der Destillation organischer Materien entdeckt, später als Hauptprodukt der Zersetzung der kristallisirten Benzoesäure mit Kalkhydrat in hoher Temperatur von Mitscherlich nachgewiesen.

Darstellung. 1 Th. kristallisirte Benzoesäure wird mit 3 Th. Kalkhydrat aufs innigste gemischt der Destillation unterworfen. Der erhaltene ölige Körper wird durch neue Destillation mit Wasser oder über Kalkhydrat und gebrannten Kalk rein erhalten.

Eigenschaften. Farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherartigem, angenehmem Geruch, siedet bei 86°, spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 0,85, in Gasform 2,738 bei 15°, erstarrt bei 0° zu einer kristallinischen Masse, bei 7° wieder flüssig werdend, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, wird durch Hydrate von Säuren nicht verändert; Kalium behält, darin aufbewahrt, seinen Glanz. Seinem spec. Gewicht im Gaszustande nach enthält es in einem Vol. 3 Vol. Wasstoffgas und 3 Vol. Kohlenstoffgas.

Erklärung. Wenn man von 1 At. kristallisirter Benzoesäure die Elemente von 2 At. Kohlenensäure hinwegnimmt, so bleibt Benzol C₁₂H₁₂O₄ - C₂O₄ = C₁₂H₁₂. (S. 670.)

Zersetzungsprodukte des Benzols.

Sulfobenzid. Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel $C_{12}H_{10}SO_2$. **Darstellung:** Benzol wird mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht, mit der es sich zu einer zähen Flüssigkeit vereinigt, ohne dafs man besondere Zeichen einer Zersetzung wahrnimmt. In wenig Wasser löst sich die Verbindung auf, bei Zusatz von mehr Wasser schlägt sich Sulfobenzid nieder, was man durch Auflösung in Aether und freiwilliges Abdampfen kristallisirt erhält. **Eigenschaften:** Farbloser und geruchloser, völlig indifferenten Körper, schmilzt bei 100° , kömmt bei höherer Temperatur ins Sieden und sublimirt ohne Zersetzung. **Erklärung:** Bei der Bildung des Sulfobenzids zerlegt sich 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Benzol in 1 At. Wasser und Sulfobenzid.

Sulfobenzidunterschwefelsäure. Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel in den Salzen $C_{12}H_{10}S_2O_3$. Diese Säure ist in der Flüssigkeit enthalten, aus der sich in dem vorhergehenden Sulfobenzid abgeschieden hat; sie entsteht bei Auflösung des Sulfobenzids in Schwefelsäurehydrat und beim Zusammenbringen von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure mit Benzol. **Darstellung:** Aus dem sulfobenzidunterschwefelsauren Kupferoxid mit Schwefelwasserstoff. **Eigenschaften:** Sehr saure Flüssigkeit, beim Abdampfen bis zur Syrupconsistenz kristallisirend, verträgt 200° ohne Zersetzung. **Erklärung:** Läßt sich als eine Verbindung von Sulfobenzid mit Schwefelsäurehydrat betrachten, was ihre Bildung erklärt.

Sulfobenzidunterschwefelsaurer Baryt. **Darstellung:** Man setzt zu rauchender Schwefelsäure soviel Benzol als davon aufgelöst wird, wobei man abkühlt, vermischt die erhaltene Auflösung mit Wasser, filtrirt, um das niederfallende Sulfobenzid zu entfernen, und sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Durch eine neue Filtration trennt man den gebildeten schwefelsauren Baryt, und erhält nun beim Abdampfen sulfobenzidunterschwefelsauren Baryt in undeutlich kristallinischen Krusten.

Sulfobenzidunterschwefelsaures Kupferoxid. Die so eben beschriebene Auflösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Kupferoxid genau zersetzt, wo man unlöslichen schwefelsauren Baryt und in der Auflösung sulfobenzidunterschwefelsaures Kupferoxid erhält, das nach dem Abdampfen und Abkühlen in regelmäßigen und großen Kristallen anschießt. Dieses Salz enthält Kristallwasser, was es bei 170° verliert; es kann auf 220° ohne Zersetzung erhitzt werden.

Nitrobenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_4$. **Darstellung:** Man bringt in erwärmte rothe rauchende Salpetersäure so lange Benzol, als sich darin auflöst, setzt Wasser zu und läßt erkalten; es schlägt sich Nitrobenzid nieder. **Eigenschaften:** Bei 15° gelbe Flüssigkeit von intensiv süßem Geschmack und zimmtähnlichem Geruch, siedet bei 213° , spec. Gewicht des flüssigen 1,209, des Gases 4,294. Kristallisirt bei $+3^\circ$ in Nadeln, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Löslich in verdünnten Säuren, daraus fällbar durch Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, nicht durch Alkalien.

Azobenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel: $C_{12}H_{10}N_2$. **Darstellung:** Man löst Nitrobenzid in Alkohol und erwärmt mit trockenem Kalihydrat; die erhaltene rothe Auflösung wird destillirt, wo zuerst Alkohol sodann Azobenzid übergeht, was in einer besondern Vorlage aufgefangen wird. **Eigenschaften:** Große rothe Kristalle, bei 65° schmelzbar, siedet bei 193° . Die Bildung dieses Körpers ist bis jetzt unerklärt.

Chlorbenzol.

Von *Mitscherlich* und *Peligo*t entdeckt. Formel: $C_2H_2Cl_2$ oder $C_{12}H_{12}Cl_{12}$. *Darstellung*: Benzol verwandelt sich in Chlorgas im Sonnenlicht in eine kristallinische Masse von Chlorbenzol. *Eigenschaften*: Farblos, kristallisirbarer, bei 132° schmelzbarer Körper, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus letzterem leicht kristallisirbar.

Chlorbenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel: $C_{12}H_6Cl_6$. *Bildung*: Bei der Destillation des Chlorbenzols trennt sich davon die Hälfte Chlor und Wasserstoff. *Darstellung*: Man destillirt Chlorbenzol mit Kalkhydrat. *Eigenschaften*: Farblose, öartige Flüssigkeit; siedet bei 210° , spec. Gew. des Gases 6,37, der Flüssigkeit bei $7^\circ = 1,457$.

Mit Brom bildet das Benzol ähnliche Verbindungen.

Benzon.

Von *Peligo*t und *Mitscherlich* entdeckt. *Synonyme*: Carbobenzid von *Mitscherlich*. Formel: $C_{13}H_{10}O$. Entsteht bei Destillation des benzoesauren Kalks. (S. 670.) *Darstellung*: Das Produkt der Destillation von benzoesaurem Kalk wird zuerst im Wasserbade, später bis auf 200° erwärmt, solange noch Benzol übergeht, der Rückstand sodann der Destillation unterworfen. Das Destillat ist Benzon, was gewisse Quantitäten Naphthalin aufgelöst enthält; durch eine Erkältung auf $-20^\circ C$. scheidet sich letzteres ab, die darüber stehende Flüssigkeit betrachtet *Peligo*t als reines Benzon. *Eigenschaften*: Farblose oder schwachgelbliche, dickflüssige, öartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser. Wird durch Schwefelsäure und Chlor zerlegt, nicht durch Salpetersäure oder Kalihydrat.

*Zersetzungsprodukte des Benzoylwasserstoffs.**Hydrobenzamid.*

Von *Laurent* entdeckt. Formel: $C_{12}H_{16}N_4$. *Darstellung*: Reinen Benzoylwasserstoff übergießt man in einem verschließbaren Gefäße mit dem 20fachen Vol. concentrirten Aetzammoniaks und erhält die Mischung einige Stunden lang bei einer Temperatur von $40-50^\circ$. Die gebildete weißliche kristallinische Masse wird kalt mit Aether ausgewaschen, wo reines Hydrobenzamid zurückbleibt, was sich durch Auflösen in Alkohol und Verdampfen in gewöhnlicher Temperatur in regelmäßigen Kristallen erhalten läßt. *Eigenschaften*: Regelmäßige, farblose Octaeder oder rhombische Prismen, farb-, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 110° , brennbar mit rufsender Flamme; bei trockner Destillation wird es unter Zurücklassung von Kohle zerlegt; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in geringerer Menge in Aether. Die weingeistige Auflösung wird beim Kochen zerlegt in Ammoniak und Bittermandelöl. Mit Salzsäure gelinde erwärmt, zerfällt es leicht und schnell in Benzoylwasserstoff und Salmiak. Kalihydrat zeigt kaum eine Einwirkung; verändert sich beim Aufbewahren. *Bildung*: 3 At. Benzoylwasserstoff zerlegen sich mit 2 Aeq. Ammoniak in Hydrobenzamid und Wasser $3(C_{14}H_{12}O_2) + N_4H_2 = 6H_2O$ und $C_{12}H_{16}N_4$.

Wenn zur Darstellung des Hydrobenzamids rohes Bittermandelöl anstatt des reinen Benzoylwasserstoffs genommen wird, so erhält man eine gelbliche, harzähnliche Masse, welche ein Gemenge von *Hydrobenzamid*, *Benzhydramid*, *Azobenzoyl* und *Nitrobenzoyl* ist. (*Laurent*; Ann. de chim. et de phys. LXVI. p. 180.)

Benzhydramid. Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzamid. *Darstellung*: Man kocht die erwähnte harzähnliche Masse mit Aether, wo sich Hydrobenzamid und Benzhydramid löst; das erstere zerlegt sich bei fortgesetztem Sieden in Ammoniak und Benzoylwasserstoff,

das letztere kristallisirt beim Erkalten der Auflösung gemengt mit Azobenzoyl. Man scheidet beide durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher Azobenzoyl zurückerkältet, und reinigt das Benzhydramid durch neue Kristallisationen in Alkohol. *Eigenschaften*: Kristallisirt in rechtwinklichen oder sechsseitigen Säulen, schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen, nach dem Erkalten nicht kristallinischen Masse, bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle zersetzbar. Wird durch kochende Salzsäure nicht verändert. Die Krystalle des Benzhydramids sind mehrentheils mit andern gemischt, deren Form und Verhalten auf einen von demselben verschiedenen Körper hinweisen.

