This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
1817
LIBRARIES

557

~~Cyfohnson St Anna Plads 5 Kbhells 1st Sta~~

BUDDE & SCHOU
Chemisk Laboratorium

Carl J. Ottesen

BUDDE & SCHOU
Chemisk Laboratorium.

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

CH. GERHARDT
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER FACULTÄT DER WISSENSCHAFTEN, LEHRER DER CHEMIE AN DER ECOLE DE PHARMACIE ZU STRASBURG ETC. ETC.

DEUTSCHE ORIGINALAUSGABE

VOM

VERFASSER BESORGT

UNTER MITWIRKUNG VON

PROF. Dr. RUDOLF WAGNER.

DRITTER BAND.

LEIPZIG
VERLAG VON OTTO WIGAND.
1855.

BOHR/Sci
Gift
08/05/05

Inhalt.

Benzoësäurereihe.

I. Phenylgruppe.

Benzol (Phenylhydrür) 4. — Gechlorte und gebromte Derivate 8. — Nitroderivate 10. — Durch Reduction entstandene Derivate der Nitroderivate 12.
Benzidin 16. — Schwefelsaure Derivate 19.
Phenylsäure 19. — Kreosot 22. — Phenylsaure Salze 29. — Gechlorte Derivate der Phenylsäure 30. — Gebromte Derivate 35. — Nitroderivate 37. — Pikrinsäure 44. — Pikrinsaure Salze 47. — Phenylsaure Aether 54.
Chrysanissäure 59. — Anisöl 62.
Oxyphensäure 68. — Nitroderivate 72.
Oxypikrinsäure 72. — Salze 74.
Schwefligsaure Verbindungen des Phenyls 76. — Phenylschwefligsäure 77. — Schwefelsaures Phenyloxyd 83.
Phenylchlorür 84. — Nitroderivate 85.
Anilin 85. — Anilide 91. — Anilinsalze 92. — Picolin 97. — Gechlorte Derivate des Anilins 101. — Gebromte Derivate 104. — Gejodete Derivate 107. — Nitroderivate 110. — Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate 116. — Schwefelsaure Derivate 119. — Cyanderivate 122.
Melanilin 126. — Nitromelanilin 131. — Oxamelanil 132.
Methyl-Aethyl 132. — Derivate des Anilins 132. — Phenyl-Ammoniumverbindungen 141.
Chinasäure 144. — Salze 147.
Chinon 151. — Gechlorte und gebromte Derivate 153.
Hydrochinon 158.
Chinonsäure 167. — Chloranilsäure 167. — Amide der Chinonsäure 169.

II. Benzoësäure- oder Phenyl-Ameisensäuregruppe.

Benzoyl 174. — Benzoylwasserstoff 174. — Benzoësaurer Benzoylwasserstoff 180.
Chlorobenzol 183.
Amarin 191. — Amarinsalze 193.
Lophin 195.
Benzoyl-Ureïd 197.
Sulfobenzol 199.

Stilben 203.
Thionessal 205.
Schwefligsaure Derivate des Benzoylhydrürs 206. — Schwefelsaure Derivate 209. — Cyanwasserstoffsaure Derivate 209.
Formobenzoylsäure (Mandelsäure) 214. — Salze 216.
Amygdalin 217. — Amygdalinsäure 219.
Benzoylsulfocyanür 220.
Benzophenon 222.
Wasserfreie Benzoësäure 225. — Nitroderivate 230.
Benzoësäure 231. — Amorphe Benzoësäure 235. — Benzoë 236. — Benzoësaure Salze 239. — Aether 245. — Benzoësaures Phenyloxyd 248. — Gechlorte Derivate 252. — Gebromte Derivate 253.
Benzoësalpetersäure 254. — Salze 256.
Benzaminsäure (Carbanilidsäure) 261.
Oxybenzoësäure 263. — Salze 264.
Hippursäure 267. — Salze 274. — Nitrohippursäure 278. — Nitrohippursaure Salze 280.
Benzoglycocollsäure 282. — Salze 284.
Schwefelbenzoyl 287. — Chlorbenzoyl 287.
Azureïd 291.
Chlorbenzoylchlorür 292. — Nitrobenzoylchlorür 293. — Benzoylbromür 293. Benzoyljodür 294.
Benzamid 296. — Nitrobenzamid 301.
Benzoylcyanür und andere Benzoylverbindungen 303.
Benzoïn 304. — Ammoniakderivate 306.
Benzil 308. — Ammoniakderivate 309.
Benzilsäure (Stilbinsäure) 313. — Salze 314.
Benzilchlorür 315.

III. Salicyl- oder Phenyl-Kohlensäuregruppe.

Salicyl 317.
Parasalicyl (Spiræin) 317.
Salicylhydrür 318. — Salicylüre 321. — Ammoniakderivate des Salicylhydrürs 328. — Schwefelsaure Derivate 331.
Helicin 334. — Chlorhelicin 336.
Saligenin 337. — Gechlorte Derivate 340. — Zuckerderivate 341.
Wasserfreie Salicylsäure 349.
Salicylid 349.
Salicylsäure 350.
Ampelinsäure und Oxybenzoësäure 353.
Nitroxybenzoësäure 355. — Salze 355.
Salicylsaure Salze 356. — Aether 358.
Gaultheriasaure Salze 361
Gechlorte Derivate der Salicylsäure 365. — Gebromte Derivate 367. — Nitroderivate 370.
Sulfosalicylsäure 379.

Salicylchlorür 379.
Salicylazotüre 380. — Nitroderivate 382.
Cumarinverbindungen 383. — Nitrocumarin 385. — Cumarinsäure und Salze 386.

IV. Anisylgruppe.

Anisylhydrür 387. — Anisöl 389. — Bromanisal 391. — Esdragonöl 392. — Fenchelöl 393. — Ammoniakderivate des Anisylhydrürs 396. — Schwefligsaure Derivate 397.
Thianisiol 397.
Anissäure 398. — Salze 400. — Gechlorte und gebromte Derivate 403.
Nitranissäure 406. — Salze 408.
Anisaminsäure 410.
Anisylchlorür 411. — Nitroderivate 411.
Anisylbromür 411.
Anisylazotür 412.

V. Cinnamylgruppe.

Cinnamen 413. — Styrol und Metastyrol 414. — Gechlorte Derivate des Cinnamens 417. — Gebromte Derivate 418. — Nitroderivate 418.
Cinnamylhydrür 419. — Gechlorte Derivate 423. — Nitroderivate 423. — Ammoniakderivate 424.
Sulfocinnamylhydrür (Thiocinnol) 425. — Schwefelsaure Derivate des Cinnamylhydrürs 425.
Wasserfreie Zimmtsäure 426. — Wasserfreie Benzo-Zimmtsäure 427. — Wasserfreie Nitrozimmtsäure 428.
Zimmtsäure (Cinnamylsäure) 428. — Zimmtsaure Salze 432. — Aether 434. — Chlorzimmtsäure 435.
Nitrozimmtsäure 436. — Nitrozimmtsaure Salze 436.
Carbostyril 437.
Sulfozimmtsäure und Salze 438.
Cinnamylchlorür 439.
Cinnamylazotüre 440. — Nitroderivate derselben 441.
Styron 442.
Styracin 444. — Chlorstyracin 446.
Balsame, die Zimmtsäure enthalten 446. — Flüssiger Storax 447. — Perubalsam 447. — Tolubalsam 448.
Myroxocarpin 452.

VI. Naphtalingruppe.

Naphtalin 455. — Oxydationsderivate 458. — Gechlorte und gebromte Derivate 460. — Nitroderivate 489.
Sulfonaphtalinsäure 494. — Deren Metallderivate 49[illegible]. — Gechlorte Verbindungen 497. — Nitrosulfonaphtalinsäure 501.
Paranaphtalin (Anthracen) 505.
Metanaphtalin 507.
Naphtylamin 508. — Dessen Salze 510. — Nitronaphylamin 512. — Azonaphtylamin 512.

Thionaphtamsäure 514.
Naphtionsäure 517. — Salze 519.
Oxynaphtalinsäure 523. — Gechlorte Derivate derselben 523.
Oxynaphylchlorür 525.
Wasserfreie Phtalsäure 527. — Gechlorte Derivate 527. — Nitroderivate 527.
Phtalsäure 527. — Phtalsaure Salze 528. — Gechlorte Derivate 529. — Nitroderivate 530. — Amide 531.
Anhang: Farbstoffe des Krapps 534. — Rubian 535. — Rubianidin 539. — Rubiadin 540. — Rubiacin 541. — Ruberythrinsäure 542. — Alizarin 544. Purpurin 554.

VII. Indiggruppe.

Indigweiss 557. — Salze 560.
Indigblau 561. — Indigprobe 572. — Schwefelderivate 577. — Indigblauschwefelsäure 577. — Salze der Indigblauschwefelsäure 579. — Indigblauunterschwefelsäure 581. — Deren Salze 582.
Viridinschwefelsäure 584.
Purpurinschwefelsäure 584.
Flavinschwefelsäure 585.
Fulvin- und Rufinschwefelsäure 586.
Isatin 585. — Gechlorte und gebromte Derivate 589. — Ammoniakderivate 593. — Anilinderivate 598. — Schwefligsaure Derivate 601.
Isatinsäure 603. — Salze 603. — Gechlorte und gebromte Derivate 604.
Isatyd 607. — Chlorisatyd 609. — Sulfisatyd 611.
Indin 614. — Metallderivate 616. — Gechlorte und gebromte Derivate 616. — Nitroderivate 617.
Hydrindin 618.
Flavindin 620.

Toluylreihe.

I. Toluolgruppe.

Toluol 622. — Chlorderivate 624. — Nitroderivate 625. — Schwefelsaure Derivate 626.
Toluenoxydhydrür 627.
Taurylsäure 628.
Toluenyloxyd 630. — Toluenylschweflige Säure 630. — Salze 631.
Toluenylchlorür 631.
Toluidin 632. — Toluidinsalze 635.
Lutidin 636. — Nitroderivate 637. — Cyanderivate 637. — Aethylderivate 638.

II. Toluylgruppe.

Toluylsäure 640. — Salze 642. — Aether 642. — Nitroderivate 643.

Xylylreihe.

Xylolgruppe.

Xylol 645.
Xylenyl-schweflige Säure 646.

Xylidin 647.
Cotidin 647.

Cuminsäurereihe.

I. Cumolgruppe.

Cumol 650.
Phoron 651. — Nitroderivate 652. — Schwefelsaure Derivate 653.
Cumenylschweflige Säure 653.
Cumidin 654. — Salze 656. — Nitroderivate 658. — Cyanderivate 659.

II. Cumylsäuregruppe.

Cumyl 659.
Cumylhydrür 661. — Gechlortes und gebromtes Cumylhydrür 663. — Sulfocumol 665. — Schwefligsaure Derivate des Cumylhydrürs 665.
Wasserfreie Cuminsäure 665. — Wasserfreie Cumineessigsäure 666. — Benzoëcuminsäure 667.
Cuminsäure 668. — Salze 669. — Aethyl-, Phenyl- . . . Derivate 670.
Nitrocuminsäure 671.
Cumychlorür 672.
Cumylazotür 673.

Cymolreihe.

I. Thymylgruppe.

Cymol (Thymylhydrür) 676.
Thymoloxydhydrat 678.
Thymol 679. — Oxydationsderivate des Thymols 681. — Thymolol 682.
Kümmelöl, Carven und Carvol 683.
Thymylschweflige Säure 687. — Thymylschwefelsäure 688.

II. Terpentingruppe.

Terpentinöl und damit isomere Körper 668. — Modifikationen desselben 692.
Terpentin 696.
Camphene 697 — Athamantaöl 698. — Basilienöl 699. — Bergamottöl 699. — Birkenöl 700. — Kamillenöl 701. — Hautschuköl 701. — Copaivabalsamöl 703. — Corianderöl 704. — Cubebenöl 704. — Elemöl 707. — Galbanöl 708. — Wacholderbeeröl 708. — Ingweröl 708. — Gomaröl 708. — Nelkenöl 709. — Hopfenöl 710. — Imperatoriaöl 711. — Lorbeeröl 711. — Neroliöl 711. — Pomeranzenöl 712. — Petersilienöl 712. — Pfefferöl 713. — Sadebaumöl 713. — Toluöl 713. — Thymianöl 713. — Valerianöl 714.
Hydrate des Terpentinöls 714.
Salzsaure Jod- und bromwasserstoffsaure Derivate des Terpentinöls 717.
Gechlorte und gebromte Derivate 722.
Oxydationsproducte des Terpentinöls 723.
Terebinsäure 725.
Harze des Terpentins 726. — Harzöl 732. — Metallderivate der Terpentinharze (Resinate) 734.
Isomarinsäure 737. — Terebinsäure 738. — Salze der Terebinsäure 739.
Terpentinähnliche Harze 740. — Copal und Anime 740. — Arbol à Brea-Harz 745. — Bdellium 747. — Birkenharz 748. — Coradharz 748. — Co-

paivabalsam 749. — Dammarharz 754. — Elemiharz 755. — Olibanum 757. — Euphorbiumharz 759. — Gomartharz 761. — Icicaharz 761. — Ladanum 763. — Mastix 764. — Myrrhe 764. — Sandarak 766. — Torfharze 767.

III. Camphergruppe.

Borneol 769.
Campher 770. — Camphron 772. — Gechlorte und gebromte Derivate 776.
Campholsäure 777. — Salze 778.
Wasserfreie Camphersäure 778.
Sulfocamphersäure 779. — Salze 780.
Camphersäure (Camphorsäure) 781. — Paracamphersäure (Camphertraubensäure) 783. — Camphorsaure Salze 783. — Aether 784. — Amide der Camphersäure 789.
Camphoramsäure 790. — Salze 791. — Phenyl-Camphoramsäure 791. — Camphorimid 792. — Phenyl-Camphorimid 793. — Camphoramid 794.

Körper, die noch nicht in Reihen gebracht werden konnten.