Azobenzoyl. $C_{12}H_{30}N_4$. Der Rückstand von der Darstellung des Benzhydramids enthält Azobenzoyl und Nitrobenzoyl; man behandelt ihn mit dem 100fachen Gewichte kochenden Alkohols, aus welchem das erstere nach dem Erkalten kristallisirt. *Eigenschaften*: Feines, weißes, kristallinisches, durch die Wärme unter Zurücklassung von Kohle zersetzbares Pulver. Kann seiner Zusammensetzung nach aus Benzoyl entstanden seyn, von welchem sich 3 Atome mit 4 At. Ammoniak in Wasser und Azobenzoyl zerlegt haben; $C_{12}H_{30}O_6 + N_4H_{12} = C_{12}H_{30}N_4 + H_{12}O_6$.

Nitrobenzoyl. $C_{14}H_{10}N_2$. *Darstellung*: Der in kochendem Alkohol unlösliche Rückstand von der Darstellung des Azobenzoyls ist Nitrobenzoyl (Azotide benzoilique). *Eigenschaften*: Geschmackloses, weißes, kristallinisches, in Weingeist sehr schwerlösliches Pulver, wird durch eine hohe Temperatur zerstört. Wird durch Alkalien in einen andern kristallinischen Körper zersetzt.

Benzimid.

Entdeckt von *Laurent*. Formel: $C_{28}H_{22}O_4N_2$. Bestandtheil des rohen Bittermandelöls. *Eigenschaften*: Weißse, geruchlose, flockige, ungemeyn leichte, perlmutterartig glänzende Nadeln und Lamellen, unlöslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, etwas mehr in Holzgeist; schmilzt und erstarrt bei $167^\circ C.$, leicht entzündlich, brennt mit rother, rufsender Flamme, löslich und zersetzbar durch Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure; die letztere wird dadurch dunkelindigblau, bei Gegenwart von Feuchtigkeit smaragdgrün, gefärbt. Nach *Laurent* zerfällt es mit Säuren in Ammoniak und Benzoessäure, doch sind seine Versuche, aus Mangel an Materie, als nicht entscheidend über die Natur derselben zu betrachten. Ueber die Art seiner Bildung weiß man nichts, der Formel nach kann es angesehen werden als wasserfreies saures benzoesaures Ammoniak, welches 2 At. Wasser verloren hat.

Isomere Verbindungen des Benzoyls.

Benzoin.

Entdeckt von *Robiquet* und *Boutron Charlard*. Empirische Formel: $C_{14}H_{12}O_2$. Entsteht bei Berührung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Alkalien, nicht mit reinem Benzoylwasserstoff. *Darstellung*: Der Rückstand von der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür ist ein Gemenge von Benzoin mit Kalk und Eisenoxidulhydrat; man behandelt ihn mit Salzsäure, welche Eisen und Kalk auflöst, und reinigt das zurückbleibende Benzoin durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle. Rohes Bittermandelöl wird in der Wärme in Kalk- oder Barytwasser vollkommen gelöst und diese Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden lang in siedendes Wasser gestellt, wo sie sich mit feinen, Schneeflocken ähnlichen, Kristallen anfüllt, die man durch Auflösen in Alkohol nach dem Abkühlen rein erhält.

Eigenschaften. Klare, farblose, stark glänzende, geruch- und geschmacklose Prismen, bei 120° schmelzbar, in höherer Temperatur ohne Veränderung destillirbar, leicht entzündlich, mit rufsender Flamme brennend, unlöslich in kaltem, wenig in kochendem Wasser, löst sich in ko-

chendem Alkohol leichter als in kaltem. Löslich in Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe, in der Hitze braun, grün, zuletzt schwarz werdend unter Entwicklung von schwefliger Säure, in wässrigen Alkalien nicht löslich; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht benzoesaures Alkali unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Von einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe gelöst, beim Kochen in Benzilsäure übergehend; wird beim Durchtreiben seines Dampfes durch eine glühende Glasröhre in einen öligen Körper verwandelt vom Geruch des Bittermandelöls, der an der Luft sich in Benzoensäure verwandelt (Benzoylwasserstoff), wird durch Brom zersetzt, Chlorgas entzieht ihm beim Schmelzen Wasserstoff, wodurch es in Benzil übergeht.

Erklärung. Die Rolle, welche die Blausäure bei der Bildung des Benzins durch die Einwirkung der Alkalien auf Benzoylwasserstoff spielt, ist bis jetzt noch dunkel; es ist Thatsache, daß es aus reinem Benzoylwasserstoff nicht hervorgebracht werden kann, daß es aber nach wenigen Stunden entsteht, wenn zu einer heifs erhaltenen Auflösung von Benzoylwasserstoff in Barytwasser sehr wenig Blausäure zugesetzt wird. Nach der Abscheidung des Benzins findet sich in der Flüssigkeit Ammoniak und Benzoensäure, aber nur Spuren von Mandelsäure.

Hydrobenzoinamid. Benzoinamid. Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzamid. *Darstellung:* Man erwärmt *Benzoin* gelinde mit wässrigem Ammoniak. *Eigenschaften:* Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, destillirbar ohne Zersetzung.

Benzil.

Synon. Benzoyl von *Laurent*; von demselben zuerst erhalten. Empirische Formel: $C_{14}H_{10}O_2$. *Darstellung:* Man leitet über geschmolzenes Benzoin solange Chlorgas, als man noch ein Entweichen von Chlorwasserstoffsäure bemerkt. Die rückbleibende nach dem Erkalten kristallinische Masse wird in heissem Alkohol gelöst, aus dem sich nach dem Erkalten reines Benzil absetzt. Der Rückstand von der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür besteht zuweilen aus einem Gemenge von Benzil mit Benzoin, sie lassen sich leicht durch Kristallisation von einander trennen.

Eigenschaften. Grosse schwefelgelbe, durchscheinende, regelmässige sechsseitige Säulen, dem rhomboidalen Systeme angehörend, farblos, geruch- und geschmacklos, schmelzbar bei $90-92^\circ$, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von der Härte des Zuckers, zwischen den Zähnen knirschend, unzersetzt destillirbar, an der Luft erhitzt entzündlich, mit rother rufsender Flamme verbrennend, löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus wieder fällbar durch Wasser, unlöslich und unzersetzbar beim Kochen mit wässriger Kalilauge, löslich unter Zersetzung in einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat mit violettblauer Farbe und in Benzilsäure übergehend.

Benzilsäure.

Entdeckt von *J. L.* Formel: $C_{28}H_{22}O_6 + aq$. *Darstellung:* Man kocht Benzoin oder Benzil mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, worin es sich leicht mit violetter Farbe löst, die beim Kochen wieder verschwindet, setzt von Zeit zu Zeit neue Mengen der frischen Kalilösung zu, und zwar so lange als bei jedem Zusatz sich die Flüssigkeit noch blau färbt, neutralisirt alsdann vorsichtig mit Salzsäure, wo sich etwas harzartige Materie abscheidet, die man von der kochend heissen Flüssigkeit abfiltrirt; man setzt dem Filtrat einen Ueberschufs von Salzsäure zu und läßt erkalten, wo Benzilsäure kristallisirt.

Eigenschaften. Durchsichtige, farblose, glänzende, rhomboedrische Kristalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, beim Erkalten der Auflösung der harzhaltigen Säure wird die Flüssigkeit vor der Kristallbildung trübe milchähnlich, schmelzbar bei 120° , nicht flüchtig, in

höherer Temperatur sublimirt Benzoesäure, es entwickelt sich ein veilchenblau gefärbter Dampf und es bleibt Kohle zurück. Kalt mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung färbt sich diese lebhaft carminroth.

Ausser dem Silbersalze, was man in Gestalt eines weissen kristallinischen, im Wasser unlöslichen, Niederschlags erhält, sind keine Verbindungen dieser Säure bekannt; in diesem Salz ist das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent Silberoxid ersetzt.

Erklärung. Wenn man zu 2 At. Benzil die Elemente von 2 At. Wasser hinzurechnet, so hat man die Zusammensetzung der Benzilsäure, in welcher letzteren 1 At. Wasser als Hydratwasser zu betrachten ist, indem es durch Metalloxide vertreten werden kann. Die Menge der erwähnten harzartigen Materie, die sich gleichzeitig mit dieser Säure bildet, ist gering und steht wahrscheinlich damit in keiner Beziehung. An der Bildung der Benzilsäure aus Benzoin scheint der Sauerstoff der Luft wesentlichen Antheil zu haben, doch sind alle diese Vorgänge noch nicht gehörig erforscht.

Azobenzoid. $C_{42}H_{55}N_2$? Bittermandelöl, was durch Dampf-Destillation aus bittern Mandeln per descensum dargestellt war, gab mit Ammoniak zusammengestellt einen braunen, zähen Körper, der durch Alkohol und Aether von allem Löslichen befreit, Azobenzoid zurückliefs. Weifser, pulverförmiger, nicht kristallinischer Körper; zerlegbar durch Hitze (*Laurant*).

In die Benzoylreihe gehörende Verbindungen.

Amygdalin.

Von *Robiquet* und *Boutron Charlard* entdeckt. Formel im wasserfreien Zustande $C_{40}H_{54}N_2O_{22}$. Bestandtheil der bittern Mandeln und der Beeren des Kirschlorbeers (*Winkler*). *Darstellung:* Bittere Mandeln werden feingepulvert und zur Entfernung des fetten Oels zwischen heifsen Eisenplatten ausgepresst. Die rückständige Kleie kocht man wiederholt mit Weingeist von 93—94 p. c. aus, destillirt von den erhaltenen Abkochungen den Weingeist, am besten im Wasserbade, ab, verdünnt den syrupartigen Rückstand mit Wasser, setzt etwas Hefe hinzu und überlässt ihn an einem warmen Orte sich selbst. Nach dem Aufhören der bald eintretenden Gährung filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie im Wasserbade zur Syrupconsistenz ab und mischt sie mit Alkohol von 94 p. c. Alles Amygdalin schlägt sich beinahe vollständig in Gestalt eines weissen kristallinischen Pulvers nieder. Man presst es aus und reinigt es durch neue Kristallisationen aus Alkohol.

Eigenschaften. Aus Alkohol kristallisirt stellt das Amygdalin seiden-glänzende Schuppen oder kurze Nadeln dar, geruchlos, von schwach bittermandelartigem Geschmack, einer höheren Temperatur ausgesetzt zerlegt es sich unter Aufblähen mit einem Geruch nach Weifsdornblüthe und hinterlässt eine voluminöse Kohle; kaum löslich bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreiem Alkohol, in kochendem leichter; die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle enthalten Alkohol, den es an der Luft verliert. In Wasser löst es sich leicht und in großer Menge, eine bei 40° gesättigte Auflösung giebt beim Erkalten große, seidenartig glänzende, durchsichtige Prismen, welche 6 Atome (10,57 p. c.) Wasser enthalten, wovon sie über concentrirter Schwefelsäure 2 Atome (3,52 p. c.) verlieren. In trockenem Chlorgas bleibt es unverändert, in feuchtem wird es zersetzt, indem es aufschwillt und ein weifses, nicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver hinterlässt, was nicht untersucht ist. Bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, zerfällt es in Ammoniak, Benzoylwasserstoff, Benzoesäure, Ameisensäure und Kohlensäure, welche letzteren bei der Destillation übergehen; mit ätzenden Alkalien wird es zerlegt in amygdalinsäure Salze und Ammoniak, mit übermangansäurem Kali zerfällt es in cyansäures und benzoensäures Kali.

Erklärung. Das Amygdalin ist in den bittern Mandeln fertig gebildet enthalten und wird durch Weingeist neben Zucker daraus aufgenommen; letzterer verhindert die Kristallisation des Amygdalins, welche Schwierigkeit durch Gährung hinweggeräumt wird. Man erhält 3 — 4 p. c. Amygdalin.

Amygdalinsäure.

Von *W.* und *J. L.* entdeckt. Formel der wasserhaltigen: $C_{40}H_{52}O_{24}$ + aq. *Darstellung:* Man löst Amygdalin in Barytwasser und erhält die Auflösung so lange im Sieden, als noch Ammoniak entwickelt wird; man schlägt alsdann allen Baryt mit Schwefelsäure nieder und dampft im Wasserbade ab. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, nicht kristallinische Masse, von angenehm saurem Geschmack, zerfließt an feuchter Luft, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird mit Salpetersäure oder mit Manganhypoxid und Schwefelsäure erwärmt zerlegt, wobei Benzoylwasserstoff, Ameisensäure und Kohlensäure sich entwickeln. Bildet mit allen Basen lösliche Salze, mit Bleioxid ein basisches unlösliches Salz; sie sind sehr wenig untersucht. In dem trocknen amygdalinsäurehaltigen Baryt ist das in obiger Formel angeführte Kristallwasser durch 1 At. Baryt ersetzt.

Anhang zu den Benzoylverbindungen.

Blausäurehaltige Auflösung von Benzoylwasserstoff in Wasser.

Bittermandelwasser.

§. 68. *Darstellung.* Der Rückstand von 2 Pfund durch Auspressen zwischen heißen Eisenplatten von allem fetten Oel befreiten bittern Mandeln wird in einem verschließbaren Destillirapparate mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach zwölfstündiger Digestion der Destillation unterworfen. (Um das Anbrennen zu vermeiden geschieht diese am zweckmäßigsten durch Dampfdestillation oder in einem Bade von Chlorcalcium.) Von dem Destillate werden zwei Pfund aufgefangen. (*Geiger.*)

§. 69. *Eigenschaften.* Weislich trübe Flüssigkeit von starkem Geruch und Geschmack nach Blausäure und Bittermandelöl; meistens setzt sich daraus in der Ruhe eine gewisse Quantität Oel ab (blausäurehaltender Benzoylwasserstoff). Nach 24 Stunden wird sie klar und wird oft in lufthaltenden Flaschen wieder trübe. Enthält frisch bereitet in der Unze $1\frac{1}{4}$ Gran wasserfreie Blausäure, dieser Gehalt vermindert sich sehr schnell mit der Dauer des Aufbewahrens. (Dieses Wasser besitzt die Eigenthümlichkeit, daß sein Blausäuregehalt durch directen Zusatz von salpetersaurem Silberoxid nicht abcheidbar ist, sie erfolgt vollkommen, wenn das Wasser mit salpetersaurem Silberoxid und Ammoniak versetzt und das Ammoniak nach einiger Zeit mit Salpetersäure neutralisirt wird, wo sich Cyansilber niederschlägt. Eine Auflösung von reinem Benzoylwasserstoff, dem man Blausäure zusetzt, verhält sich auf dieselbe Weise. Mit Salzsäure vermischt abgedampft liefert dieses Wasser einen Rückstand von Salmiak und Mandelsäure.)

Wird als Arzneimittel angewendet; ist giftig.

Kirschchlorbeerwasser.

§. 70. *Darstellung.* 2 Theile frische Blätter von *Prunus Lauro-cerasus L.* werden mit Wasser der Destillation unterworfen und 3 Theile des Destillats aufgefangen. Verhält sich wie das Bittermandelwasser und dient zu demselben Gebrauche.

Die meisten Pharmacopoen schreiben zur Darstellung beider Wasser einen Zusatz von Weingeist zu, welcher vor der Destillation zwecklos und nachtheilig ist; dem dargestellten Wasser zugesetzt hindert der Weingeist hingegen das Trübwerden, giebt aber alsdann leicht Veranlassung zum Sauerwerden.

Bildung des Benzoylwasserstoffs aus bittern Mandeln.

Das Weisse der süßen sowie der bittern Mandeln besteht zum großen Theil aus einer Materie, welche in hohem Grade ausgezeichnet ist durch eine eigenthümliche Zersetzung, die sie bei Gegenwart von Wasser und Amygdalin selbst erleidet und auf Amygdalin hervorbringt. *W.* und *J. L.* bezeichneten diese Materie mit *Emulsin*. *Robiquet* hat diese Substanz isolirt und *Synaptase* genannt. Sie ist im Wasser löslich, wird durch Weingeist in weissen Flocken gefällt, die sich wieder in Wasser lösen, wird weder durch Säuren noch durch essigsäures Bleioxid gefällt, wird bei 60° coagulirt wie Eiweiß, enthält Stickstoff und zerlegt sich mit Alkalien gekocht in Ammoniak und eine neue Säure. Löst man 10 Theile Amygdalin in 100 Theilen Wasser und setzt eine Emulsion von süßen Mandeln oder eine Auflösung von 1 Th. Synaptase in 10 Wasser hinzu, so geht augenblicklich die erwähnte Veränderung vor sich, das Gemisch wird in reflectirtem Lichte schwach opalisirend ohne seine Klarheit zu verlieren; man bemerkt in der Mischung den Geruch nach Bittermandelöl, und bei der Destillation geht mit dem Wasserdampfe Blausäure und Benzoylwasserstoff über. Der Rückstand ist trübe von coagulirter Synaptase, er liefert abgedampft eine sehr süße Flüssigkeit, welche kristallisirbaren Zucker enthält, nach der Zerstörung dieses Zuckers durch Gährung findet man im Rückstand eine nicht flüchtige Säure. Die Menge des Zuckers ist größer, als das Amygdalin seinen Bestandtheilen nach enthalten kann; an seiner Bildung scheinen die Elemente des Synaptas wesentlichen Antheil zu haben.

Die vollständige Zersetzung ist abhängig von der Menge des Wassers, worin Amygdalin und Synaptase gelöst sind; beträgt sie weniger, als der abgeschiedene Benzoylwasserstoff bedarf, um davon gelöst zu werden, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzersetzt. Coagulirtes Synaptas hat keine bemerkbare Wirkung auf Amygdalin.

Diese Thatsachen erklären eine Reihe von Erscheinungen, die man schon lange kennt. In den frischen bittern Mandeln ist Synaptas neben Amygdalin und fettem Oel in einer Weise enthalten, daß die beiden ersteren auf einander keine Wirkung ausüben können. Durch die Entfernung des Wassers beim Trocknen der Mandeln wird jeder Wirkung dieser Art eine Grenze gesetzt. Beim Pressen der zerriebenen Mandeln wird das fette Oel getrennt, und beim Behandeln der Kleie mit siedendem Weingeist löst sich das Amygdalin auf, während Synaptas coagulirt wird.

Wird die Bittermandelkleie mit Wasser befeuchtet, so geht augenblicklich die oben beschriebene Zersetzung vor sich; man bemerkt Geruch und Geschmack von Blausäure und Bittermandelöl; wird eine Emulsion mit wenig Wasser davon gemacht, so bleibt eine Portion Amygdalin unzersetzt; man kann es durch Zusatz von Weingeist von den darin unlöslichen Materien trennen und kristallisirt erhalten. Ist die Quantität Wasser hinreichend, so findet sich nach einiger Zeit kein freies Amygdalin mehr vor.

Läßt man die Bittermandelkleie in siedendes Wasser fallen, so wird das Synaptas in den Zustand versetzt, wo es aufhört zersetzend zu wirken, man erhält bei der Destillation keine Spur von Blausäure oder Bittermandelöl.

Bei der Destillation der Bittermandelkleie zum Behuf der Darstellung des Oels und der in der Arzneikunde gebräuchlichen destillirten Wasser muß aus den angeführten Gründen die Bittermandelkleie mit etwa 20 Th. lauwarmen Wassers angerührt und dieses Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen bleiben.