Abtheilung I.

Säuren.

Gallensäuren 796. — Taurocholsäure 797. — Salze der Taurocholsäure 799. — Cholsäure (Glycocholsäure) 799. — Cholsaure Salze 803. — Paracholsäure 805.
Cholonsäure 806.
Cholalsäure 807.
Choloidinsäure 811. — Salze 812.
Hyocholinsäure 814. — Salze 816.
Chenocholsäure 818.
Cholestearin 819. — Choleristilin 823.
Lithofellinsäure (Bezoarsäure) 824. — Salze 826.
Oxydationsderivate der Gallensäuren 827.
Choloidansäure 828.
Cholesterinsäure 829.
Nitrocholsäure 830.
Cholacrol 832.
Caïncasäure 832. — Chinovasäure 835.
Carminsäure 837. — Salze 840.
Chelidonsäure 842. — Salze 847.
Nelkensäure (Eugensäure) 853. — Salze 854.
Euxanthinsäure 855. — Salze 857. — Gechlorte und gebromte Derivate 859. — Schwefelsaure Derivate 863.
Euxanthon 864.
Porphyrinsäure 866. — Oxyporphyrinsäure 867.
Guajaksäure 867. — Guajakharz 868. — Guajacen 871. — Guajacylhydrür 871.
Gentiansäure 874. — Gentianin 875. — Nitrogentianin 875.
Flechtenfarbstoffe 876.

Oreeille 878.
Chrysophansäure 881.
Usninsäure (Usnein) 883. — Salze 885.
Erythrinsäure 885. — Erythrelinsäure 887. — Picroerythrin 888.
Erythromannit 889.
Lecanorsäure 891. — Salze 894.
Orsellsäure 895. — Salze 896.
Amarythrin 898. — Telerythrin 899.
Parellsäure (Parellin) 899.
Rocellinin 902.
Evernsäure 902. — Everninsäure 905.
Orcin 907. — Orcein 911.
Lakmus 913. — Azolitmin 916. — Erythrolitmin 917.
Beta-Orcin 920.
Mellithsäure (Honigsteinsäure) 922. — Salze 923. — Amide 935.
Euchronsäure 938. — Euchron 940. — Salze der Euchronsäure 940.
Pyromellithsäure 941. — Salze 943.
Roccellsäure 944.
Santoninsäure 946. — Salze 949.
Gerbsäuren 950.
Galläpfelgerbsäure (Gerbsäure) 953. — Melangallussäure 960. — Tannigenamsäure 960. — Salze der Gerbsäure 961.
Gallussäure 965. — Salze 971. — Amide 977. — Rothgallussäure 978.
Ellagsäure (Bezoarsäure) 979. — Salze 982. — Glaucomelansäure 983.
Tannoxylsäure und Tannomelansäure 985.
Pyrogallussäure 986. — Salze 989.
Gallhaminsäure (Metagallussäure) 991. — Salze 991.
Catechugerbsäure 992. — Catechu 992. — Kino 993. — Catechugerbsaure Salze 996. — Catechin 996.
Rubinsäure (Rufocatechusäure) 999.
Japonsäure 1000.
Kaffeegerbsäure 1000. — Salze 1002. — Viridinsäure 1002.
Moringerbsäure 1003. — Salze 1007.
Rufimorinsäure 1009.
Morin 1012.
Eichengerbsäure 1016. — Quercitrin (Rutin) 1016.
Chinagerbsäure 1019. — Chinaroth 1021.
Anhang zu den Gerbsäuren: Aspertannsäure 1022. — Rubitannsäure 1023. — Callutannsäure 1023. — Rhodotannsäure 1024. — Leditannsäure 1024.
Veratrinsäure 1025.
Achilleasäure 1027.
Anacardsäure 1028. — Cardol 1031.
Behirusäure 1032.
Boletsäure 1033.
Carmufelsäure 1033.
Gehirnsäure 1033.

Cetrarsäure 1037.
Sabadillsäure 1040.
Cocogninsäure 1040.
Columbosäure 1040.
Crotonsäure 1041.
Damalur- und Damolsäure 1042.
Digitalsäure 1042. — Digitoleinsäure 1043.
Euphorbiasäure 1045.
Epheusäure 1045.
Igasursäure 1046.
Ipecacuanhasäure 1047.
Kramersäure 1048.
Lichesterinsäure 1050.
Rhoeadinsäure 1051. — Klapperrosensäure 1051.
Lungensäure (nach neueren Untersuchungen identisch mit Tapria) 1051.
Polygalasäure 1052.
Robinissäure 1054.
Rutinsäure 1054. — Rutin 1054.
Hydrotinsäure 1055.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.

Zweite Abtheilung des zweiten Theiles.

Benzoësäurereihe.

§ 1335. Diese Reihe, eine der zahlreichsten der organischen Chemie, hat die Benzoësäure (§ 1514) zum Stamm, und umfasst folgende acht Gruppen:

I. die *Phenylgruppe*,
II. die *Chinongruppe*,
III. die *Benzoësäure-* oder Phenyl-Ameisensäuregruppe,
IV. die *Salicylsäure-* oder Phenyl-Kohlensäuregruppe,
V. die *Anissäuregruppe*,
VI. die *Zimmtsäuregruppe*,
VII. die *Naphtalingruppe*,
VIII. die *Indigogruppe*.

1. *Die Phenylgruppe.*

§ 1336. Die Phenylverbindungen enthalten das Radikal *Phenyl*, $C_{12}H_5$ und besitzen eine gewisse Analogie mit den Methylverbindungen sowie mit deren in der ersten Abtheilung befindlichen Homologen.

Die Hauptglieder der Phenylgruppe sind:

Benzol oder Phenylhydrür	$C_{12}H_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Phenylsäure oder Phenyloxydhydrat	$C_{12}H_6O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Oxyphensäure	$C_{12}H_6O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}$,

Phenyl-schweflige Säure	$C_{12}H_6S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_4$,
Phenyl-Schwefelsäure	$C_{12}H_6S_2O_8$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_6$,
Phenylchlorür	$C_{12}H_5Cl$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,
Phenyl-Ammoniak oder Anilin	$C_{12}H_7N$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H, \end{matrix}\right.$
Phenylcyanür (Benzonitril)	$C_{14}H_5N$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\}$.

Die Phenylgruppe schliesst sich durch zahlreiche Reactionen an die übrigen Gruppen der Benzoësäurereihe an. So verwandelt der Baryt und der Kalk die Benzoësäure in Phenylhydrür (Benzol) oder in Benzoylphenylür (Benzophenon); durch dieselben Agentien wird die Salicylsäure in Phenyloxydhydrat, die Anissäure in phenylsaures Methyloxyd (Anisol), die Phtalsäure in Phenyloxydhydrat etc. übergeführt.

Das Phenyloxydhydrat besitzt einige Aehnlichkeit mit den Alkoholen (Aethyloxydhydrat, Methyloxydhydrat etc.).

Benzol oder Phenylhydrür.

Syn.: Benzin, Benzen, Phen.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6 = C_{12}H_5, H$.

§ 1337. Das Benzol bildet sich bei mehreren chemischen Reactionen: man erhält es bei der Destillation von Benzoësäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt (Mitscherlich)[1]), oder indem man Benzoësäuredämpfe über rothglühendes Eisen leitet (Darcet)[2]):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}}.$$

1) Mitscherlich, Poggend. Ann. XXIX. p. 231; Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 39; Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 59; Ann. der Chem. und Pharm. XII. p. 39; Journ. für prakt. Chem. III. p. 16; Dumas und Stass, Ann. de Chim. et de Phys. (1) III. p. 5—59; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 180; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 141.

2) Darcet, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 99, 110; Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 83; Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 427.

bei der trocknen Destillation von Chinasäure (Wöhler)[1]), bei der Destillation von Phtalsäure mit überschüssigem Kalk (Marignac)[2]):

$$\underbrace{C_{16} H_6 O_8}_{\text{Phtalsäure.}} = 2 C_2 O_4 + \underbrace{C_{12} H_6}_{\text{Benzol.}}.$$

indem man Bergamottöldämpfe über glühenden Kalk leitet (Ohme)[3]), durch Erhitzen von Fettsubstanzen bis zum Rothglühen (Faraday)[4]), bei der Destillation der Steinkohlen (Hofmann, Mansfield)[5]) etc.

Das Benzol findet sich endlich auch in kleiner Menge unter den Producten, die man erhält, wenn man Alkohol- oder Essigdämpfe durch ein rothglühendes Rohr leitet[6]) (Berthelot).

Durch die Zersetzung der Benzoësäure erhält man das Benzol auf die bequemste und schnellste Weise. Man destillirt diese Säure mit drei Theilen gelöschtem Kalk, wobei man allmälig erwärmt; zuerst geht Wasser und sodann das Benzol über, das man mit einer Pipette abnimmt, mit etwas Kali schüttelt, um die unzersetzt übergegangene Benzoësäure zu entfernen und destillirt; das Product wird über Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade rectificirt. 3 Th. Benzoësäure geben 1 Th. Benzol.

Der Steinkohlentheer ist die reichlichste Quelle des Benzols; diese Substanz findet sich aber in dem Theer in Begleitung einer grossen Anzahl von fremden Substanzen, die zahlreiche Rectificationen nothwendig machen. Abgesehen von dem Benzol finden sich in dem Theer, den man bei der Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen als Nebenproduct erhält, veränderliche Mengen von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Blausäure, Essigsäure, Phenylsäure, flüchtigen öligen Gasen (Anilin, Picolin, Chinolin), flüssigen Kohlenwasserstoffen (Toluol $C_{14} H_8$, Cumol $C_{18} H_{12}$, Cymol $C_{20} H_{14}$, sämmtlich mit dem Benzol homolog), festen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin, Paraffin, Chrysen, Anthracen), brenzlichem Oel, das bei etwa 70° siedet

---

1) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 146.

2) Marignac, Ann. der Chemie und Pharm. XLII. p. 217.

3) Ohme, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 318.

4) Faraday (1825), Phil. Transact. 1825 p. 440; Poggend. Annal. V. p. 306.

5) Mansfield, Chem. Soc. Quart. Journ. I. p. 244; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 162.

6) Berthelot, Compt. rend. XXXIII. p. 210; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 78 und 81.

und sich schnell verharzt u. s. w. Das Benzol ist in den zuerst übergehenden Antheilen bei der Destillation des Steinkohlentheers enthalten. Nach aufeinanderfolgendem Behandeln dieser Theile mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und schwacher Kalilauge, um die darin enthaltenen Alkalien und Säuren zu entfernen, unterwirft man das so erhaltene Oel fractionirten Destillationen. Die zwischen 80 und 85° übergehenden Antheile bestehen grösstentheils aus Benzol; die weniger flüchtigen enthalten Toluol (zwischen 110 und 115°), Cumol (zwischen 140 und 145°) und Cymol (zwischen 170 und 175°). Um das so erhaltene Benzol zu reinigen, lässt man es bei — 12° erstarren und presst es sodann aus.

Das Benzol des Handels ist sehr unrein und besteht zum grössten Theile aus mit dem Benzol homologen, höheren Kohlenwasserstoffen; durch Rectification im Wasserbade lässt sich daraus das Benzol ziemlich rein gewinnen [1]).

§ 1338. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint das Benzol als eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche und 0,85 spec. Gewicht bei 15,5°. In der Kälte erstarrt es in farrenkrautartig vereinigten Blättern oder in campherähnlichen Massen, die bei 5,5° schmelzen. Es siedet bei 80,4° bei 760 Millimeter Druck (H. Kopp [2]), zwischen 80 und 81° Mansfield; bei 85,5° Faraday; bei 86° Mitscherlich) und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte = 2,77.

Das Benzol ist in Wasser sehr wenig löslich, ertheilt ihm jedoch seinen Geruch. Es ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether und Aceton. (Ein Gemenge von 1 Vol. Benzol und 2 Vol. Alkohol von 0,85 kann als Leuchtmaterial in Lampen benutzt werden; ein grösserer Benzolgehalt macht die Flamme russend.)

Es löst Schwefel, Phosphor und Jod, besonders in der Wärme, in kleiner Menge. Es löst leicht fette und ätherische Oele, Campher, Wachs, Kautschuk, Guttapercha, Gummilack, Copal, Anineharz und Gummigutti löst es nur in kleiner Quantität auf. Es löst ziemlich leicht Chinin, weniger leicht Morphin und Strychnin; es löst nicht Cinchonin.

---

1) Siehe auch H. Ritthausen (1854), Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 74, 77.

2) Kopp, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 215.

Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Leitet man seine Dämpfe durch ein bis zum Rothglühen erhitztes Rohr, so verwandelt es sich unter Abscheidung von Kohle in gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Chlor verwandelt das Benzol im Sonnenlichte in Benzoltrichlorür (§ 1339). Brom löst sich im Benzol auf und verwandelt es in der Sonne in Tribromür (§ 1341). Jod wirkt selbst in der Sonne nicht auf Benzol ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzol auf; wird die Lösung etwas erwärmt, so bildet sich phenyl-schweflige Säure (§ 1404). Mit rauchender Schwefelsäure erhält man die nämliche Säure, so wie Sulfobenzid (§ 1407).

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Benzol in Nitrobenzol (§ 1343), das durch reducirende Mittel in Anilin (Phenylamin, § 1411) übergeführt wird; fortgesetztes Sieden giebt zur Bildung von Binitrobenzol (§ 1344) Veranlassung; die Einwirkung der Salpetersäure geht nicht über die Bildung dieses letzteren Körpers hinaus. Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das Benzol sogleich in Binitrobenzol.

Wässrige Chromsäure ist ohne Einwirkung auf das Benzol.

Wässrige siedende Alkalien, Kalium, Kohlenoxychlorür, Phosphorsuperchlorid sind gleichfalls ohne Einwirkung; Fluorbor wird selbst in der Siedehitze vom Benzol nicht absorbirt.

Zweifach schwefligsaure Alkalien sind gleichfalls ohne alle Einwirkung.