100 Theile Amygdalin geben 47 Theile rohes Bittermandelöl, was 5,9 wasserfreie Blausäure enthält, und 17 Gran Amygdalin in einer Unze Mandelmilch von süßen Mandeln gelöst, giebt eine Flüssigkeit, worin 1 Gran wasserfreie Blausäure enthalten ist; diese Mischung ist als Arzneimittel in Vorschlag gebracht worden. Da Benzoylwasserstoff und Blausäure vor allen andern Materien ausgezeichnet sind durch ihre Neigung in Berührung mit Wasser und Luft neue Verbindungen einzugehen, oder sich in neue Produkte zu zerlegen, so ist das destillierte Bittermandelwasser ein je nach der Dauer der Aufbewahrung höchst veränderliches Arzneimittel.

Die Blätter des Kirschlorbeers scheinen ebenfalls Amygdalin zu enthalten neben einem Körper, welcher bei der Destillation derselben mit Wasser auf eine ähnliche Weise darauf zersetzend einwirkt wie Synaptas, indem das destillierte Kirschlorbeerwasser die nämlichen Bestandtheile enthält wie das destillierte Bittermandelwasser.

Das Amygdalin enthält in 1 Atom die Elemente von 1 Aeq. Blausäure, 2 Aeq. Benzoylwasserstoff, 1 At. Zucker ($C_6H_{10}O_5$), 2 Aeq. Ameisensäure und 7 Atome Wasser; die Amygdalinsäure die Elemente von 2 At. Benzoylwasserstoff, 1 At. Zucker, 3 Aeq. Ameisensäure und 6 At. Wasser. *Robiquet* machte neuerdings (*Journal de pharm.* 1838 S. 328) ein Verfahren bekannt, nach welchem man den eigenthümlichen Stoff aus den süßen Mandeln, nämlich das Synaptas, dem die Eigenschaft angehört, das Amygdalin in Berührung mit Wasser zu zerlegen, auf folgende Weise gewinnt. Durch Pressen von allem fetten Oel möglichst befreite süße Mandeln werden in ihrem doppelten Gewicht Wasser vertheilt und nach zweistündiger Maceration einem steigenden Druck in einer Presse unterworfen. Man filtrirt die erhaltene Flüssigkeit, setzt Essigsäure hinzu so lange sich ein dicker weißer Niederschlag, von sogenanntem vegetabilischem Eiweiß, bildet, vermischt sie sodann mit essigsaurem Bleioxid zur Abscheidung des Gummi's, und erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, worin freie Essigsäure, essigsaures Bleioxid, Zucker und Synaptas allein enthalten sind; durch Schwefelwasserstoffgas entfernt man das Bleioxid und schlägt sodann durch Weingeist das Synaptase nieder, Zucker und freie Essigsäure bleiben aufgelöst. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Nach dem Trocknen stellt das Synaptas eine gelblichweiße, hornartige, harte, brüchige, undurchsichtige, poröse Masse dar, sehr löslich in kaltem Wasser, die wässerige Auflösung zerlegt sich sehr bald von selbst, sie wird trübe, es bildet sich darin ein weißer Niederschlag und sie nimmt einen Fäulnißgeruch an. In der frischen Auflösung bewirkt Iodtinktur eine intensive rosenrothe Färbung, ohne Niederschlag. Die Zusammensetzung dieser Materie ist noch nicht ausgemittelt.

Wenn einer Emulsion von süßen Mandeln mit Aether alles fette Oel entzogen wird, so erhält man eine klare dickliche Flüssigkeit, welche mit Alkohol vermischt, einen dicken weißen Niederschlag fallen läßt, welcher zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, es ist dies der Körper, welcher von *W.* und *J. L. Emulsin* genannt wurde, der aber, wie es nach der Darstellungsmethode von *Robiquet* scheint, vegetabilisches Eiweiß eingemengt enthält. *Richardson* und *Thomson* haben dieses Emulsin analysirt und darin in zwei Analysen gefunden:

Kohlenstoff	49,025	—	48,555
Wasserstoff	7,788	—	7,677
Sauerstoff	24,277	—	25,026
Stickstoff	18,910	—	18,724
	100,000	—	100,000

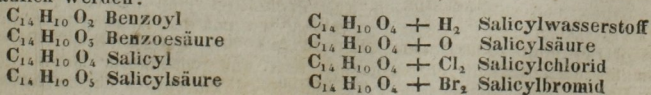
Mit Baryt oder kaustischen Alkalien gekocht entwickelt dieser Körper reichlich Ammoniak.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoylverbindungen.

In dem Vorhergehenden sind die Benzoylverbindungen nach einer Ansicht entwickelt worden, die sich auf eine natürliche Weise an das Verhalten der einfachen Radikale anschließt, mit den Abweichungen und Verschiedenheiten jedoch, die in der Zusammengesetztheit des Benzoyls begründet liegt und an und für sich vorausgesetzt werden müssen. Das Bittermandelöl läßt sich übrigens auch als eine Verbindung von 2 At. Benzoesäure mit einem Kohlenwasserstoff betrachten, der nach der Formel $C_{14}H_{10} + 6H$ zusammengesetzt ist. Das eigentliche Radikal der Benzoylverbindungen wäre hiernach ein nach der Formel $C_{14}H_{10}$ zusammengesetzter Kohlenwasserstoff, die Benzoesäure wäre die höchste Oxidationsstufe $C_{14}H_{10} + O_3$, und in dem Bittermandelöl die, diesem Oxide correspondirende, Wasserstoffverbindung enthalten; das Benzoylchlorid würde nach dieser Ansicht eine Verbindung seyn von 2 At. Benzoesäure mit dem correspondirenden Chlorid dieses Radikals $2C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$. In der anorganischen Chemie existiren in dem chromsauren Chromchlorid, molybdänsauren Molybdänchlorid analoge Verbindungen. Es ist schwer, nach dieser von *Dumas* zuerst aufgestellten Vorstellung sich Rechenschaft über die Bildung des Hydrobenzamid, des Benzamid und anderer Verbindungen zu geben. *Mitscherlich* betrachtet die sublimirte Benzoesäure als eine wasserfreie Säure, welche aus 2 At. Kohlensäure und 1 At. Benzol ($C_{12}H_{12}$) besteht, bei dem Zusammenbringen mit einer Base würden nach ihm 2 At. Wasserstoff aus dem Benzol sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Kohlensäure zu Wasser verbinden; und ein wasserfreies benzoesaures Salz würde Benzid ($C_{12}H_{10}$) und wasserfreie Oxalsäure (C_2O_3) enthalten. Es fehlen alle Beweise, um einer oder der andern dieser Meinungen eine vorzugsweise Gültigkeit zu geben.

Salicyl.

Unter dem Namen *Salicylwasserstoff* beschrieb *Piria* eine eigenthümliche Säure, welche von ihm als Zersetzungsprodukt des *Salicins* in dem Laboratorium des Herrn *Dumas* entdeckt wurde. Das Interesse, welches dieser Körper durch seine ungewöhnlichen Eigenschaften erregte, wurde dadurch ausnehmend gesteigert, daß *Dumas* es sehr wahrscheinlich zu machen wußte, daß dieser Körper identisch sey mit dem einen Bestandtheile eines ätherischen Oels, welches *Pagenstecher* zuerst durch Destillation der Blüten der *Spiraea Ulmaria* erhielt und der von *Löwig* als *Sproylwasserstoffsäure* beschrieben wurde. Durch genaue Analysen von *Ettling* wurde die Identität beider Materien ausser allen Zweifel gestellt. Die Zusammensetzung dieser aus Salicin erhaltenen öligen Säure, so wie der Säure aus dem Oel der *Spiraea Ulmaria*, ist nach *Piria* und *Ettling* dieselbe, wie die der kristallisirten Benzoesäure. Diese Säure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, welche die Zusammensetzung der benzoesauren Salze besitzen; allein die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften ist so groß, daß sie mit einander nicht verwechselt werden können. Aus dem Verhalten der Säure gegen Chlor und ätzende Alkalien schloß *Dumas*, daß sie ein Radikal enthalte, was als eine höhere Oxidationsstufe des Benzoyls angesehen werden könne; dieses Radikal bilde mit Wasserstoff die *Salicylwasserstoffsäure*, mit Sauerstoff die *Salicylsäure*; beim Zusammenbringen mit Chlor, Brom und Iod werde der Wasserstoff dieser Säure ersetzt durch ein Aequivalent von diesen einfachen Körpern, eine Zersetzungsweise, welche er vergleicht mit der Bildung des Benzoylchlorids aus Bittermandelöl; diese Ansicht wird in den folgenden Formeln anschaulich werden:



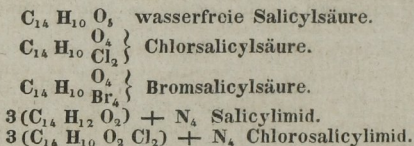
Wenn man lediglich die Zusammensetzung dieser Verbindungen ins Auge faßt, so erscheint diese Ansicht ausserordentlich wahrscheinlich; sie ist, was hier bemerkt zu werden verdient, von *Löwig* für die Constitution des Oels der Spir. ulmaria mehrere Jahre früher, ehe man den Zusammenhang beider auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Stoffe ahnen könnte, aufgestellt worden, obwohl sich später seine analytischen Resultate nicht bestätigten. Aus den neueren Untersuchungen über die Zusammensetzung vieler von organischen Säuren gebildeten Salze ergibt sich, daß sehr viele, vielleicht alle diese Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen; obwohl wir also der Ansicht von *Dumas* den Vorzug geben, so haben wir es doch für nützlich gehalten, bis zur Entscheidung dieser wichtigen Fragen in der Beschreibung aller dieser Körper die Form beizubehalten, welche man in der anorganischen Chemie gewöhnt ist.

Die Formel der Salicylwasserstoffsäure wird hiernach $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$, sie wäre isomerisch mit der Benzoesäure; wir bezeichnen sie als das *Hydrat der salicyligen Säure*. Diese Säure besitzt ihrem Verhalten nach einen doppelten Charakter: gegen Basen spielt sie die Rolle einer starken Säure und gegen Ammoniak und Salzbilder verhält sie sich genau wie Benzoylwasserstoff.

Aus dem Verhalten dieser Säure und der Chlorverbindung gegen Ammoniak und aus ihrer Fähigkeit, mit Kali und Natron saure Salze zu bilden, scheint nun hervorzugehen, daß die salicylige Säure zu der Benzoesäure in der nemlichen Beziehung stehe, wie die Knallsäure oder Cyanursäure zu der Cyansäure; in der Art also, daß als Wasserstoffsäuren betrachtet, die salicylige Säure das *zweifache Radikal* der Benzoesäure mit 4 oder das *dreifache Radikal* derselben in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff enthalten würde.

Als Sauerstoffsäure angesehen wäre die Benzoesäure eine *einbasische*, die salicylige Säure eine *zwei-* oder *dreibasische* Säure.

Die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors und Broms auf salicylige Säure entstehen, entbehren durchaus den Charakter der Verbindungen von Chlor mit Radikalen, indem das Chlor oder Brom darin nicht ersetzt werden können durch andere einfache Körper; sie lassen sich betrachten als Salicylsäure, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff vertreten ist durch 1 Aeq. Chlor oder Brom; sie besitzen in der That den Charakter der Säuren.



Salicylige Säure.

Synonyme: Salicylsäure, Salicylwasserstoff, Spiroylwasserstoffsäure (Löwig). Formel: $C_{14}H_{10}O_5 + aq$. Entdeckt von *Pagenstecher* in dem flüchtigen Oel der Spiraea ulmaria, als Zersetzungsprodukt des Salicins von *Piria*, welcher letztere seine Natur und Zusammensetzung ausmittelte. Die Identität beider wurde durch *Dumas* höchst wahrscheinlich gemacht, durch die Analyse der Säure aus dem Spiraea-Oel durch *Ettling* bewiesen.

Darstellung. Das flüchtige Oel der Blüten der Spiraea Ulmaria wird mit etwas überschüssiger verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen, so lange noch das Destillat Oeltröpfchen enthält. Die rückständige Auflösung von salicyligsaurem Kali übersättigt man nun mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt aufs neue, wo mit den Wasserdämpfen salicylige Säure übergeht. Oder nach *Piria*: Man unterwirft eine Mischung von Salicin, saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure der Destillation. Am besten 1 Th. Salicin, 1 Th. saures chromsaures Kali,

2½ Th. Schwefelsäurehydrat und 20 Th. Wasser. In einem Theil des letzteren löst man vorher das Salicin auf, mit dem andern Theil verdünnt man die Schwefelsäure und mischt alles in einer Retorte, worauf sich unter Selbsterhitzung ein gelindes Brausen zeigt, nach dessen Aufhören man die Destillation beginnt. ½ Pfund Salicin giebt etwa 2 Unzen salicylige Säure. (*Ettling.*) Die Destillate enthalten in beiden Fällen salicylige Säure, welche sich aus der wässerigen Flüssigkeit absetzt; sie wird durch Waschen mit etwas Wasser und durch Rectifikation über Chlorcalcium gereinigt.

Eigenschaften. Farblose oder schwachgelbliche, ölarartige, entzündliche, mit rufsender Flamme brennende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von 1,1731 spec. Gewicht, siedet bei 196,5° (aus Salicin dargestellt, *Piria*), (das Oel der Spiraea ulmaria siedet bei 182° *Ettling*), wird bei -20° fest (*Löwig*), von brennendem Geschmack und aromatisch angenehmen Geruch, mischbar mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, die Auflösung röthet die Lackmuskintur und entfärbt sie später, Lackmuspapier wird davon anfangs grün gefärbt, später gebleicht. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure zersetzt, mit Chlor und Brom zusammengebracht wird der Säure 1 Aequivalent Wasserstoff entzogen, welche Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bilden, und durch 1 Aeq. Chlor oder Brom ersetzt; es entsteht Chlorsalicylsäure, Bromsalicylsäure. Mit Kalihydrat im Ueberschuss behandelt entwickelt das Hydrat der salicyligen Säure Wasserstoffgas, es entsteht Salicylsäure. Mit Kalium gelind erwärmt entwickelt sich ebenfalls Wasserstoffgas unter Bildung von salicyligsaurem Kali.

Salicylige Säure und Basen.

Die salicylige Säure vereinigt sich mit den Metalloxiden zu den salicyligsauren Salzen, indem ihr Hydratwasser ersetzt wird durch 1 Aeq. Metalloxid. Die Verbindungen der salicyligen Säure mit den Alkalimetallen und Ammoniak sind löslich und besitzen eine alkalische Reaction, alle übrigen unlöslich; die meisten dieser Verbindungen sind gelb und enthalten Kristallwasser. Eine Auflösung von Salicylwasserstoffsäure färbt Eisenoxydsalze violettroth, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit; in essigsaurem Kupferoxyd bringt sie einen grünen Niederschlag hervor. Alle Verbindungen der Salicylwasserstoffsäure werden durch stärkere Säuren unter Abscheidung der Salicylwasserstoffsäure zersetzt.

Salicyligsaures Ammoniak.

Salicyligsaures Ammoniumoxyd. Wahrscheinliche Formel: $C_{14}H_{10}O_5 N_2 H_8 O$. *Darstellung:* Man übergießt Salicylwasserstoffsäure mit concentrirtem Ammoniak. *Eigenschaften:* Feste gelbe Masse, geschmacklos, von schwachem Rosengeruch, im Wasser und Alkohol sehr wenig mit gelber Farbe löslich, in heissem Alkohol leicht; nach dem Erkalten der gesättigten Lösung erhält man zarte, durchsichtige, büschelförmig vereinigte Nadeln von hellgelber Farbe. Zersetzt sich im feuchten Zustande leicht, wird schwarz, halbflüssig, entwickelt Ammoniak und einen durchdringenden Geruch nach Rosen. (*Löwig.*) Trockne salicylige Säure absorbiert leicht trocknes Ammoniakgas, die Verbindung ist nach *Ettling* aus 3 At. salicyliger Säure und 2 Aeq. Ammoniak zusammengesetzt (in 100 Th. 91,1681 Säure und 8,8319 Ammoniak).

Salicylimid. Formel: $C_{42}H_{36}O_6 N_4$. Löst man salicylige Säure in ihrem dreifachen Volum Weingeist und setzt tropfenweise Aetzammoniak zu, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Brei von feinen gelben Nadeln. Bei schwacher Erwärmung lösen sich die Kristalle vollständig auf und es bilden sich in dieser Auflösung bei ruhigem Stehen goldgelbe, glänzende, durchsichtige Prismen, welche im trocknen Zustande hart und pulverisierbar sind. Bei der Bildung dieses Körpers zerlegen sich 3 At. salicyliger Säure (als dreibasische Säure betrachtet 1 Atom der Säure) mit 2 Aeq. Ammoniak unter Abscheidung von 6 At. Wasser. Die weingeistige

Flüssigkeit, in der sich dieser Körper gebildet hat, ist nicht mehr vermögend, selbst nicht bei Siedhitze, die gebildeten Kristalle wieder aufzulösen; sie bedürfen eines dreimal größeren Volumens Alkohol. Dies scheint zu beweisen, dafs sich im Anfang salicylignsaures Ammoniak bildet, welches, leicht in Weingeist löslich, bei längerer Berührung mit Ammoniak und langsamer Ausscheidung in Salicylimid übergeht. Durch trockne Destillation wird dieser Körper unter Rücklassung von Kohle zersetzt. Durch Säuren und Alkalien wird er zerlegt in salicylige Säure und Ammoniak; er ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich. (Ettling.)

Salicylignsaures Kali. Neutrales. Formel: $C_{14}H_{10}O_5 + KO$. Salicylige Säure erstarrt, mit Kalilauge zusammengebracht, zu einer gelben glimmerartigen Masse von salicylignsaurem Kali; man stellt es am besten dar, indem man in eine warme Auflösung von Kalihydrat in Alkohol Salicylwasserstoffsäure bringt und erkalten läfst, wo sich die Verbindung rein in beinahe farblosen, vierseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln abscheidet. Es ist sehr löslich im Wasser, schwärzt sich im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt; es enthält Kristallwasser, was es bei 100° verliert.

Saures. Formel $2C_{14}H_{10}O_5 + \begin{matrix} KO \\ aq \end{matrix}$ } Löst man das neutrale Salz in heifsem Alkohol und setzt salicylige Säure hinzu, so kristallisirt beim Erkalten saures Salz in gelblichweißen, feinen, langen, glänzenden Nadeln. Im trocknen Zustande wird es bei 120° gelb. Zerlegt sich mit Wasser in Säure, die sich abscheidet, und in neutrales Salz.

Salicylignsaures Natron, Kalk, Baryt und Magnesia können direct hervorgebracht werden, ihre Eigenschaften sind die der Kaliverbindung; das salicylignsaure Natron enthält 2 At. Kristallwasser, was es bei 120° abgibt, das Natron bildet ebenfalls ein saures, in feinen, glänzenden Nadeln kristallisirendes Salz; salicylignsaures Kupferoxid ist wasserfrei, von grüner Farbe; die Zink- und Quecksilberverbindungen sind gelb und unlöslich.