§ 1338 a. In Folge der Leichtigkeit, mit welcher das Benzol in Nitrobenzol und in Anilin übergeht, lässt sich das Benzol in flüchtigen Oelen leicht nachweisen. Zu diesem Zweck benutzt man die Einwirkung des Wasserstoffgases in statu nascenti auf Nitrobenzol. Von der Wirkung dieser Reaction kann man sich auf folgende Weise überzeugen [1]). Man erhitzt in einem Probirglase einen Tropfen Benzol gelinde mit rauchender Salpetersäure, um es in Nitrobenzol zu verwandeln. Sodann setzt man Wasser hinzu, um das Nitrobenzol in Tröpfchen zu fällen und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, welcher das Nitrobenzol aufnimmt. Die ätherische Lösung wird in ein anderes Probirglas gegossen und mit gleichen Volumen Alkohol

---

1) Hofmann, Ann. der Chemie und Pharm. LV. p. 201.

und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure vermischt, und darauf zu der Flüssigkeit etwas granulirtes Zink gesetzt. Nach ungefähr fünf Minuten hat sich genug Wasserstoff entwickelt, um Anilin zu erzeugen, das sich mit der vorhandenen Säure verbindet. Man übersättigt sodann mit Kali und schüttelt von Neuem mit Aether, der das frei gewordene Anilin auflöst. Ein Tropfen dieser ätherischen Lösung auf einem Uhrglase mit Chlorkalklösung hingestellt, giebt sogleich die für das Anilin charakteristischen violetten Wolken. Diese verschiedenen Operationen lassen sich schnell und ohne alle Schwierigkeit ausführen. War das Benzol mit anderen Körpern gemengt, so müssen dieselben so vollständig wie möglich getrennt, die Basen und die Säuren durch Destillation mit einer Säure oder Base abgeschieden und bei der Destillation nur die zuerst übergehenden Antheile aufgefangen werden.

Gechlorte und gebromte Derivate des Benzols.

§ 1339. Chlor und Brom können direct mit dem Benzol verbunden werden.

Benzoltrichlorür [1]), Chlorbenzon, $C_{12}H_6$, $3\,Cl_2$. Bringt man Benzol in ein mit Chlorgas angefülltes Gefäss und setzt das Ganze dem Sonnenlichte aus, so bekleiden sich die Wände des Gefässes mit durchsichtigen, zerreiblichen, vollkommen weissen Krystallen, wenn das Chlor nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Vermittelst Wasser, in dem sich die Krystalle nicht lösen, macht man sie von den Wänden los.

Durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man sie rein.

Dieser Körper krystallisirt in geraden, stark rhombischen Säulen mit abgestumpften, scharfen Seitenkanten; er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 132° (Mitscherlich; zwischen 135 und 140° Laurent); er siedet gegen 150°, wobei er sich zum Theil zersetzt, ohne jedoch einen Kohlenrückstand zu hinterlassen.

Beim Sieden mit weingeistiger Kalilösung setzt es Chlorkalium ab und scheidet Trichlorobenzol ab:

---

1) Mitscherlich (1835), Poggend. Ann. XXX. p. 370; Péligot, a. a. O.; Laurent, a. a. O.

$$C_{12}H_6, 3\,Cl_2 = 3\,HCl + C_{12}H_3Cl_3.$$

§ 1340. Das Trichlorobenzol [1]), Chlorbenzid, Chlorophenise, $C_{12}H_3Cl_3$ ist die ölige Substanz, in welche sich das Benzoltrichlorür beim Sieden mit weingeistiger Kalilösung zersetzt. Letzteres bildet auch Trichlorobenzol, wenn man es für sich allein wiederholt destillirt oder mit Aetzkalk oder Aetzbaryt erhitzt.

Es ist farblos, von 1,45 spec. Gewicht bei 7°, unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und wird durch Kali nicht zersetzt. Es siedet bei 210°; seine Dampfdichte = 6,37.

Bei der Destillation über Aetzbaryt bleibt es unverändert; durch Chlor, Brom und Jod wird es gleichfalls nicht zersetzt.

§ 1341. Benzoltribromür [2]), Brombenzin, $C_{12}H_6, 3\,Br_2$. Ein Gemenge von Brom und Benzol erstarrt nach und nach im Sonnenlichte unter Bildung von Benzoltribromür. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich sehr leicht in Aether löst und aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten in mikroskopischen, schiefen, rhombischen Säulen abscheidet.

Bei der trocknen Destillation entwickelt dieser Körper Brom, Bromwasserstoffsäure und eine ölige Substanz, während ein Theil unverändert sublimirt. Durch weingeistige Kalilösung und durch Aetzbaryt wird dieser Körper auf ähnliche Weise zersetzt, wie die entsprechende Chlorverbindung.

Bei der Einwirkung von Brom auf rohes Benzol bildet sich ausserdem eine kleine Menge von Krystallen, deren chemische Natur unbekannt ist (*Bromeïn*, $C_{20}H_6Br$? Laurent).

§ 1342. Das Tribrombenzol [3]), Brombenzid, $C_{12}H_3Br_3$ wird bei der Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf Benzoltribromür erhalten. Es krystallisirt nach Laurent aus Aether in seidenglänzenden Nadeln, die sehr leicht schmelzen und unzersetzt überdestillirt werden können.

Nach Mitscherlich ist es ein stark riechendes Oel.

---

1) Mitscherlich (1835), a. a. O.; Laurent, a. a. O.
2) Mitscherlich (1835), a. a. O.; Laurent, a. a. O.
3) Mitscherlich (1835), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

Nitroderivate des Benzols.

§ 1343. Es giebt zwei Verbindungen, welche die Elemente des Benzols enthalten, in welchen H oder H_2 durch NO_4 ersetzt worden ist.

Nitrobenzol, Nitrobenzid[1]), $C_{12}H_5(NO_4)$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzol, oder bei der trocknen Destillation von nitrobenzoësaurem Silberoxyd.

Man erhält es, indem man Benzol in kleinen Portionen in warme rauchende Salpetersäure einträgt. Das Nitrobenzol scheidet sich beim Erkalten ölartig aus; man wäscht es mit Wasser oder kohlensaurem Natron.

Das Nitrobenzol ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1,209 spec. Gewicht bei 15°, das bei — 3° fest wird und dabei in Nadeln anschiesst. Es siedet bei 213°; seine Dampfdichte beträgt 4,44. Es besitzt einen intensiv süssen Geschmack und einen eigenthümlichen, dem des Bittermandelöls sehr ähnlichen Geruch; des letzteren wegen findet es in der Parfümerie unter dem Namen „*künstliches Bittermandelöl,*“ auch „*Essence de Mirbane*“ Anwendung, und dürfte auch in der Conditorei und feineren Kochkunst vielfacher Benutzung fähig sein[2]).

Es ist fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es, besonders in der Wärme, gleichfalls leicht auf.

Leitet man seine Dämpfe zugleich mit Chlor durch ein erwärmtes Rohr, so wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es weder von Chlor, noch von Brom angegriffen.

---

1) Mitscherlich (1834), Poggend. Annal. XXX. p. 625; Mulder, Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 375.

2) A. W. Hofmann, Amtl. Ber. der Londner Industrieausstell. III. p. 520; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 87; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 189; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 722. Nach Ritthausen (Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 77) ist das künstliche Bittermandelöl des Handels meist ein Gemenge von Nitrobenzol mit Nitrotoluol.

Durch rauchende Salpetersäure wird es in der Siedehitze in Binitrobenzol verwandelt.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kann es destillirt werden, ohne dass es sich verändert.

Durch Kali und Ammoniak wird es in der Siedehitze nur sehr wenig angegriffen; eben so bleibt es bei der Destillation über Aetzkalk unverändert; durch weingeistige Kalilösung wird es aber in der Siedehitze zersetzt unter Bildung von Azoxibenzid (§ 1346), sowie einer schwarzen Säure, die mit Kali verbunden bleibt. Bei der Destillation von Nitrobenzol mit weingeistiger Kalilösung, geht Azobenzid (§ 1348) und Anilin (§ 1411) über, und in dem Rückstand bleibt eine gewisse Menge Oxalsäure zurück.

Aus einer mit Ammoniak versetzten und mit Schwefelwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung von Nitrobenzol, setzen sich Schwefelkrystalle ab; wird das Product bis auf 0° abgekühlt, so erstarrt es nach einiger Zeit zu einer aus feinen, gelben, in Alkohol leicht löslichen, scharf schmeckenden Nadeln bestehenden Masse; destillirt man diese Masse, um einen Theil des Alkohols zu entfernen, so setzt sich noch Schwefel ab und es bleibt Anilin zurück.

$$\underbrace{C_{12}H_5(NO_4)}_{\text{Nitrobenzol.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Bringt man Nitrobenzol mit Zink und einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure nach gleichem Volumen zusammen, so verwandelt es sich sogleich in Anilin:

$$\underbrace{C_{12}H_5(NO_4)}_{\text{Nitrobenzol.}} + 3\,H_2 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,HO.$$

Nach Béchamp wird das Nitrobenzol durch essigsaures Eisenoxydul lebhaft angegriffen: es findet keine Gasentwickelung statt; es wird Eisenoxyd niedergeschlagen und Anilin gebildet.

Schwefelsaures, oxalsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür sind ohne Einwirkung auf das Nitrobenzol.

§ 1341. Binitrobenzol [1]), Binitrobenzin, Binitrobenzid,

---

1) Deville (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 187; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 307; Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV.

$C_{12}H_4(NO_4)_2 = C_{12}H_4N_2O_8$. Die Bildung dieses Körpers aus Benzol geht nur sehr langsam durch Sieden mit rauchender Salpetersäure vor sich; sie findet aber augenblicklich statt, wenn man Benzol oder Nitrobenzol in ein Gemisch von gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure tröpfelt, so lange sich die Flüssigkeiten noch mischen. Erhält man das Gemenge einige Minuten lang im Sieden, so erstarrt es beim Erkalten zu einem dicken Brei von Binitrobenzol, der durch Waschen mit Wasser leicht gereinigt werden kann. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diesen Körper in langen, glänzenden Prismen. Er schmilzt unter 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Er ist leicht löslich in warmem Alkohol. Durch Ammoniumsulfhydrat wird er in Nitranilin (§ 1426) übergeführt.

Durch Reduction entstandene Derivate der Nitroderivate des Benzols.

§ 1345. Bringt man Nitrobenzol mit gewissen Reductionsmitteln, wie mit Ammoniumsulfhydrat oder Zink bei Gegenwart von Salzsäure zusammen, so wird der Sauerstoff der Untersalpetersäure entzogen und durch Wasserstoff ersetzt; das Product dieser Reaction ist, wie schon oben angegeben, das Anilin.

Dieses Anilin ist Phenyl-Ammoniak (§ 1411):

$$\text{Anilin } C_{12}H_7N = N\begin{cases} C_{12}H_5 \\ H \\ H. \end{cases}$$

Das Binitrobenzol giebt mit Ammoniumsulfhydrat, Nitranilin oder Nitrophenyl-Ammoniak (§ 1426); unter dem fortgesetzten Einflusse des Reductionsmittels werden auch die Nitroelemente des Nitranilins angegriffen und es entsteht Azophenylamin oder Semibenzidam (§ 1429).

Diese Producte werden weiter unten ihre Beschreibung finden.

Das Nitrobenzin erleidet eine Reduction anderer Art, wenn es mit weingeistiger Kalilösung erhitzt wird: man erhält dadurch eine

---

p. 297; Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 362; Mitscherlich, Poggend. Annal. XXXI. p. 625; Muspratt und Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 214.

Verbindung $C_{24}H_{10}N_2O_2$, von Zinin *Azoxibenzid* genannt; dieser Körper enthält dieselben Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wie das Benzin, aber weniger Sauerstoff; bei der Destillation giebt das Azoxibenzid *Azobenzid* $C_{24}H_{10}N_2$ und Anilin. Es ist schwierig, sich von der Bildung dieser Producte Rechenschaft zu geben.

Unter dem Einflusse von Reductionsmitteln wie Ammoniumsulfhydrat und schweflige Säure, verwandeln sich das Azoxibenzid und Azobenzid in eine Base, das *Benzidin*:

Azoxibenzid $C_{24}H_{10}N_2O_2$,
Azobenzid $C_{24}H_{10}N_2$,
Benzidin $C_{24}H_{12}O_2$.

§ 1346. Azoxibenzid [1]), $C_{24}H_{10}N_2O_2$. Löst man 1 Vol. Nitrobenzol in 8—10 Volum. starkem Alkohol und setzt zu dieser Lösung ein dem angewendeten Nitrobenzol gleiches Gewicht trocknes Aetzkali, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Färbung an und erhitzt sich bis zum Sieden. Das Gemisch wird gut umgerührt und einige Zeit im Sieden erhalten. Beim Erkalten setzen sich bisweilen braune Krystalle ab; die überstehende Flüssigkeit wird decantirt und destillirt, bis sie zwei Schichten bildet, die obere ist braun, ölartig und erstarrt nach dem Abgiessen und Waschen mit Wasser zu einer aus braunen Nadeln bestehenden Masse; die untere Schicht ist eine wässrige Lösung von Aetzkali, kohlensaurem Kali und einem anderen braunen, im Alkohol fast unlöslichen Kalisalz [2]).

Diese Krystalle werden ausgepresst und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt; der braune Körper, der den Krystallen hartnäckig anhängt, wird durch Einleiten von etwas Chlor in die warme weingeistige Lösung leicht zerstört. Sie werden durch diese Behandlung schwefelgelb und bilden vierseitige, glänzende, schwefelgelbe Nadeln, welche aus der Lösung in Aether oft in einer Länge von ein Zoll und darüber anschiessen. Zwei Theile Nitrobenzol geben ungefähr $1^1/_2$ Th. reines Product.

---

1) Zinin (1845), Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 96; LVII. p. 173; Laurent und Gerhardt (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 417; Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 70.