Salicylignsaures Bleioxid. Basisches. Löst man salicylige Säure in schwachem Alkohol und setzt der kochenden Flüssigkeit essigsäures Bleioxid zu, so setzt sie beim Erkalten salicylignsaures Bleioxid ab, welchem eine gewisse Menge Säure anhängt, die man durch kochenden Alkohol hinwegnehmen kann. *Eigenschaften:* Citrongelbes Pulver, was beim Erhitzen sich unter Wasser- und Säureverlust aufbläht, unlöslich im Wasser. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14}H_{10}O_5 + 2PbO$ ausgedrückt. Fällt man basisch essigsäures Bleioxid mit salicylignsaurem Säure, so erhält man ein säurefreies gelbes Pulver von derselben Zusammensetzung.

Salicylignsaures Silberoxid. Silberoxid löst sich in wässriger salicylignsaure Säure, wie es scheint unter Zersetzung, auf. (Löwig.) Ist darauf ohne bemerkbare Wirkung. (Ettling.) Vermischt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxid mit salicylignsaurem Kali, so entsteht ein grün-gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen ohne Gasentwicklung reducirt, indem das Gefäß mit glänzendem metallischem Silber überzogen wird.

Salicylsäure.

Die Salicylige Säure verhält sich gegen Kalihydrat im Ueberschufs wie Benzoylwasserstoff, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich eine Säure, welche im wasserfreien Zustande nach der Formel $C_{14}H_{10}O_5$ zusammengesetzt ist. Ihre Eigenschaften und Verbindungen sind von dem Entdecker (Piria) nicht näher angegeben worden.

Chlorsalicylsäure.

Salicylchlorid. Chlorspiroyl. Formel: $C_{14}H_{10}O_5 \begin{matrix} \\ Cl_2 \end{matrix}$ } *Darstellung:* Man leitet trocknes Chlorgas durch wasserfreie salicylige Säure so lange sich noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt, nach dem Erkalten wird die Verbindung fest und kristallinisch; man reinigt sie durch Kristallisation aus

der warm gesättigten Lösung in Alkohol. *Eigenschaften*: Schwachgelbliche, schiefe rhombische Tafeln, von Perlmutterglanz, von eigenthümlich aromatischem Geruch, schmelzbar und flüchtig ohne Zersetzung, entzündlich, mit grüner Flamme verbrennend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und daraus kristallisirbar. Verbindet sich ohne Zersetzung mit Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Die weingeistige Lösung giebt mit essigsäurem Kupferoxid einen grüngelben, mit essigsäurem Bleioxid einen gelben Niederschlag; Eisenoxidsalze werden davon schwarzblau gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalium wird es unter Feuerentwicklung zersetzt. Durch Ammoniakgas wird es in Chlorosalicylimid verwandelt.

Durch ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, und seine Unzersetzbarkeit durch diese Körper, unterscheidet sich diese Chlorverbindung wesentlich von allen analogen Verbindungen zusammengesetzter Radikale; sie verbindet sich mit den Metalloxiden zu eigenthümlichen Salzen, in welchen 1 At. Chlorsalicylsäure verbunden ist mit 1 At. Metalloxid, in der Art, dafs sie betrachtet werden können als Verbindungen von Salicylsäure und Chlormetallen, $C_{14}H_{10}O_5 + Cl_2M$, ähnlich den Verbindungen des chromsauren Chromchlorids mit Alkalien oder Chlormetallen.

Chlorosalicylimid.

Bildung: Durch die Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorsalicylsäure. *Darstellung*: Man leitet trocknes Ammoniakgas in einem passenden Apparate über Chlorsalicylsäure so lange als noch Bildung von Wasser bemerkbar ist, die tiefgelbe Verbindung bleibt rein zurück. *Eigenschaften*: Fester gelber Körper, unlöslich in kaltem Wasser, zerlegbar durch kochendes Wasser, durch Säuren und Alkalien in Ammoniak und Chlorsalicylsäure.

Bei seiner Entstehung zerlegen sich 3 At. Chlorsalicylsäure mit 2 Aeq. Ammoniak in 6 At. Wasser und 1 At. Chlorosalicylimid: $C_{42}H_{30}Cl_6O_{12} + N_4H_{12} = 6H_2O + C_{42}H_{30}Cl_6O_6N_4$; es ist hiernach Salicylimid, in welchem 6 At. Wasserstoff vertreten sind durch 6 At. Chlor.

Bromsalicylsäure.

In der Darstellung, Eigenschaften und Verhalten gegen Ammoniak ist diese Verbindung vollkommen analog der Chlorsalicylsäure.

Iodsalicylsäure.

Salicylige Säure löst Iod in grosser Menge und ohne bemerkbare Zersetzung auf und bildet damit eine schwarzbraune Flüssigkeit. Iodsalicylsäure erhält man durch Destillation von Iodkalium mit Chlorsalicylsäure. Es sublimirt in Gestalt einer schwarzbraunen schmelzbaren Masse, deren Verhalten mit dem der vorherbeschriebenen Verbindungen übereinstimmt.

Zersetzungsprodukte des Salicylwasserstoffs.

Nitrosalicylsäure.

Formel: $C_{12}H_6N_8O_{12}$ (Piria). (Spiroylsäure. Formel nach Löwig: $C_{12}H_{10}O_8$).

Darstellung: Beim Erwärmen von salicyliger Säure mit mäfsig concentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure in eine kristallinische Masse, sie wird durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Alkohol und Kristallisation gereinigt. *Eigenschaften*: Kristallisirt aus Alkohol bei freiwilligem Verdampfen in zarten, durchsichtigen Prismen von goldgelber Farbe, sehr wenig löslich in Wasser, die Auflösung färbt die Haut und Nägel bleibend gelb, schlägt Bleioxidsalze gelb, Kupferoxidsalze grün nieder; geruchlos, von kratzendem, zum Husten reizendem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, beim Erhitzen mit Kalium wird sie mit Explosion und Feuererscheinung zersetzt. Verbindet sich mit Alkalien zu kristallisirbaren Verbindungen, welche, trocken

erhitzt, sich mit einer Detonation zersetzen. Ammoniak färbt die Säure dunkel blutroth, Eisenchlorid wird davon kirschroth gefärbt. Die Verbindungen dieser Säure bedürfen einer näheren Untersuchung.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf salicylige Säure ein, unter starker Entwicklung von salpetriger Säure entsteht eine tiefgelbe weiche Masse, welche mit Wasser destillirt sich verflüchtigt und in dem sauren Rückstand eine Materie hinterläßt, welche daraus in ungefärbten prismatischen Kristallen erhalten werden kann.

Anhang zu Salicyl.

Flüchtiges Oel der *Spiraea ulmaria*.

Nach der Untersuchung von *Pagenstecher* ist in den Blüten der Pflanze das flüchtige Oel nicht fertig gebildet vorhanden, sondern ein Produkt der Einwirkung des Wassers bei der Destillation. Das Oel, was man erhält, ist gelb und ein Gemenge von zwei, vielleicht drei, flüchtigen ölartigen Stoffen, von denen der eine als salicylige Säure beschrieben ist. Läßt man das Oel mehrere Wochen bei einer Temperatur von -18 bis 20° stehen, so scheiden sich große durchsichtige Kristalle der Säure aus, welche in gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Das Oel enthält ausserdem eine kampherartige, in weissen perlmutterglänzenden Schuppen kristallisirende Materie, die in gewöhnlicher Temperatur fest bleiben. (*Ettling*.) Bringt man es mit Kalilauge zusammen, so verbindet sich die Säure mit dem Alkali, während das nicht saure Oel abgeschieden wird, es kann durch Destillation mit Wasser daraus erhalten werden. Es ist farblos, weniger flüchtig wie Wasser, und besitzt ebenfalls den Geruch der Pflanze; es ist nicht weiter untersucht.

Salicin.

Von *Le Roux* und *Buchner* entdeckt. Formel: nach *Piria* und *Mulder* $C_{21}H_{24}O_9 + 2aq$; die Bleiverbindung $C_{21}H_{24}O_9 + 3PbO$. In der Rinde und den Blättern aller bitterschmeckenden Weidenarten, in *Salix Helix* W. (*Salix mon. Hoffm.*) (*Salix purpurea* L.), ferner *Salix amygdalina* L. (*Salix triandra*) etc. und in einigen Pappelarten.

§. 71. Die getrocknete oder frische Weidenrinde wird zerschnitten und durch mehrmaliges Sieden mit Wasser alles Auflösliche ausgezogen. Die Abkochungen werden concentrirt und so lange mit Bleiglätte siedend behandelt, bis die Flüssigkeit beinahe farblos erscheint. Das gelöste Bleioxid wird anfänglich mit Schwefelsäure, zuletzt mit Schwefelbarium entfernt und nach Abscheidung des Schwefelbleies zur Kristallisation verdunstet, wo Salicin kristallisirt, was durch wiederholtes Auflösen etc. gereinigt wird (*Merck*). (Aus frischer reichhaltiger Weidenrinde erhält man Salicin durch vorsichtige Verdunstung des kalt bereiteten wässrigen Auszugs (*Merck*.) Auf gleiche Weise verfährt man mit den Weidenblättern, mit der weissen Pappel- und Espenrinde.

Erklärung. Bleioxid entfernt aus dem Auszug Gummi, Gerbestoff und extractive Theile, welche die Krystallisation des Salicins hindern; es geht mit dem Salicin eine salzartige Verbindung ein, welche durch Schwefelsäure und Schwefelbarium zerlegt wird. Bei vorsichtigem Zusatz des letztern bleibt weder Schwefelsäure noch Baryt in der Flüssigkeit. Das gebildete Schwefelblei wirkt hierbei als Entfärbungsmittel.