2) Aus dem braunen Kalisalze fällen Säuren schwarze Flocken in reichlicher Menge; dieses Product enthält wahrscheinlich den Sauerstoff, den das Nitrobenzol bei seinem Uebergang in Azoxibenzol verloren hat.

Das Azoxibenzid ist hart wie Zucker, geruch- und geschmacklos und in Wasser nicht löslich. Es ist leicht löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether.

Es schmilzt bei 36° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Kali und Ammoniak sind ohne Einwirkung auf das Azoxibenzid.

Es widersteht der Einwirkung des Chlors, sowohl in weingeistiger Lösung, als im geschmolzenen Zustande. Brom greift es an und bildet einen gelblichen, in Alkohol sehr wenig löslichen, leicht schmelzbaren Körper, welcher wahrscheinlich $C_{24} H_9 Br N_2 O_2$ enthält.

Verdünnte Salpetersäure ist nur von unbedeutender Einwirkung, rauchende Salpetersäure löst es aber bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung und Bildung von rothen Dämpfen und eines Nitroderivates auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Wärme das Azoxibenzid auf und scheint dabei eine gepaarte Säure zu bilden.

Bei der trocknen Destillation giebt das Azoxibenzid Benzidin; ähnlich verhält sich schweflige Säure.

§ 1347. Nitroazoxibenzid [1]), $C_{24} H_9 (N O_4) N_2 O_2$, durch Einwirkung von siedender Salpetersäure auf Azoxibenzid erhalten, bildet sich als gelbe, in siedendem Alkohol und Aether wenig lösliche, daraus in gelben, krystallinischen Flocken sich abscheidende Substanz, die aus heisser Salpetersäure, in der sie sich leicht löst, in gelben Nadeln anschiesst.

Von weingeistiger Kalilösung wird sie in der Wärme zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst, ohne dass sich Ammoniak entwickelt. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich ein gelblich rothes Pulver nieder.

Man wäscht es mit Alkohol, trocknet es und löst es in siedendem Terpentinöl; aus der siedend filtrirten Lösung setzt sich sogleich ein krystallinisches, orangerothes Pulver ab. Man giesst das Oel ab, bringt das Pulver auf ein Filter und wäscht es mit Aether. Das Product scheint 4 At. Sauerstoff weniger zu enthalten, als der Körper, der zu seiner Bildung gedient hat. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Aether und wird in der Wärme zersetzt.

---

1) Zinin (1845), a. a. O.; Laurent und Gerhardt, a. a. O.

Durch fortgesetzte Einwirkung weingeistiger Kalilösung nimmt die Flüssigkeit eine schöne blaue Farbe an, welche durch Zusatz von viel Wasser wieder verschwindet.

§ 1348. Azobenzid [1]), $C_{24}H_{10}N_2$. Dieser Körper entsteht neben Anilin bei der trocknen Destillation des Azoxibenzids. Man kann ihn einfach darstellen durch Destillation eines Gemisches von Nitrobenzol mit weingeistiger Kalilösung; das Azobenzid geht gegen das Ende der Destillation als rothes Oel über, das bald zu grossen Krystallen erstarrt. Das Product wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus Aether umkrystallisirt.

Dieser Körper bildet schöne, rothgelbe Schuppen, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösen und sich daraus krystallinisch absetzen. Er schmilzt bei + 65° und siedet bei + 193°, wobei er unverändert überdestillirt.

Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn auf; durch Wasser wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Ueber Kali-Kalk kann es bei 250° unverändert überdestillirt werden.

Ammoniumsulfhydrat verwandelt es in Benzidin; dasselbe geschieht mit schwefliger Säure.

§ 1349. Rauchende Salpetersäure giebt mit Azobenzid zwei Substitutionsproducte [2]).

Nitroazobenzid, $C_{24}H_9(NO_4)N_2$ wird erhalten, indem man einige Gramme Azobenzid mit rauchender Salpetersäure behandelt. Man erwärmt gelinde, bis die Reaction beginnt, entfernt sodann die Masse vom Feuer und lässt erkalten. Der Nitrokörper krystallisirt beim Erkalten zu einer aus rothen Nadeln bestehenden Masse; man giesst die Säure ab und wäscht zuerst mit gewöhnlicher Salpetersäure, sodann mit etwas Wasser; sodann kocht man mit Alkohol und decantirt die Lösung von dem nicht gelösten Theile, welcher ein Gemenge des Mononitrokörpers mit dem Binitrokörper enthalten kann. Aus der alkoholischen Lösung setzen sich beim Er-

---

1) Mitscherlich, Poggend. Ann. XXXII. p. 225; Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 27; Zinin, Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 98; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 423; Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 70.

2) Zinin, a. a. O.; Laurent und Gerhardt, a. a. O.

kalten kleine, blassstrohgelb gefärbte Nadeln ab, die man auf ein Filter bringt und mit etwas Alkohol und Aether wäscht, um eine kleine Menge einer öligen Substanz zu entfernen.

Das Mononitroazobenzid ist blassorangegelb und schmilzt zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist in Alkohol weniger löslich als das Azobenzid, leichter löslich aber als das Binitroazobenzid; es ist auch leichter schmelzbar als das letztere.

Binitroazobenzid, $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ bildet sich, wenn man die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Azobenzid einige Minuten lang fortsetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der Binitrokörper in rothen Nadeln aus. Man giesst die Säure ab, wäscht mit Salpetersäure, sodann mit Wasser und endlich mit Aether. Darauf löst man den Körper in siedendem Alkohol; die reine Verbindung scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen orangegelben Nadeln. Noch schöner krystallisirt erhält man sie aus rauchender Salpetersäure. Sie ist in Alkohol und Aether wenig löslich und schmilzt in der Wärme zu einer blutrothen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Das Binitroazobenzid wird durch Ammoniumsulfhydrat unter Bildung von Diphenin (§ 1351) reducirt:

$$\underbrace{C_{24}H_8(NO_4)_2N_2}_{\text{Binitroazobenzid.}} + 12\,HS = \underbrace{C_{24}H_{12}N_4}_{\text{Diphenin.}} + 8\,HO + 12\,S.$$

§ 1350. Benzidin [1]), $C_{24}H_{12}N_2$. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von reducirenden Mitteln auf Azobenzid und Azoxibenzid.

Das Azobenzid löst sich in weingeistigem Ammoniak zu einer orangegelben Flüssigkeit auf, die, wenn man sie mit Schwefelwasserstoff sättigt, sich entfärbt, gelb, darauf braun wird und beim Erwärmen Schwefel abscheidet. Aus der von Schwefel siedend abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten silberglänzende Blättchen aus, die man dadurch reinigt, dass man sie in siedendem Alkohol löst und zu der Lösung Schwefelsäure setzt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird mit

---

1) Zinin (1845), Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 93; LVII. p. 173; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 328.

Alkohol gewaschen und sodann in siedendem Alkohol gelöst; man erhält so weisse, glänzende Blättchen.

Diese Base lässt sich auch durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Azobenzid oder Azoxibenzid mit schwefliger Säure darstellen; es fällt dann sogleich zweifach schwefelsaures Benzidin nieder.

Das Benzidin ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich aber in siedendem; in Alkohol und Aether ist es noch leichter löslich. Es ist geruchlos; die Lösungen besitzen einen scharfen, alkalischen, pfefferartigen Geschmack. Es schmilzt bei 108° und siedet bei höherer Temperatur, wobei es sich zum Theil zersetzt.

Mit den Säuren bildet es Salze, die durch Ammoniak und durch die nicht flüchtigen Alkalien zersetzt werden.

Durch Chlor wird das Benzidin sowie seine Salze in wässriger und weingeistiger Lösung zersetzt; die Flüssigkeit nimmt zuweilen vorübergehend eine tiefblaue Färbung an, die schnell in rothbraun übergeht; nach einiger Zeit scheidet sich ein zinnoberrothes, krystallinisches Pulver aus, das fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist.

Die *Benzidinsalze*[1]) krystallisiren im Allgemeinen sehr gut und werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss gefällt.

Das zweifach salzsaure Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, 2 Cl H ist leicht löslich in Wasser, noch leichter löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Es krystallisirt in dünnen, glänzenden und an der Luft unveränderlichen Blättchen.

Das chlorquecksilbersaure Benzidin bildet glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen.

Das zweifach chlorplatinsaure Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, $2(HCl, PtCl_2)$ ist gelb und krystallinisch, in Wasser wenig löslich, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt.

Das zweifach schwefelsaure Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, S_2O_6, 2 HO ist fast unlöslich in siedendem Alkohol und Wasser; aus nicht zu sehr verdünnten Lösungen wird daher das Benzidin auch durch Schwefelsäure als weisses mattes Pulver gefällt. Ist die Lö-

---

1) Zinin giebt dem Benzidin nur die Hälfte der von uns angenommenen Formel und betrachtet die von uns als saure Salze beschriebenen Salze als neutrale.

sung sehr verdünnt, so ist der Niederschlag silberglänzend und besteht aus mikroskopischen Schüppchen.

Das phosphorsaure Salz ist fast eben so unlöslich als das schwefelsaure Salz.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in rechteckigen, in Wasser leicht löslichen Blättchen. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Base zerstört.

Das zweifach oxalsaure Salz, $C_{24}H_{12}N_2$, C_4O_6, $2HO$ ist ein weisser, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der sich nicht sehr leicht in Alkohol und Wasser löst.

Das essigsaure Salz bildet dünne, glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen.

Das weinsaure Salz bildet dem Benzidin ähnliche Blättchen, die sich aber in Wasser weit leichter lösen.

§ 1351. Diphenin[1]), $C_{24}H_{12}N_4$ ist eine Base, die sich durch die Reduction von Binitroazobenzid erzeugt. Man übergiesst Binitroazobenzid und Ammoniumsulfhydrat mit Alkohol, erhitzt bis zum Sieden, um einen Theil des Alkohols zu verjagen, verdünnt mit Wasser, giesst einen geringen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, filtrirt und fällt die Base mit Ammoniak. Das Diphenin wird dadurch krystallinisch gefällt. Es wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Eine andere Methode, es rein darzustellen, besteht darin, Schwefelsäure auf die Base zu giessen, wodurch in Wasser unlösliches zweifach schwefelsaures Diphenin entsteht; man wäscht letzteres mit Wasser und Alkohol, löst es sodann in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und fällt die Lösung mit Ammoniak.

Das Diphenin ist gelb. Durch Salpetersäure und Salzsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst.

Das zweifach chlorplatinsaure Salz, $C_{24}H_{12}N_4$, $2(HCl, PtCl_2)$ bildet sich als dunkelcarmoisinrother Niederschlag, wenn man Platinchlorid in eine Lösung des Diphenins in Salzsäure giesst.

Das zweifach schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser löslich.

---

1) Laurent und Gerhardt (1849), Compt rend. des trav. de Chim. 1849 p. 417; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 444.

Schwefelsaure Derivate des Benzols.

§ 1351 a. Später (§ 1403) werden wir unter der Ueberschrift *Verbindungen der schwefligen Säure mit dem Phenyl*, die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzol beschreiben.

Phenylsäure.

Syn.: Phenyloxydhydrat, Phenol, Carbolsäure, Spirol, phenylige Säure, Phenalkohol, Salicon.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_2 = C_{12}H_5O, HO$.

§ 1352. Dieser Körper[1]) findet sich in reichlicher Menge in dem bei der Gasbereitung[2]) sich bildenden Steinkohlentheeröl (Runge, Laurent); er bildet sich bei der Zersetzung der Salicylsäure durch Kali und Baryt (Gerhardt)[3]):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure.}}.$$

Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation des Benzoëharzes (E. Kopp), des Harzes von *Xanthorrhaea hastilis* (Gelbharz oder Botanybaiharz genannt), der Chinasäure (Wöhler), des chromsauren Pelosins (Bödeker) etc. Es findet sich ferner in kleiner Menge unter den Producten, die man erhält, wenn man Alkohol oder Essigsäure durch ein rothglühendes Rohr leitet (Berthelot).

Der Phenylsäure verdankt das Bibergeil seinen eigenthümlichen Geruch (Wöhler)[4]); der Kuhharn, Pferdeharn und Menschenharn enthält gleichfalls Phenylsäure (Städeler[5]).

Das Kreosot des Handels ist häufig weiter nichts als Phenylsäure.

---

1) Runge (1834), Poggend. Ann. XXXI. p. 69; XXXII. p. 308; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 195; Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p. 200; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 401.

2) Daher der Name *Phenyl* von dem Griechischen *φαίνω*, ich beleuchte.

3) Gerhardt (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 215; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 19; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 84.

4) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 360.

5) Städeler, Ann. der Chemie und Pharm. LXVII. p. 360; LXXVII. p. 17; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 42.

Laurent giebt zur Darstellung der Phenylsäure aus dem Steinkohlentheeröl folgendes Verfahren an. Das Oel wird der fractionirten Destillation unterworfen und die zwischen 150 und 200° siedenden Antheile für sich aufgefangen; dieses Oel wird mit warm gesättigter Kalilauge und gepulvertem Kali versetzt, wodurch es sich in einen weissen Krystallbrei verwandelt. Man löst diesen in heissem Wasser, hebt das sich abscheidende Oel ab, neutralisirt die untere alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, wäscht die sich als Oel erhebende unreine Phenylsäure mit wenig Wasser, digerirt es über Chlorcalcium, rectificirt es nochmals, kühlt es in einer verschlossenen Flasche allmälig bis auf — 10° ab und giesst von den Krystallen der reinen Phenylsäure den flüssig gebliebenen Theil ab. Die Krystalle werden vor Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt.

Die Phenylsäure ist fest, farblos und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehören; es riecht dem Kreosot sehr ähnlich. Sie schmilzt gegen 34—35° und siedet zwischen 187 und 188°; durch die geringste Spur von Feuchtigkeit werden die Krystalle flüssig. Ihr spec. Gew. = 1,065 bei + 18°; sie röthet nicht Lakmus und macht auf Papier Fettflecken, die nach und nach verschwinden. Sie löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Sie löst sich auch leicht in concentrirter Essigsäure.

Ueber geschmolzene Phosphorsäure kann sie destillirt werden, ohne dass sie eine Veränderung erleidet. Concentrirte Schwefelsäure löst sie unter Wärmeentwickelung und ohne sich zu färben auf; dabei bildet sich Phenyl-Schwefelsäure (§ 1408).

Durch concentrirte Salpetersäure wird sie mit äusserster Heftigkeit angegriffen; jeder Tropfen Salpetersäure, den man in die Phenylsäure fallen lässt, erzeugt ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht; beim Sieden erhält man Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure (§ 1373); durch weniger energische Reaction bildet sich Nitrophenylsäure (§ 1366) oder Binitrophenylsäure (§ 1369). Wässrige Chromsäure färbt die Phenylsäure sogleich schwarz.

Wird Fichtenholz mit einer Lösung der Phenylsäure getränkt, dasselbe sodann durch verdünnte Salzsäure gezogen und darauf dem Sonnenlichte ausgesetzt [1]), so wird es violett.

---

1) Diese Reaction ist durchaus unzuverlässig, da häufig harziges Holz einfach

Flüssiges Ammoniak löst die Phenylsäure nicht auf, wohl aber absorbirt die letztere flüssiges Ammoniak. Wird das Product einige Zeit lang in einer zugeschmolzenen Röhre bei höherer Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich theilweise in Wasser und in Anilin (§ 1411):

$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure.}} + NH_3 = 2\,HO + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}}$$

Durch Kalium wird es anfangs nur wenig angegriffen; bei gelinder Wärme aber wird die Einwirkung stärker; es entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält in Nadeln krystallisirtes phenylsaures Kali. Festes Kali verbindet sich gleichfalls mit der Phenylsäure unter Bildung dieses Salzes. Flüssiges Kali löst die Phenylsäure auf.

Die Phenylsäure kann über überschüssiges Kali, Kalk oder Baryt destillirt werden, ohne dass eine Zersetzung stattfindet.

Chlor und Brom bilden mit der Phenylsäure Substitutionsproducte (§ 1358 und 1362).

Die zweifach schwefligsauren Alkalien sind auf die Phenylsäure ohne Einwirkung.

Die Phenylsäure reducirt Quecksilberoxyd in der Siedehitze und scheidet aus dem salpetersauren Silberoxyd metallisches Silber ab. Giesst man einige Tropfen Phenylsäure über Bleisuperoxyd, so entwickelt sich Wärme und es ist ein geringes Geräusch hörbar; auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser und Erhitzen entfärbt sich das Bleisuperoxyd.

Ein Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt die Phenylsäure zuerst in Trichlorphenylsäure und dann in Perchlorchinon oder Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$ (§ 1461).

Phosphorsuperchlorid führt die Phenylsäure in Phenylchlorür (§ 1409) und in phosphorsaures Phenyloxyd über.

Benzoylchlorür verwandelt sie in benzoësaures Phenyloxyd (§ 1522).

Phosphorchlorür mit Phenylsäure destillirt, scheint anfangs

---

mit Salzsäure befeuchtet, an der Sonne eine blaue, violette und grüne Färbung annimmt; vergl. R. Wagner, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 451.

eben so wie das Phosphorsuperchlorid einzuwirken, in der Wärme zersetzt sich aber das Phenylchlorür und unter den Zersetzungsproducten findet man Phenylhydrür (Scrugham)[1].

Die Phenylsäure greift die Lippen und das Zahnfleisch stark an; ihre wässrige Lösung coagulirt Eiweiss; sie verbindet sich mit gewissen animalischen Substanzen und schützt sie vor der Fäulniss.

§ 1353. Kreosot. Die im Handel unter dem Namen *Kreosot* vorkommende Substanz ist oft nur mehr oder weniger unreine Phenylsäure; das wirkliche Kreosot aber, das Reichenbach[2]) aus dem Holztheer darstellte, ist ein von der Phenylsäure vollkommen verschiedener Körper. Diesem letzteren Kreosot verdanken der Holzessig, das Theerwasser, der Glanzruss, der Holzrauch u. s. w. ihre antiseptischen Eigenschaften[3]).

Um Kreosot darzustellen[4]), wird Buchenholztheer aus gusseisernen Retorten destillirt, bis er die Consistenz des schwarzen Pechs angenommen hat; würde die Destillation weiter getrieben, so gäbe der Rückstand, indem er sich verkohlte, Producte, welche die Reinigung der Substanz erschweren würden. Die in den Vorlagen aufgefangene Flüssigkeit enthält Oel und saures Wasser; letzteres wird weggeschüttet und das Oel rectificirt, wobei man nur die schwersten Theile auffängt. Diese enthalten am meisten Kreosot; man wäscht sie mit kohlensaurem Natron und destillirt sie aus einer

---

1) Scrugham (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 365.

2) Reichenbach (1832), Schweigg. Journ. LXVI. p. 301 und 345; LXVII. p. 1 und 57; LXVIII. p. 352; Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 209; Laurent, Compt. rend. XI. p. 124; XIX. p. 574; Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 228; Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 318; v. Gorup (1853), Ann. der Chemie und Pharm. LXXVIII. p. 231; LXXXVI. p. 223; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 79; Pharm. Centralbl. 1853 p. 881; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1853 p. 542; Völckel (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 93; LXXXVII. p. 306; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 77; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 540; Williamson (1854), Chem. Gaz. 1854 Nr. 287 p. 376; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 294.

3) Daher der Name Kreosot (von κρέας, Fleisch, und σώζω, ich erhalte).

4) Ueber Darstellung des Kreosots siehe: E. Simon, Poggend. Annal. XXXII. p. 119; Hübschmann, Ann. der Chem. und Pharm. XI. p. 40; Köne, ibid. XVI. p. 63; Krüger, Buchn. Repert. XLVII. p. 273; Buchner, ibid. XLIX. p. 84; Cozzi, ibid. LV. p. 69.

Glasretorte; diejenigen Antheile, die leichter sind als Wasser, werden bei Seite gestellt. Sodann löst man das schwere Oel in Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht. Die Reaction findet unter Wärmeentwickelung statt und das Kali löst nur das Kreosot auf, während die flüssigen Kohlenwasserstoffe zum grössten Theil ungelöst zurückbleiben. Nachdem man die letzteren decantirt, giesst man die alkalische Lösung in eine offene Schale und erhitzt bis zum Sieden; diese Operation bezweckt eine in dem Kali gelöste fremde Substanz durch Sauerstoffaufnahme zu verharzen; nach dem Erkalten des Gemenges setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, wodurch das Kreosot abgeschieden wird. Letzteres ist noch nicht vollkommen rein: um es vollkommen rein zu haben, destillirt man es wiederholt mit alkalisch gemachtem Wasser, behandelt es nach jeder Destillation mit Kali, um die unlöslichen öligen Theile zu entfernen, zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure, rectificirt das ausgeschiedene Kreosot mit Wasser und wiederholt diese Operationen, bis sich die Substanz in Kali auflöst, ohne einen ölartigen Rückstand zu hinterlassen. Zuletzt destillirt man das Kreosot allein, wobei man die zuerst übergehenden wässrigen Antheile bei Seite setzt und nur das constant bei 203° übergehende Oel auffängt. Man trocknet es über Chlorcalcium.

§ 1354. Das Kreosot ist eine farblose, klare, ölige, vollkommen neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, an geräuchertes Fleisch erinnerndem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. Sein Geschmack ist äusserst beissend. Sein spec. Gew. = 1,037 bei 20° (Reichenbach; 1,040 bei 11,5°, v. Gorup; 1,076 bei 15,5° Völckel). Bei — 27° wird es noch nicht fest. Es siedet bei 203° (Reichenbach; zwischen 203,5° und 208° v. Gorup; 203° Williamson) und destillirt zum grössten Theil unverändert über. Im reinen Zustande färbt es sich nicht an der Luft.

Die Analyse des Kreosots gab folgende Resultate:

	Ettling.		*v. Gorup.*			
Kohlenstoff	75,72	74,53	75,32	75,72	74,78	74,68
Wasserstoff	7,80	7,87	7,84	7,94	7,98	7,84
Sauerstoff	16,48	17,60	16,84	16,34	17,24	17,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Deville [1].			*Völckel* [2].		
Kohlenstoff	72,30	72,54	72,92	72,48	72,53	72,35
Wasserstoff	7,60	7,60	8,16	7,04	7,10	7,16
Sauerstoff	20,10	19,86	19,92	20,48	20,37	20,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

v. Gorup folgert aus seinen Zahlen die Formel $C_{26} H_{16} O_4$ (Theorie 76,47 Kohlenstoff, 7,84 Wasserstoff). Die Formel Völckel $C_{24} H_{14} O_5$ erfordert 72,72 Kohlenstoff, 7,07 Wasserstoff.

Nach Williamson hat das Kreosot die Formel $C_{14} H_8 O_2$ (die Details der Analysen sind noch nicht veröffentlicht); das von ihm und Fairlie [3]) untersuchte Kreosot war dargestellt worden, indem das käufliche Kreosot destillirt und der zwischen 200 und 220° siedende Antheil der fractionirten Destillation unterworfen wurde, bis der Siedepunkt constant bei 203° ist. Williamson hält obiger Formel zufolge das Kreosot für homolog mit dem Phenyloxydhydrat und nennt es deshalb *Kresyloxydhydrat*, $C_{14} H_7 O, H O$ [4]).

Das Kreosot brennt mit russender Flamme.

Es leitet die Elektricität nicht.

Es ist wenig löslich in Wasser, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Naphta, Essigäther u. s. w. Es löst besonders in der Wärme Phosphor, Schwe-

---

1) Die Analysen von Deville stammen aus einer von diesem Chemiker veröffentlichten Abhandlung; die eine derselben (die dritte) war mit Kreosot ausgeführt, das von Reichenbach selbst dargestellt worden war. Die erhaltenen Zahlen stimmen nicht mit der von Deville angenommenen Formel $C_{28} H_{16} O_4$, welche 77,14 Kohlenstoff und 7,56 Wasserstoff erfordert.

Städeler (Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 25) deducirt aus Ettling's Analysen die Formel $C_{24} H_{14} O_4$ (Theorie 75,79 Kohlenstoff und 7,37 Wasserstoff).

2) Völckel betrachtet das von v. Gorup und Ettling analysirte Kreosot für unrein. Ihm zufolge löst sich das reine Kreosot vollkommen in gewöhnlicher Essigsäure, sowie in verdünnter Kalilauge.

3) Williamson und Fairlie (1854), Chem. Gaz. 1854 Nr. 287 p. 376; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 295.

4) Ist das Kreosot in der That homolog mit dem Phenyloxydhydrat, so ist, da das Toluol unzweifelhaft mit dem Benzol homolog ist, das Kreosot *Toluyloxydhydrat*. Es ist bemerkenswerth, dass der von Cannizaro (Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 129) dargestellte Benzoësäurealkohol die Zusammensetzung und den Siedepunkt des Kreosots besitzt. Es ist wahrscheinlich, dass das Kreosot von Williamson identisch ist mit der *Taurylsäure* von Städeler. W.

fel und Selen auf. Es löst ferner auf Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, Stearinsäure, Fettsubstanzen etc.

Harze und Farbstoffe lösen sich in dem Kreosot leicht auf. Letzteres bildet mit Cochenille eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine dunkelrothe, mit rothem Sandelholz eine rothe, mit gelbem Sandelholz eine blassgelbe, mit Orseille eine dunkelpurpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Flüssigkeit u. s. w. Aus Indig zieht es in der Wärme den Farbstoff aus, der aus der Flüssigkeit durch Alkohol und Wasser ausgeschieden wird. Kautschuk wird selbst in der Siedehitze kaum gelöst.

Essigsäure von 1,070 spec. Gewicht mischt sich mit dem Kreosot in jedem Verhältnisse (Reichenbach; gewöhnliche Essigsäure löst das Kreosot nur zum Theil auf, v. Gorup; sie löst Kreosot vollständig, Völckel).

Wässrige Salzsäure löst das Kreosot nicht besser als Wasser auf. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Kreosot und erhitzt sich dabei etwas; in der entstandenen rosenrothen Lösung ist nach Williamson *Kresylschwefelsäure* enthalten, die mit kohlensaurem Baryt gesättigt ein lösliches Salz giebt, das sich schon beim Abdampfen zersetzt. Die Einwirkung der Salpetersäure, namentlich der concentrirten, ist äusserst heftig; erhitzt man das Gemisch, so erhält man Oxalsäure in reichlicher Menge (v. Gorup; mit verdünnter und siedender Salpetersäure erhält man Pikrinsäure, Oxalsäure und ein braunes Harz, welches, beim nachherigen Behandeln mit Ammoniak und Salpetersäure Pikrinsäure und zwei andere Nitrosäuren bildet, die mit Ammoniak Schuppen und Nadeln bilden, Laurent). Bringt man nach Williamson abgekühlte Salpetersäure und Kreosot zusammen, so bildet sich eine rothe Lösung, welche verdünnt und durch kohlensaures Kali neutralisirt, orangerothe nadelförmige Krystalle absetzt, die sich leichter in Wasser lösen als das pikrinsaure Kali und die Formel $C_{14} H_4 K (N O_4)_3 O_2$ haben.

Mit Phosphorsuperchlorid zersetzt sich das Kreosot auf dieselbe Weise wie die Phenylsäure, und es entstehen ein phosphorsaures Salz und eine Chlorverbindung.

Krystallisirte Borsäure löst sich in siedendem Kreosot in grosser Menge auf und setzt sich beim Erkalten pulverförmig ab.

Starkes Ammoniak löst das Kreosot schon in der Kälte auf; die

ammoniakalische Lösung verliert beim Abdampfen im Wasserbade alles Alkali.