§. 72. Die Eigenschaften des Salicins sind: Es kristallisirt in weissen, durchsichtigen, geruchlosen, seidenglänzenden

den, luftbeständigen, sehr zerbrechlichen Nadeln und Blättern, von bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, schmilzt bei 120°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, es wird gelb, harzähnlich, die sich entwickelnden Dämpfe entzünden sich an der Luft mit heller Flamme, es bleibt eine aufgeblähte Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Löst sich in 5,6 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in jeder Menge in siedendem. Löslich in Alkohol, nicht in Aether und fetten Oelen. Wird durch kein Reagens gefällt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe (Erkennungsmittel der Salicins in der Rinde, wenn sie damit befeuchtet wird), liefert mit Salpetersäure viel Kohlenstickstoffsäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verwandeln es in ein weißes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, *Salicetin*, was leichtlöslich in Alkalien und Weingeist ist und daraus durch Säuren und Wasser wieder gefällt wird. In der Flüssigkeit findet sich nach dieser Zersetzung *Traubenzucker*. (*Piria*.) Giebt mit basisch essigsäurem Bleioxid keine Fällung; beim Zusatz von Ammoniak entsteht ein weißer Niederschlag.

Mit Chlor behandelt entsteht ein gelber kristallinischer Körper, welcher wasserhaltiges Salicin darstellt, in dem 4 At. Wasserstoff ersetzt sind durch 4 At. Chlor ($C_{21}H_{24}Cl_4O_{11}$).

Mit saurem chromsaurem Kali der Destillation unterworfen erhält man Ameisensäure, Kohlensäure und *Salicylige Säure*.

Die *Prüfung auf seine Reinheit* ergibt sich aus der Beschreibung seiner Eigenschaften.

Rutilin. Mit diesem Namen bezeichnet *Braconnot* das Produkt der Zersetzung des Salicins mit concentrirter Schwefelsäure. Rein dargestellt ist es eine im feuchten Zustande rothbraune, ins Gelbe übergehende Masse, trocken schwarzbraun, zerreiblich, geschmacklos, unlöslich in Wasser oder Weingeist. Starke Mineralsäuren färben es schön blutroth, Alkalien dunkelviolett.

Phloridzin.

Entdeckt von *de Konink* in der frischen Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäume. Formel: $C_{21}H_{24}O_9 + 3aq$ (*Mulder*). Seiner Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach steht das Phloridzin in einer bestimmten Beziehung zu dem Salicin; es läßt sich betrachten als kristallisirtes Salicin plus 1 At. Wasser.

Darstellung. Die zerschnittene Rinde wird mit Weingeist von 80 p. c. bei 80° ausgezogen, der Weingeist vom Auszug abdestillirt, wo nach dem Erkalten aus dem Rückstand Phloridzin kristallisirt. Man reinigt es durch Behandlung mit Blutkohle.

Eigenschaften. Farblose, vierseitige, feine Nadeln von Seidenglanz, löslich in 1000 Th. kaltem, in jedem Verhältniß siedendem Wasser; die Auflösung besitzt einen bitteren, schwach zusammenziehenden Geschmack. Löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether; von 1,4298 spec. Gewicht. Verliert bei 100° 2 At. Kristallwasser, in diesem Zustande besitzt es die Zusammensetzung des kristallisirten Salicins minus 1 At. Wasser.

Eine Auflösung von Phloridzin giebt mit basisch essigsäurem Bleioxid einen weissen Niederschlag, welcher nach *Mulder* dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Salicinbleioxid.

Das Phloridzin verhält sich gegen verdünnte Säuren genau wie Salicin. Wurde mit Erfolg in der Medicin gegen intermittirende Fieber angewendet.

Cinnamyl.

Hypothetisches Radikal des Zimmtöls und der Zimmtsäure. Symb. Ci. Nach den Untersuchungen von *Dumas* und *Peligo*t ist das ceylonische Zimmtöl nach der Formel $C_{18}H_{16}O_2 = 1$ Aeq. zusammengesetzt und besitzt die Eigenschaft, durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Luft in Zimmtsäure überzugehen. Mit Salpetersäure bildet es eine in schiefen rhombischen Säulen krystallisirte Verbindung, die aus gleichen Atomgewichten Zimmtöl, Salpetersäure und Wasser besteht; mit Chlorwasserstoffsäure eine grüne feste Masse, die gleiche Aequivalente wasserfreies Zimmtöl und Chlorwasserstoffsäure, mit Ammoniak eine feste, zu Pulver zerreibbare Masse, die 1 Aeq. Ammoniak (N_2H_6) und 1 Aeq. Zimmtöl enthält.

Durch Chlor wird das Zimmtöl zersetzt, es wird eine flüssige und eine in langen weissen Nadeln sublimirbare Verbindung gebildet, welche letztere nach der Formel $C_{18}H_2Cl_8O_2$ zusammengesetzt ist, in der also die Hälfte des Wasserstoffs im Oel vertreten ist durch 1 Aeq. an Chlor. Aus diesem Verhalten ergeben sich gewisse Aehnlichkeiten mit dem der Benzoylverbindungen, allein auf der andern Seite auch wieder große Verschiedenheiten. Sie scheinen sich daraus erklären zu lassen, dafs das Zimmtöl nach *Blanchet* und *Sell* aus zwei verschiedenen Oelen besteht, wovon das eine schwerer, das andere leichter wie Wasser ist. Das schwerere besitzt bei 25° ein spec. Gewicht von 1,008 und siedet bei 220°. Behandelt man das käufliche Oel mit Barytwasser, so entsteht eine salzartige Verbindung des schwereren Oels, die sich löst und aus der sich das Oel durch Säuren scheiden läfst. Aus der Mischung des käuflichen Oels mit Baryt kann das leichtere Oel durch Destillation geschieden werden.

Nach einer späteren Untersuchung von *Mulder* mufs die Zusammensetzung des Zimmtöls aus dem Ceylon-Zimmt, des Javanischen Zimmtöls, des chinesischen, des Cassiablüthen- und Cassiarindenöls durch die Formel $C_{20}H_{22}O_2 = 1$ Aeq. ausgedrückt werden; die salzsaure Verbindung enthält 1 Aeq. Salzsäure, die Ammoniakverbindung 1 Aeq. Ammoniak; das Cassiablüthenöl vereinigt sich nur mit halb so viel Ammoniak. Der Unterschied in dem Wasserstoff der von Herrn *Dumas* und *Peligo*t und *Mulder* analysirten Oele beträgt in 100 Theilen über 1 p. c., was nicht von einem Fehler in der Analyse herrühren kann. Eine von *Blanchet* angestellte Analyse von Zimmtöl, was aus Ceylon-Zimmt dargestellt war, gab übrigens ein mit *Mulders* Analyse sehr nahe übereinstimmendes Resultat, und bei einer neuen Wiederholung seiner früheren Analysen sah sich *Dumas* veranlaßt, begründete Zweifel an der Richtigkeit der Formel von *Mulder* auszusprechen. Man sieht leicht, dafs auch die analytischen Resultate auf die Existenz von zwei Oelen in dem Zimmtöl hinweisen und dafs neue mit aller Umsicht angestellte Untersuchungen erforderlich sind, um diese Widersprüche aufzuklären. Es scheint als gewifs betrachtet werden zu können, dafs das Oel, was mit Salpetersäure die ebenerwähnte krystallisirbare Verbindung bildet, nach der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ zusammengesetzt ist. (*Dumas*.)

Zimmtöl. Cassiaöl.

Darstellung. Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, der Cassia-Rinde und Blüthe. Gelbes Oel, schwerer wie Wasser, vom Geruch des Zimmts oder der Cassienrinde, wird unter 0° fest, schmilzt bei -5°, schmeckt brennend scharf und süßlich, setzt bei -20° Kristalle ab, wird an der Luft braun und verwandelt sich in Zimmtsäure; löst sich in Wasser in geringer Menge, diese Lösung giebt mit Iod und Iodkalium

versetzt glänzende rothbraune Kristalle von starkem Metallglanz, für deren wahrscheinliche Zusammensetzung *Apjohn* die Formel $I_2K + 6I_2C_1H_2$ angibt, welche 12,26 Iodkalium, 28,08 Iod und 59,66 Cinnamylwasserstoff entspricht. 240 Gr. Iodkalium und 10 Gr. Iod werden in wenig Wasser gelöst mit 2 \mathcal{B} Zimmtwasser gemischt, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, wo sich diese Kristalle bilden; sie lösen sich in Aether und Alkohol ohne Veränderung, werden aber durch Wasser zersetzt. *Apjohn*. Kalilauge löst das Zimmtöl (nach *Mulder*) leicht und vollständig auf, verdünnte Säuren scheiden es daraus wieder unverändert ab; wird die Auflösung des Oels in Kalilauge der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen ein auf dem Wasser schwimmendes Oel über, was nach Zimmt und bittern Mandeln riecht und nach der Formel $C_{18}H_{20}O_2$ zusammengesetzt ist, im Rückstand bleibt benzoesaures Kali (*Mulder*) und eine schwarze Materie. Das Zimmtöl entwickelt, mit Kalihydrat erhitzt, Wasserstoffgas (*Dumas, Mulder*). Alle diese Zersetzungen sind bis jetzt unerklärt. Mit Salpetersäure kalt zusammengestellt verdickt sich das Zimmtöl und verwandelt sich ganz oder zum Theil in eine kristallinische Masse. Damit gekocht bemerkt man Geruch nach Benzoylwasserstoff und im Rückstand findet sich Benzoessäure; dieselbe Säure wird durch die Einwirkung unterchlorigsaurer Alkalien auf Zimmtöl gebildet. Mit Ammoniakgas in Berührung wird das Oel aus Ceylon-Zimmt fest, es entstehen hierbei unstreitig mehrere Substanzen, von denen eine sich in Alkohol und Aether löst und daraus in seidenartigen, feinen, gruppenförmig vereinigten Nadeln kristallisirt. Die Zusammensetzung derselben ist nicht untersucht.

Cinnamylsäure. Zimmtsäure.