Aetzkali löst gleichfalls das Kreosot auf; festes Kali bildet mit dem Kreosot eine flüssige Verbindung, und eine andere in Blättchen krystallisirende [1]). Die Kalilösung wird nach einiger Zeit braun; lässt man sie kochen, so entweicht daraus alles Kreosot. Destillirt man Kreosot mit weingeistiger Kalilösung, so zersetzt es sich zum Theil und es geht mit dem Alkohol ein aromatisches Oel über. Schmelzendes Kali zersetzt das Kreosot gleichfalls. Eben so ist es mit dem Aetzkalk; destillirt man das Gemisch, so geht ein angenehm riechendes Oel über, welches etwas flüchtiger ist als das Kreosot und einige Aehnlichkeit mit dem Kapnomor [2]) Reichenbach's besitzt.

Kalium zersetzt das Kreosot unter Wasserstoffentwickelung, wobei das Kreosot sich verdickt.

Chlor greift das Kreosot unter Entwickelung von salzsauren Dämpfen an; man erhält eine gechlorte, zum Theil verharzte Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt; Brom wird von dem Kreosot in grosser Menge aufgenommen (nach Deville bildet sich eine krystallisirte Säure von der Zusammensetzung des Kreosots, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Brom ersetzt worden ist). Jod löst sich in dem Kreosot mit brauner Farbe auf.

Zweifach schwefligsaure Alkalien sind auf das Kreosot ohne Einwirkung.

Ein Gemenge von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, sowie ein Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure verharzen das Kreosot und bilden in kleiner Menge leichte Oele von aromatischem Geruche und wahrscheinlich auch Ameisensäure. Bleisuperoxyd ist auf die Lösung von Kreosot in Essigsäure ohne Einwirkung.

Chlorsaures Kali und Salzsäure geben zur Bildung eigenthümlicher Körper Veranlassung, auf welche wir später (§ 1356) zurückkommen werden.

Viele Salze lösen sich in der Wärme in Kreosot und scheiden sich dann beim Erkalten krystallinisch aus; solche Salze sind essig-

---

1) v. Gorup konnte diese Verbindung nicht erhalten.

2) Reichenbach, Journ. für prakt. Chem. I. p. 1.

saures Kali, Natron und Ammoniak, Bleioxyd und Zinkoxyd, Chlorcalcium und Zinnchlorür.

Essigsaures Bleioxyd wird durch Kreosot nicht gefällt; basisch essigsaures Bleioxyd giebt eine syrupdicke Masse, welche 33,8 Proc. Bleioxyd enthält [1]). Ein Gemisch von basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak giebt Niederschläge von veränderlicher Zusammensetzung (48,3—67,7 Proc. Bleioxyd), die bisweilen pflasterähnlich sind (v. Gorup).

Salpetersaures Silberoxyd wird in der Wärme durch Kreosot reducirt, wobei sich ein schöner Silberspiegel bildet. Tröpfelt man Kreosot auf frisch gefälltes Silberoxyd, so erhitzt es sich bis zur Entzündung und zur Explosion; ausser dem reducirten Silber bildet sich dabei oxalsaures Silberoxyd, sowie harzähnliche Producte.

Gold-, Platin- und Quecksilbersalze, sowie übermangansaures Kali werden durch Kreosot gleichfalls reducirt.

Nach Deville färbt das Kreosot Wasser, das eine Spur eines Eisenoxydsalzes enthält, blau; nach v. Gorup bewirkt Eisenchlorid in reinem Kreosot keine Veränderung, die blaue oder violette Färbung entsteht nur mit Phenylsäure.

§ 1355. Wie schon gesagt, verdanken das Theerwasser und der Holzessig ihre antiseptischen Eigenschaften dem Kreosot. Hierauf gründet sich die Anwendung des Kreosots zur Conservation des Fleisches; man braucht dasselbe nur einige Mal mit Kreosotwasser zu bestreichen, um es so haltbar zu machen, wie es durch Räuchern zu werden pflegt, wobei allerdings auch Kreosotdämpfe wirksam sind. Selbst schon in Fäulniss begriffenes Fleisch wird durch Kreosot im Fortgange der Fäulniss aufgehalten; es trocknet blos ein.

Es ist wahrscheinlich, dass diese Wirkung des Kreosots eine Folge der Schnelligkeit ist, mit der Albumin durch Kreosot coagulirt wird; man braucht in der That nur in eine wässrige und verdünnte Albuminlösung einen einzigen Tropfen Kreosot fallen zu lassen, so wird man finden, dass sich derselbe sogleich mit weissen Häutchen von coagulirtem Albumin umgiebt. Das Blutalbumin verhält sich eben so.

Derselben Ursache ist jedenfalls auch die energische Wirkung des Kreosots auf das thierische Gewebe zuzuschreiben. Etwas

1) Die Formel $C_{22} H_{15} Pb O_4$ erfordert 35,1 Proc. Bleioxyd.

Kreosot auf die Haut gebracht, verursacht ein Vertrocknen, Absterben und Abschuppen der Oberhaut. Auf der Zunge bringt es einen brennenden Schmerz hervor. Insecten und Fische sterben sogleich, wenn sie in eine Auflösung von Kreosot gebracht werden; Pflanzen gehen, werden sie mit Kreosotwasser begossen, gleichfalls ein.

In der Medicin hat es Anwendung gefunden, um das von cariösen Zähnen herrührende Zahnweh zu stillen, auch wendet man es bei Blutungen an, sowie bei stinkenden Wunden und innerlich bei der Lungensucht.

§ 1356. v. Gorup hat mehrere neue Zersetzungsproducte des Kreosots entdeckt und untersucht. Auch diese Producte beweisen, dass Kreosot und Phenylsäure völlig verschiedene Substanzen sind.

Lässt man auf Kreosot bei gelinder Wärme ein Gemisch von chlorsaurem Kali mit Salzsäure einwirken, so findet sogleich stürmische Reaction statt, die Masse schäumt stark, das Kreosot wird braun und verdickt sich und wird wieder heller, indem es sich als eine paradiesapfelrothe, zähe, Vogelleim ähnliche Masse von durchdringendem, zu Thränen reizenden Geruch, zu Boden setzt. Wird die Einwirkung mehrere Tage lang fortgesetzt, und unterbricht man sie, sobald reichliche Chlorentwickelung wahrzunehmen ist, so erscheint das Product als eine pflasterähnliche Masse, die von glänzenzen, gelben Schüppchen gleichmässig durchsetzt ist. Dieser Körper ist von v. Gorup *Hexachloroxylon* genannt worden. Man behandelt ihn mit kaltem Alkohol, so lange derselbe noch gefärbt wird; die Blättchen bleiben zum grössten Theil unlöslich zurück, während der Alkohol eine harzige Substanz, sowie einen zweiten Körper B, *Pentachloroxylon*, der in rhombischen Tafeln krystallisirt, aufnimmt.

Die Blätter A und die rhombischen Tafeln B gehören zwei eigenthümlichen gechlorten Producten an.

Man reinigt den Körper A durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Er bildet sehr schön gelbe goldglänzende Schüppchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln mit spitzen Winkeln von etwa 21—25° erscheinen. Er ist sehr leicht und sublimirt zwischen 180 und 190°. Er ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in ungefähr 171 Th. siedendem Alkohol von 0,82, leicht löslich in Aether, löslich in siedender Essigsäure.

Er gab bei der Analyse:

	Analyse.				$C_{16} H_4 Cl_4 O_4$.
Kohlenstoff	36,78	36,65	36,78	36,69	36,0
Wasserstoff	1,59	1,54	1,51	1,53	1,4
Chlor	50,62	50,53	,,	,,	51,8
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	11,8
					100,00.

v. Gorup deducirt aus diesen Resultaten die Formel $C_{26} H_6 Cl_6 O_6$; die Formel $C_{16} H_4 Cl_4 O_4$ ist aber wahrscheinlicher, weil bei Annahme derselben der Körper A homolog ist mit dem Chloranil oder Quadrichlorchinon (§ 1461), welcher mit ihm viele Eigenschaften gemein hat [1]).

Durch Salzsäure wird der Körper A nicht angegriffen; Salpetersäure löst ihn in der Wärme unverändert; durch concentrirte Schwefelsäure wird er zersetzt. Ammoniak und Aetzkali lösen ihn mit rothbrauner Farbe, ohne krystallisirte Producte zu bilden; aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren eine braune amorphe Substanz gefällt.

Die rhombischen Tafeln B sind von goldgelber Farbe, in Wasser unlöslich, löslich in verdünntem siedendem Weingeist, in allen Verhältnissen löslich in Aether. Gegen Alkalien verhalten sie sich wie der Körper A.

Sie gaben bei der Analyse:

	Analyse.	$C_{16} H_5 Cl_3 O_4$.
Kohlenstoff	39,79	40,15
Wasserstoff	1,91	1,80
Chlor	,,	45,68
Sauerstoff	,,	12,37
		100,00.

v. Gorup deducirt aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{26} H_7 Cl_5 O_6$; wir haben die Formel $C_{16} H_5 Cl_3 O_4$ vorgezogen, wodurch der Körper B mit dem Trichlorchinon (§ 1461) homolog wird.

Wird der Körper A in Wasser vertheilt und schwefligsaures Gas bis zur Sättigung eingeleitet, so verwandeln sich die goldgelben Blättchen in bräunlich weisse vierseitige Prismen. Werden die Krystalle mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, so erhält

1) Vergl. v. Gorup, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 240.

man eine gelbliche Lösung, die nach und nach dunkler wird, aus der sich beim freiwilligen Verdunsten zwei Arten von Krystallen absetzen: lange dunkel violette Nadeln und Prismen von blonder Farbe. Letztere gaben bei der Analyse nahezu dieselbe Menge Kohlenstoff wie der Körper A, aber mehr Wasserstoff (2,23—2,39 Proc.). Demnach scheinen zwischen diesen Producten und dem Körper A dieselben Beziehungen obzuwalten, wie zwischen den gechlorten Chinonen und den gechlorten Hydrochinonen.

Eine ausführlichere Untersuchung dieser höchst interessanten Körper steht zu erwarten.

Metallderivate der Phenylsäure. Phenylsaure Salze.

§ 1357. Die Phenylsäure lässt sich mit den alkalischen Basen, mit Baryt, Kalk, Bleioxyd u. s. w. verbinden; die Producte sind aber sehr unbeständig.

Das phenylsaure Kali krystallisirt in weissen, in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslichen Nadeln; man erhält es wasserfrei beim Erhitzen von Kalium mit Phenylsäure. Mineralsäuren scheiden daraus Phenylsäure ab.

Die Phenylsäure löst kohlensaures Kali auf, ohne daraus die Kohlensäure auszutreiben.

Der phenylsaure Baryt, $C_{12}H_5BaO_2 + 3$ Aq. bildet eine krystallinische Rinde, welche 42,48 Proc. Baryt enthält.

Das phenylsaure Bleioxyd wird als weisse Masse erhalten, wenn man Phenylsäure mit Alkohol kocht und zu dem Product einige Tropfen Alkohol setzt. Es löst sich in kleiner Menge in siedendem Alkohol auf.

Gechlorte Derivate der Phenylsäure.

§ 1358. Bichlorophenylsäure [1]), Chlorphenessäure, $C_{12}H_4Cl_2O_2$. Diese Verbindung bildet sich neben Trichlorophenylsäure bei der Einwirkung von Chlor auf Phenyloxydhydrat. Man

1) Laurent (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 27; ibid. (3) III. p. 210; Ann. der Chem. u. Pharm. XXIII. p. 60; XLIII. p. 200; Journ. für prakt. Chem. X. p. 293; XXV. p. 401.

kann sie mit Hülfe von Theeröl darstellen. Sie ist ölig und ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser ist sie nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Mit siedender Salpetersäure bildet sie eine äusserst flüchtige, krystallinische Substanz. Durch Chlor wird sie in Trichlorphenylsäure verwandelt.

Giesst man Ammoniak auf Bichlorphenylsäure, so erstarrt sie plötzlich zu einer krystallinischen Substanz; die der Luft ausgesetzte Verbindung verliert nach und nach alles Ammoniak und wird ölartig; sie wird aber von Neuem fest, sobald man Ammoniak hinzusetzt; die Verbindung ist in Wasser löslich.

§ 1359. Trichlorphenylsäure [1]), Chlorphenissäure, Chlorindoptensäure, $C_{12}H_3Cl_3O_2$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Phenyloxydhydrat und auf Bichlorphenylsäure, sowie bei der Einwirkung von Chlor auf Indigo, Anilin, Saligenin etc. bei Gegenwart von Wasser. Man erhält sie ferner bei der Zersetzung von Phenyloxydhydrat mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Man stellt sie dar, indem man Chlorgas durch zwischen 170—190° siedendes Steinkohlentheeröl leitet. Man könnte die Einwirkung des Gases fortsetzen, bis das Oel zu erstarren beginnt; es ist aber vortheilhafter, nach ein oder zwei Tagen, je nach der Masse, mit der man arbeitet und je nach der Stärke des Chlorgasstromes, das Oel von Neuem zu destilliren. Die Operation muss an einem Orte vorgenommen werden, wo die Nachbarschaft nicht belästigt werden kann, da der bei dieser Destillation sich entwickelnde Geruch ausserordentlich stark und auf weite Entfernungen hin wahrzunehmen ist. Es entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge. Die ersten und letzten Portionen des Oeles, das überdestillirt, werden bei Seite gesetzt; in der Retorte bleibt ein reichlicher Kohlenrückstand. Darauf leitet man Chlorgas in das destillirte Oel, bis es zu einer teigigen, krystallinischen Masse erstarrt. Man bringt dieselbe auf Fliesspapier und presst sie aus.

Die so dargestellte Trichlorphenylsäure enthält gewöhnlich etwas Oel und eine krystallinische Substanz (*Chloralbin* [2]). Um sie von

---

1) Laurent (1836), a. a. O.; Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 332; XXII. p. 276; XXV. p. 472; Piria, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 209.

2) Um das Chloralbin zu reinigen, löst Laurent (Revue scientif. VI. p. 72)

diesen Substanzen zu befreien, vermischt man sie mit Ammoniak und Wasser, erhitzt das Ganze bis zum Sieden und filtrirt. Das trichlorphenylsaure Ammoniak ist wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten; man löst es wieder in Wasser und giesst Salzsäure darüber. Es bildet sich ein weisser, voluminöser Absatz, der mit Wasser gewaschen und destillirt wird.

Man erhält die Trichlorphenylsäure ferner, wenn man den bei Einwirkung von Chlor auf Indigblau entstehenden orangegelben Brei destillirt; es geht ein Gemenge von Trichloranilin und Trichlorphenylsäure über, das man mit Kalilauge wiederholt destillirt. Die Kalilauge hält die Trichlorphenylsäure zurück; man presst den Rückstand aus und setzt ihn der Luft aus, wodurch das Kali in kohlensaures Kali übergeht; sodann löst man ihn in möglichst wenig siedendem Weingeist und lässt nach dem Filtriren krystallisiren. Das trichlorphenylsaure Kali scheidet sich in haarförmigen Krystallen ab, die man in Wasser löst und aus der Lösung durch Säure die Trichlorphenylsäure fällt.

Eine andere Methode Trichlorphenylsäure darzustellen, besteht darin, Chlor durch eine concentrirte Lösung von Saligenin zu leiten (§ 1593). Man bringt die Flüssigkeit in einen Kolben und leitet einen Strom Chlorgas hindurch, wobei man zur Erleichterung der Absorption das Gemisch umrührt. Es erfolgt sogleich Trübung, dann Absatz eines gelben, dann röthlichen, endlich pomeranzengelben krystallinischen Harzes und eines weissen, voluminösen, krystallinischen Niederschlages. Das Hauptproduct der Reaction ist fest und krystallinisch; es enthält aber veränderliche Mengen eines röthlichen Oeles, welches seine Farbe der ganzen Masse mittheilt. Man destillirt das Product drei- oder viermal mit Schwefelsäure, um den grössten Theil des Oeles zu verkohlen; zuletzt destillirt nur krystallisirte Trichlorphenylsäure über.

---

die rohe Trichlorphenylsäure in Ammoniak, Alkohol oder besser Aether, der zugleich die ölige Substanz aufnimmt. Das Chloralbin bleibt in vollkommen weissen Nadeln zurück. Man löst es sodann in siedendem Aether. Siedender Alkohol löst nur eine kleine Menge auf; in Alkalien ist es nicht löslich. Es schmilzt bei 190° und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen; bei höherer Temperatur destillirt es unverändert und sublimirt in Nadeln.

Das Chloralbin enthält $C_{12} H_6 Cl_2$. Durch Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in der Wärme nicht angegriffen.

Die Trichlorphenylsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich und besitzt einen durchdringenden und langanhaftenden unangenehmen Geruch. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; sie ist gleichfalls löslich in flüchtigen und fetten Oelen. Sie krystallisirt aus Lösungen oder beim Sublimiren in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche dem rhombischen Systeme angehören. (Gewöhnliche Combination ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. $0P$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 110^0$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 145^0$.) Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt die geschmolzene Säure in Nadeln, die dem Schimmel nicht unähnlich sind; sie schmilzt bei 44° (Laurent; bei 58° Piria). Beim Erkalten kann man sie in kleinen Säulen erhalten. Sie siedet bei 250° und kann unverändert überdestilliren. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in eine röthliche Substanz, die durch fortgesetztes Sieden krystallinisch wird [1]). Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme sehr leicht auf; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehenden Masse; ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt sie in Chloranil $C_{12} Cl_4 O_4$.

§ 1360. Die *trichlorphenylsauren Salze* geben bei der Destillation Trichlorphenylsäure unter Zurücklassung von Kohle und Chlormetall. Sie brennen mit russender, grüngesäumter Flamme. Aus ihrer Lösung wird durch Salpetersäure die Säure als voluminöser Niederschlag gefällt.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12} H_2 (N H_4) Cl_3 O_2$ krystallisirt in Nadeln, die schwach alkalisch reagiren.

Das *Kalisalz* bildet leicht lösliche Nadeln.

Das *Natronsalz* erscheint in seideglänzenden, leicht löslichen Nadeln.

Das *Barytsalz* bildet sich beim Mischen einer concentrirten Lösung von trichlorphenylsaurem Ammoniak mit einer gleichfalls

---

1) Laurent nennt dieses Product *Chlorophenyl*. Es krystallisirt in gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether aber löslichen Schuppen. Es sublimirt in goldgelben, glänzenden Blättchen. Bei der Analyse gab es:

Kohlenstoff	37,81	37,1
Wasserstoff	1,88	1,8
Sauerstoff	54,30	,,

concentrirten Lösung von Chlorbaryum als weisser, gallertartiger Niederschlag; sind die Lösungen verdünnt, so erhält man keinen Niederschlag; mischt man beide Lösungen siedend und concentrirt, so bilden sich lange Nadeln.

Das *Kalksalz* ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der sich nur bei Anwendung von concentrirten Lösungen von trichlorphenylsaurem Ammoniak und Chlorcalcium bildet.

Das *Nickelsalz* ist ein grünlicher Niederschlag.

Das *Kobaltsalz* ist ein röthlicher Niederschlag.

Das *Kupfersalz* wird als braunrother Niederschlag erhalten, wenn man trichlorphenylsaures Ammoniak in ein Kupfersalz giesst; der Niederschlag ist in Alkohol unlöslich und setzt sich daraus in glänzenden Nadeln ab.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein blauer Niederschlag. Das *Eisenoxydsalz* ist ein röthlicher Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist ein zeisiggrüner Niederschlag.

Das *Quecksilberoxydulsalz* und *Quecksilberoxydsalz* sind weisse Niederschläge.

§ 1361. Quintichlorphenylsäure [1]), Chlorophenussäure, gechlorte Chlorindoptensäure, $C_{12}Cl_5HO_2$. Sie entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Lösung von Trichlorphenylsäure, Chlorisatin oder Bichlorisatin.

Um sie darzustellen, leitet man Chlor in siedenden Alkohol von 80 Proc., welcher Chlorisatin oder Bichlorisatin gelöst oder suspendirt enthält, bis der dicke und ölige Niederschlag nicht mehr zunimmt; der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen (um den Salmiak auszuziehen) und kalt mit Alkohol erschöpft, der den grössten Theil des Chloranils ungelöst lässt. Zu der weingeistigen Lösung setzt man Wasser; es wird ein harzähnlicher Körper niedergeschlagen, den man in Kalilauge auflöst; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung Krystalle von quintichlorphenylsaurem Kali ab, das man durch Umkrystallisiren aus Kali reinigt, in welchem es nur wenig löslich ist. Endlich fällt man das Kalisalz mit Salzsäure.

Die Quintichlorphenylsäure wird in weissen Flocken gefällt,

---

1) Erdmann (1841), Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 272; Laurent, a. a. O.

welche aus Steinöl in weissen, geraden rhombischen, an den scharfen Kanten abgestumpften Säulen ($\infty P : \infty P = 110^0$) krystallisirt. Sie schmilzt weniger leicht als die Trichlorphenylsäure; sie ist auch weniger flüchtig; wird sie jedoch mit Wasser destillirt, so sublimirt sie in langen Nadeln. Ihr Geruch erinnert an den der Trichlorphenylsäure; er ist aber angenehmer.

Das *Ammoniaksalz* bildet zusammengehäufte Blättchen, die sich in Wasser nur wenig lösen.

Das *Kalisalz* erscheint in rhombischen Säulen oder Nadeln. Es fällt weder *Kalk*- noch *Magnesia*salze; es fällt aber Chlor*baryum* in weissen Flocken, *Eisenoxydul*- und *Eisenoxyd*salze bräunlichweiss, salpetersaures *Kobaltoxydul* röthlich, salpetersaures *Nickeloxydul* grünlich, schwefelsaures *Kupferoxyd* dunkel purpurviolett, salpetersaures *Quecksilberoxydul* weiss und flockig, *Quecksilberchlorid* ebenso, salpetersaures *Silberoxyd* zeisiggrün.

Das *Silbersalz* enthält $C_{12} Cl_3 Ag O_2$.

Gebromte Derivate der Phenylsäure.

§ 1362. Bromphenylsäure [1]), Bromphenassäure, $C_{12} H_3 Br O_2$. Man erhält diesen Körper, wenn man Bromsalicylsäure mit einem Gemenge von Sand und Aetzbaryt destillirt.

§ 1363. Bibromphenylsäure [2]), Bromphenessäure, $C_{12} H_4 Br_2 O_2$. Es bildet sich bei der Destillation eines Gemenges von Bibromsalicylsäure, Aetzbaryt und Sand. Es ist ein Oel, das beim Erkalten krystallisirt.

§ 1364. Tribromphenylsäure [3]), Bromphenissäure, Bromindoptensäure, $C_{12} H_3 Br_3 O_2$. Phenylsäure, mit überschüssigem Brom übergossen, erhitzt sich stark, entwickelt Bromwasserstoffsäure und erstarrt beim Erkalten zu einer braunen Masse, die man mit Wasser und Ammoniak kocht; die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure zersetzt und der dicke Niederschlag auf einem Filter gewaschen. Man erhält so ein krystallisirbares, farbloses Product, das unverändert überdestillirt werden kann.

---

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 102.
2) Cahours (1845), a. a. O.
3) Laurent (1841), a. a. O.; Erdmann, a. a. O.; Cahours, a. a. O.

Man erhält diese Säure ferner, wenn man Tribromsalicylsäure mit der 2—3fachen Gewichtsmenge Sand und etwas Aetzbaryt destillirt.

Ein drittes Verfahren besteht darin, Indigo bei Gegenwart von Wasser mit Brom zu behandeln, das Product dieser Reaction zu destilliren und das Destillat durch Destillation mit Kali zu scheiden in übergehendes Tribromanilin und in tribromphenylsaures Kali.

Die Tribromphenylsäure krystallisirt in farblosen oder geraden rhombischen Säulen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten ($\infty P : \infty P = 128^0$; $\infty P : \breve{\infty} P \infty = 116^0$). Ihr Geruch ist dem der Trichlorphenylsäure ähnlich. Sie ist schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten. Sie destillirt unverändert über. In Alkohol ist sie etwas weniger leicht löslich als die Trichlorphenylsäure.

Beim Sieden mit Salpetersäure bildet sie ein bräunliches Harz, das nach und nach verschwindet; beim Abdampfen erhält man Krystalle von Pikrinsäure.

§ 1365. Die tribromphenylsauren Salze geben gewöhnlich beim Glühen Brommetall, sowie Tribromphenylsäure (?).

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12} H_2 (N H_4) Br_3 O_2$ krystallisirt in Nadeln. Die concentrirte Lösung fällt Chlor*baryum* und Chlor*calcium* in farblosen Nadeln, essigsaures *Silberoxyd* orangegelb, essigsaures *Kupferoxyd* braunroth, in Alkohol löslich, salpetersaures *Bleioxyd* weiss.

Setzt man zu einer mit überschüssigem Kali vermischten Lösung von salicylsaurem Kali Brom, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird, so findet lebhafte Einwirkung statt, die Flüssigkeit entfärbt sich unter Kohlensäureentwickelung und es schlägt sich eine rothbraune, kermesähnliche Substanz nieder, die sich weder in Ammoniak, noch in Kali selbst in der Siedehitze löst; in starkem siedenden Alkohol ist sie nicht mehr löslich, leicht löst sie sich dagegen in Aether. Diese Substanz hat dieselbe Zusammensetzung wie die Tribromphenylsäure. Beim gelinden Erwärmen bildet sie letzteren Körper (Cahours).

Nitroderivate der Phenylsäure.

§ 1366. Nitrophenylsäure [1]), Nitrophenol, $C_{12} H_5 (N O_4) O_2$. Sie bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenylsäure, oder eines Gemenges von Salpetersäure und arseniger Säure auf Anilin.

Leitet man Stickstoffoxyd in eine Lösung von Anilin in concentrirter Salpetersäure, so erhält man ein braunes, harzähnliches Gemenge, welches krystallinische Nitrophenylsäure, eine braune, amorphe Substanz und eine Spur Phenylsäure enthält.

Die Nitrophenylsäure lässt sich sehr leicht krystallisirt erhalten.

§ 1367. Bichlor-Nitrophenylsäure [2]), $C_{12} H_3 Cl_2 (N O_4) O_2$. Man erhält diese Verbindung, indem man Steinkohlentheeröl zuerst mit Chlor, sodann mit Salpetersäure behandelt. Zu dem Product setzt man Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt eine braune Substanz ab, neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure und krystallisirt die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidende Säure aus Alkohol aus.

Diese Säure ist gelb, in Wasser löslich, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether; sie krystallisirt in schönen Prismen, die dem monoklinoëdrischen Systeme angehören ($\infty P : \infty P = 88^0$; $\infty P : O P = 108^0\ 20—30'$).

In einem offenen Gefässe schnell erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in schönen, orangerothen Nadeln, die beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unverändert sublimiren.

Das *Kalisalz*, $C_{12} H_2 K Cl_2 (N O_4) O_2$ krystallisirt in stark glänzenden Schuppen, die im reflectirten Lichte verschiedene Farben zeigen; in der einen Richtung hin sind sie schön carmoisinroth, in der anderen gelb.

Die übrigen Salze ähneln den pikrinsauren Salzen.

---

1) A. W. Hofmann (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 358; Journ. für prakt. Chem. LIII. p. 386; Pharm. Centralbl. 1851 p. 90; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 440.

2) Laurent und Delbos (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIX. p. 380; Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 333.

§ 1368. Bijodo-Nitrophenylsäure[1]), $C_{12}H_3J_2(NO_4)O_2$. Sie bildet sich, wenn man Nitrosalicylsäure in der Wärme unter Zusatz von Kalilauge mit Jod behandelt. Um die Bildung der Säure auf diese Weise zu verstehen, ist nicht zu vergessen, dass die Nitrosalicylsäure die Elemente der Kohlensäure enthält, plus die der Nitrophenylsäure.