Entdeckt von *Dumas* und *Peligo*t. Formel der kristallisirten $C_{18}H_{14}O_5 + aq.$ Symb. Ci O. Bildet sich in harten, durchscheinenden Säulen, wenn Zimmtöl lange der Luft ausgesetzt wird und bei Behandlung des Perubalsamöls mit Kalilauge. *Darstellung*: Man löst Perubalsamöl in einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat auf, erwärmt gelinde, dampft alsdann die Flüssigkeit zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von cinnamylsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Ueberschufs zu, wo die Zimmtsäure nach dem Erkalten kristallisirt; man reinigt sie durch wiederholte Kristallisation. *Eigenschaften*: Farblose, durchsichtige Blätter, von schwachem, aromatischem, kratzendem Geschmack, in kaltem und heißem Wasser schwerer löslich wie Benzoessäure, kristallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Säulen, ziemlich hart, leicht in Pulver zu verwandeln, schmilzt bei 127° , siedet bei 290° , und destillirt in Gestalt eines schweren Oels über, was im Retortenhals zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt; sublimirbar bei einer niedrigeren Temperatur; wird durch Salpetersäure in Bittermandelöl und eine kristallisirbare Säure verwandelt, welche sehr nahe die Zusammensetzung der Benzoessäure besitzt, aber sich durch ihre Salze wesentlich von der Benzoessäure unterscheidet; ihre wahrscheinliche Formel ist $C_{18}H_{10}O_5$ (*Plantamour*). Diese Zersetzung ist unerklärt.

Cinnamylsaure Salze.

Die Cinnamylsäure bildet mit Metalloxiden Salze, die im Allgemeinen ähnlich sind den benzoesauren; in diesen Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxyd. *Cinnamylsaurer Silberoxyd* erhält man bei Vermischung eines neutralen cinnamylsauren Alkali's mit salpetersaurem Silberoxyd in Gestalt eines weißen, flockigen, nicht kristallinischen Niederschlags, der in siedendem Wasser schwarz wird.

Cinnamylwasserstoff.

Von *Dumas* und *Peligo*t entdeckt. Formel: $C_{18}H_{16}O_2$. Symb. CiH₂. Man bringt frischbereiteten reinen salpetersauren Cinnamylwasserstoff mit Wasser zusammen, wo sich die Verbindung trennt in Salpetersäure, welche an das Wasser tritt, und in Cinnamylwasserstoff, der sich abscheidet. Die Ei-

enschaften desselben sind von den Chemikern, die darüber gearbeitet haben, nicht angegeben; man weiß nur, daß es eine ölige Flüssigkeit ist, die mit Salpetersäure wieder zusammengebracht aufs neue und vollständig erstarrt.

Salpetersaurer Cinnamylwasserstoff.

Von *Dumas* und *Peligo*t entdeckt. Formel: $C_{18}H_{16}O_2, N_2O_3 + aq$. Bildet sich, wenn Zimmtöl mit concentrirter farbloser Salpetersäure zusammengebracht wird. Die käuflichen Zimmtöle sind in Beziehung auf ihre Fähigkeit, mit Salpetersäure diese kristallinische Verbindung zu liefern, äusserst verschieden; das Oel aus Ceylonzimmt erstarrt beinahe gänzlich, die andern nur zum Theil. Die blätterigen, mit einer schmierigen, weichen Masse durchdrungenen Kristalle werden zuerst zwischen Papier gepresst, sodann in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, wo nach dem Erkalten die reine Verbindung in farblosen, langen, schiefen, rhombischen Prismen kristallisirt. *Eigenschaften*: Die Kristalle zerlegen sich nach einiger Zeit von selbst, indem salpetrige Säure und Geruch nach Benzoylwasserstoff bemerkbar ist. Wärme befördert diese Zersetzung. Mit Wasser zerfallen sie augenblicklich in Cinnamylwasserstoff und Salpetersäure.

Chlor und Zimmtöl.

Durch die Einwirkung des Chlors auf chinesisches Zimmtöl werden mehrere Produkte gebildet, es entwickelt sich unter Erhitzung reichlich Chlorwasserstoffsäure, das Oel wird zuerst braun, dann farblos und verdickt sich. Destillirt man das Oel in einem Strom Chlorgas, so ist die zuerst übergehende Portion farblos, sehr flüssig, dieses Produkt mit Kalilauge zusammengebracht zerlegt sich damit augenblicklich in eine im Wasser lösliche kristallinische Masse; es läßt sich mit Schwefelsäure unzersetzt mischen, nach einiger Zeit erstarrt es, sich selbst überlassen, zu einer kristallinischen Masse, welche Benzoesäure zu seyn scheint; später kommt ein braunes Oel, was diese Eigenschaft in geringerem Grade besitzt und bei Behandlung mit Kali und Wasser einen ölartigen chlorhaltigen Körper ungelöst zurückläßt. Werden die Produkte dieser Destillation wiederholt der Einwirkung des Chlors in erhöhter Temperatur ausgesetzt, so erhält man zuletzt einen schwarzen, kohligen Rückstand und einen flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, kristallinischen, farblosen Körper, welcher bei gelinder Wärme schmilzt und ohne Rückstand sublimirt; er wird von concentrirter Schwefelsäure und in Ammoniakgas sublimirt nicht verändert, seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{18}H_8Cl_3O_2$. Die Herren *Dumas* und *Peligo*t nennen ihn *Chlorocinnose*.

Anhang zu den Cinnamylverbindungen.

Perubalsamöl.

Der Perubalsam und Tolubalsam enthalten Verbindungen, welche in die Cinnamylreihe gehören. Nach den Untersuchungen von *Stoltz* und *Wernher* trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht ersterer in zwei Flüssigkeiten; in ein gelbes oder gelbbraunes Oel (Perubalsamöl), was auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, im Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere wird durch Destillation, wo ein schwach kohligter Rückstand bleibt, farblos und rein erhalten. *Fremy* nennt es *Cinnamein*, seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{72}H_{65}O_{10}$ (79,66 C — 5,87 H — 14,47 O). Nach den Untersuchungen von *Plantamour* und *Fremy* verwandelt sich dieser den fetten Oelen sehr nahestehende Körper, mit Alkalien gekocht, in eine Säure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt, und in einen andern neutralen Körper, das *Peruin*, ähnlich wie beim Verseifen der Fette. Die hierbei gebildete Säure ist *Cinnamylsäure*. Vermischt man eine Auflösung dieses

Oels in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, so erstartet es augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurer Kali, nach Entfernung des Weingeistes durch gelinde Erwärmung erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares farbloses Oel, welches schwerer wie Wasser und seiner Zusammensetzung und Verhalten nach *cinnamylsaurer Aethyloxid* (Zimmtsäureäther) ist, dessen Entstehung unter den angegebenen Umständen sehr merkwürdig ist; das letzte Produkt der Destillation ist *Peruvin*.

Das *Peruvin* ist eine farblose, öartige Flüssigkeit, leichter wie Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen; seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C_{18}H_{25}O_2$ (79,5 C — 9,5 H — 11 O) ausdrücken. Hiernach würde 1 At. Cinnamein sich zerlegen in 3 At. Zimmtsäure und 1 At. Peruvin.

Bei Anwendung von trockenem Kalihydrat anstatt Kalilauge oder einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wird das Cinnamein auf eine andere Weise zersetzt; es entwickelt sich reines Wasserstoffgas, während sich ebenfalls zimmtsäures Kali bildet.

Setzt man das Cinnamein einer Temperatur von -3° aus, so setzen sich daraus neutrale Kristalle ab, welche in Alkohol und Aether löslich sind, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ (82,1 C — 5,9 H — 12 O), was genau mit der des Cinnamylwasserstoffs übereinstimmt, dies wäre demnach ein Körper analog dem Benzoin.

Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird das Perubalsamöl (Cinnamein) in einen braunen, harzähnlichen Körper verwandelt, welcher als eine Verbindung von Cinnamein mit 7 At. Wasser betrachtet werden kann.

Durch die Einwirkung des Chlors verwandelt sich das Cinnamein in Chlorbenzoyl und eine chlorfreie öartige Flüssigkeit, die sich davon nicht trennen läßt.

Der Tolubalsam enthält dieselben Verbindungen wie der Perubalsam (*Fremy*). Alle diese Materien und ihre Zersetzungen bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Nach *Richter* besteht das Perubalsamöl aus zwei verschiedenen Oelen, welche man durch Schütteln mit 2 Theilen 75procentigen Alkohol trennen kann. Das in Weingeist lösliche Oel nennt derselbe *Myriospermin*, das zurückbleibende unlösliche *Myroxilin*.

Myroxilin. Das durch anhaltendes Schütteln von allem Myriospermin befreite braune Oel löst man nach *Richter* in absolutem Alkohol, setzt die Auflösung dem Gefrierpunkte aus, wo sich noch etwas braunes Oel absondert, vermischt die Flüssigkeit sodann mit etwas Wasser und läßt an der Luft verdampfen, wo bei 6° C. das Myroxilin in talgartigen, rosettenartig zusammengehäuften Massen kristallisirt. Das spec. Gewicht des Myroxilin ist 1,111, es verwandelt sich bei Behandlung mit Kalilauge in Cinnamylsäure und einen harzartigen Körper.

Myriospermin. Die alkoholische Flüssigkeit, welche das Myriospermin enthält, wird abgedampft, wo es in Gestalt eines wenig gefärbten Oels von 1,090 spec. Gewicht und starkem Lichtbrechungsvermögen zurückbleibt. Es kristallisirt aus einer concentrirten Lösung in 75procentigem Weingeist bei -10° bis -16° C. in zusammengehäuften feinen Nadeln, welche Alkohol enthalten. Nach *Richter* verwandelt sich dieses Oel bei Behandlung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat in eine von der Cinnamylsäure durch ihre Sättigungscapacität wesentlich verschiedene Säure, die er *Myriosperminsäure* nennt. Das Atomgewicht der an Silberoxid gebundenen Säure ist nach ihm 1553,85. (*Richter* in *Erdm. Journal* 13. Bd. S. 175.)