Die Eigenschaften der Bijodo-Nitrophenylsäure sind noch nicht beschrieben worden.

§ 1369. Binitrophenylsäure[2]), Nitrophenessäure, Phenicinsalpetersäure, $C_{12}H_4(NO_4)_2O_2$. Um diese Säure darzustellen, wendet man Steinkohlentheeröl an, dessen Siedepunkt zwischen 160 und 190° liegt. Man bringt es in eine grosse Porcellanschale und setzt allmälig gewöhnliche Salpetersäure hinzu, ungefähr 12 Th. Säure auf 10 Th. Oel. Es wird äusserst heftig angegriffen und schäumt stark. Die Substanz wird dick und erhitzt sich allmälig. Wenn man, sobald das Schäumen aufgehört hat, Salpetersäure zusetzt, so ist es unnöthig, die Schale gegen das Ende der Operation zu erhitzen. Nach Beendigung derselben giesst man etwas Wasser auf die entstandene röthlichbraune Substanz, um die Salpetersäure zu entfernen; sodann setzt man Ammoniak und Wasser hinzu. Darauf erhitzt man das Ganze bis zum Sieden und bringt die Flüssigkeit auf ein grosses Filter, damit sie schnell durchgehe. Auf dem Filter und in der Schale bleibt eine sehr dicke Substanz A zurück, die bei Seite gesetzt und auf Pikrinsäure verarbeitet wird.

Die ammoniakalische Lösung ist dunkelbraun und färbt die Haut gelb; es setzt sich aus ihr eine braune, feste Substanz ab, die kaum krystallinisch erscheint. 24 Stunden nachher giesst man die Mutterlauge ab und vermischt sie mit einer Säure, wodurch ein harzähnlicher brauner Niederschlag sich bildet, welchen man mit der Substanz A vereinigt. Der braune, kaum krystallinische Absatz wird in siedendem Wasser gelöst; man filtrirt und lässt krystallisiren. Dadurch erhält man feine, kurze Nadeln, die durch 4—5maliges Umkrystallisiren rein sind; sie bestehen aus binitrophenylsaurem Ammoniak (aus 1 Kilogr. Oel erhielt Laurent 400 Gr. dieses Salzes).

1) Piria (1843), Compt. rend. XVII. p. 187.

2) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 213; Journ. für prakt. Chemie XXV. p. 416.

Man löst sie in etwas siedendem Wasser und zersetzt sie mit Salpetersäure; die Binitrophenylsäure krystallisirt beim Erkalten. Sie wird durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Binitrophenylsäure erscheint in blonden Prismen. Sie ist ohne Geruch; ihr Geschmack, im Anfang wenig hervortretend, ist hintennach sehr bitter. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Beobachtete Combination ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P} \infty$, P sehr untergeordnet. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 130^0$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 115^0$; $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 127^0$. Verhältniss der Axen a (Hauptaxe) : b : c = 1,00 : 0,619 : 1,327.

Sie beginnt bei 104° zu schmelzen; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einer fasrig-blättrigen Masse. Arbeitet man mit einigen Decigrammen, so kann man sie destilliren, ohne dass sie sich zersetzt; erhitzt man sie aber schnell in einem Probirglase, so detonirt sie unter Erzeugung einer von schwarzem Rauche begleiteten Flamme unter Hinterlassung eines Kohlenrückstandes. Bei Zutritt der Luft erhitzt, brennt sie mit rother, rauchender Flamme, oder sie detonirt etwas.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem.

In Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf; letzterer löst in der Wärme fast den vierten Theil seines Gewichts.

Sie färbt die Haut, die Haare und die Gewebe sehr stark gelb.

Siedende Salzsäure löst sie etwas auf und scheidet sie in farrnkrautähnlichen Blättchen ab. Schwefelsäure löst sie gut in der Wärme; Wasser fällt sie aus dieser Lösung. Rauchende Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme auf, zersetzt sie aber nachher mit Heftigkeit, wobei reichliche Gasentwickelung stattfindet. Sättigt man die zurückbleibende Flüssigkeit mit Baryt, so erhält man ein eigenthümliches Salz.

Brom zersetzt sie unter Bildung eines gebromten Derivates (§ 1371).

Chlor scheint sie selbst in der Wärme nicht anzugreifen. Ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt sie in Chloranil.

Siedende Salpetersäure führt sie in Pikrinsäure über.

Bei Gegenwart von sich aus Wasser, Zink und Schwefelsäure

entwickelndem Wasserstoff löst sich die Binitrophenylsäure nach und nach zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf; auf Zusatz von Ammoniak wird sie grün, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; bei Gegenwart von Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht ein rothes Salz. Erhitzt man die Binitrophenylsäure mit Ammoniumsulfhydrat, so giebt sie eine fast schwarze Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten Nadeln von Nitrophenamsäure (§ 1377) absetzen:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_4(NO_4)_2O_2}_{\text{Binitrophenylsäure.}} + 12\,SH = \underbrace{C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2O_4}_{\text{Binitrophenamsäure.}} + 8\,HO + 12\,S.$$

Das Benzoylchlorür greift die Binitrophenylsäure in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von benzoësaurem Binitrophenyloxyd an.

Phosphorsuperchlorid zersetzt gleichfalls die Binitrophenylsäure unter Entwickelung von Salzsäure und Phosphoroxychlorür und Bildung von Binitrophenylchlorür.

§ 1370. Die binitrophenylsauren Salze sind gelb oder orangegelb, in Wasser fast sämmtlich löslich und krystallisirbar; ihre Lösungen färben die Haut gelb. Sie detoniren nicht stark bei einer Temperatur, welche einige Grade unter dem Schmelzpunkt des Bleies liegt. In verschlossenen Gefässen erhitzt, zersetzen sie sich unter Lichtentwickelung.

Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure scheiden daraus die Binitrophenylsäure ab.

Man stellt sie direct aus Binitrophenylsäure und Oxyden oder kohlensauren Salzen dar; das Bleisalz lässt sich durch doppelte Zersetzung erhalten.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in gelben, seideglänzenden, oft einen halben Fuss langen Nadeln, die feiner sind als ein Haar; es ist wenig löslich in Wasser, noch weniger löslich in Alkohol. Es bildet mit Kupfer-, Kadmium-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilberoxydsalzen keinen Niederschlag; in einer concentrirten Alaunlösung bildet es einen krystallinischen Niederschlag.

Das *Kalisalz*, $C_{12}H_3K(NO_4)_2O_2 + Aq.$ ist gelb und krystallisirt in sechsseitigen Nadeln; der Winkel der einen Seite beträgt 115°. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser. Beim gelinden Erhitzen werden die Krystalle roth, ohne ihr Gewicht zu verändern; beim Erkalten nehmen sie ihre frühere Farbe wieder an. Beim Erhitzen über

100° zerbersten die Krystalle, werden undurchsichtig und verlieren Wasser; bei hoher Temperatur endlich schmilzt und detonirt es.

Das *Natronsalz* krystallisirt in gelben, seideglänzenden, ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{12} H_3 Ba (N O_4)_2 O_2 + 5$ Aq. ist eins der schönsten Salze, die es giebt. Seine Farbe hat Aehnlichkeit mit der des zweifach chromsauren Kalis; es krystallisirt in grossen, hexagonalen Prismen; die Seitenwinkel sind 89° und 135° 30′. Wenn man die rothen Krystalle wieder in der Mutterlauge auflöst, so erhält man bald grosse, rothe Prismen, bald gelbe Nadeln.

Das *Strontiansalz* erscheint nach einiger Zeit in seidenglänzenden Krystallen, wenn man eine warme und concentrirte Lösung von binitrophenylsaurem Ammoniak in Chlorstrontium giesst.

Das *Kalksalz* bildet aus spiessigen Krystallen bestehende kleine Körner.

Das *Kobaltoxydulsalz* wird bei der Einwirkung von Binitrophenylsäure auf kohlensaures Kobaltoxydul erhalten. Es krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis. Es ist gelbbraun; seine Lösung ist braun; durch Ammoniak bildet sich darin ein gelber, schmelzbarer, explodirender Niederschlag.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in gelben, seidenglänzenden Nadeln; seine Lösung ist gelb. Durch Ammoniak bildet sich in der Flüssigkeit ein in gelben Nadeln krystallisirender Niederschlag. Setzt man einen grossen Ueberschuss Ammoniak hinzu, so scheint der Niederschlag sich nicht merklich aufzulösen und die Flüssigkeit bleibt gelb; er ist aber in einem Ueberschusse von Wasser löslich.

Das *neutrale Bleisalz* ist noch nicht dargestellt worden. Giesst man eine weingeistige siedende Lösung von Binitrophenylsäure in eine mittelstarke weingeistige siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bilden sich beim Erkalten mikroskopische Nadeln von schön gelber Farbe, die zu Kugeln gruppirt sind. Sie bestehen aus einem *basischen Salze* $2 C_{12} H_3 Pb (N O_4)_2 O_2, Pb O$. — Ein anderes *basisches Salz*, $C_{12} H_3 Pb (N O_4)_2 O_2, Pb O + 4$ Aq. wird erhalten, wenn man binitrophenylsaures Ammoniak in eine siedende und verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst; es detonirt am stärksten.

Das *Silbersalz* wird mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als reichlicher, ziegelrother Niederschlag

erhalten. Ist die Lösung etwas verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und ist in Nadeln krystallisirt. Mit sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht kein Niederschlag. Das binitrophenylsaure Silberoxyd ist in Alkohol löslich.

§ 1371. Brombinitrophenylsäure[1]), Nitrobromphenissäure, $C_{12}H_8Br(NO_4)_2O_2$. Giesst man Brom auf Binitrophenylsäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction statt; erhitzt man aber einige Minuten lang, so löst sich die Säure in dem Brom auf und es bildet sich beim Erkalten eine krystallinische Substanz. Man wäscht sie mit Alkohol und löst sie in siedendem Aether. Die Lösung wird in ein flaches Gefäss gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen; nach einigen Tagen erhält man deutlich ausgebildete Krystalle.

Die Brombinitrophenylsäure bildet schwefelgelbe, durchsichtige, geruchlose, an der Luft unveränderliche Prismen, die dem monoklinoëdrischen Systeme angehören ($\infty P : \infty P = 106^0\ 30'$; $OP : \infty P = 98^0\ 30'$). In siedendem Wasser löst sie sich nur in geringer Menge auf, und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder daraus in kleinen Nadeln ab; siedender Alkohol löst sie leicht, Aether noch besser.

Die geschmolzene Säure krystallisirt bei 110° zu einer fasrigblättrigen Masse; bei höherer Temperatur destillirt sie zum Theil unverändert über unter Zurücklassung von etwas Kohle.

Sie färbt die Haut gelb wie die Pikrinsäure.

Sie löst sich in der Wärme in Schwefelsäure auf und krystallisirt aus der Flüssigkeit in Nadeln oder farrnkrautähnlichen Blättchen; beim Sieden wird sie zersetzt.

Siedende Salpetersäure zersetzt sie; beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Pikrinsäure.

Chlor ist ohne Einwirkung; beim Erhitzen jedoch erleidet die Substanz eine geringe Veränderung.

Mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barytwasser giebt die Bromnitrophenylsäure Eisenoxyd, sowie eine blutrothe Flüssigkeit.

§ 1372. Die brombinitrophenylsauren Salze sind sehr schön, krystallisirbar, im Allgemeinen löslich, gelb, orangegelb und roth. Sie ähneln den pikrinsauren und binitrophenylsauren

1) Laurent (1841), Revue scientif. VI. p. 65; IX. p. 27.

Salzen. Die meisten derselben detoniren beim Erwärmen, minder stark aber als die pikrinsauren Salze. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure scheiden aus den Salzen die Brombinitrophenylsäure ab.

Das Ammoniaksalz giebt mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Chlormangan und Chlormagnesium keine Niederschläge.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12} H_2 (N H_4) Br (N O_4)_2 O_2 + 4$ Aq. ist gelb und dem pikrinsauren Ammoniak ähnlich. Es krystallisirt in achtseitigen, von der rhombischen Säule abgeleiteten Nadeln. Beim Erwärmen giebt es Wasser ab (8,5 Proc. = 3 At. Wasser bei 100°), sodann sublimirt es fast unverändert in glänzenden Nadeln (gerade rhombische Prismen $\infty P : \infty P = 135°$).

Das *Kalisalz* krystallisirt in seidenglänzenden, gelben, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{12} H_2 Ba Br (N O_4)_2 O_2 + 4$ Aq. krystallisirt in dunkelgelben, in Wasser sehr wenig löslichen Nadeln.

Das *Kalksalz* ist gelb, krystallisirt in Schuppen; bringt man es auf ein frisch getrocknetes Papier, so dreht es sich und seine Farbe geht sogleich in scharlachroth über. Im leeren Raume verhält es sich eben so.

Das *Kupfersalz* bildet sich nicht beim Mischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Kupferoxyd; auf Zusatz von Ammoniak aber bildet sich ein in Nadeln krystallisirter Niederschlag, der in Ammoniak fast unlöslich ist.

Die *Kobalt-*, *Nickel-* und *Kadmiumsalze* verhalten sich ähnlich.

Das *Bleisalz* ist ein orangerother Niederschlag, der mittelst des Ammoniaksalzes und essigsauren Bleioxydes sich bildet; wenn man verdünnte und siedende Lösungen anwendet und die überstehende Flüssigkeit nach einigen Secunden decantirt, so scheiden sich daraus beim Erkalten hellgelbe, seidenglänzende Nadeln eines basischen Salzes $C_{12} H_2 Pb Br (N O_4)_2 O_2$, $Pb O$, $2 H O$ ab.

Das *Silbersalz* ist ein gelber, durchscheinender Niederschlag; bei sehr verdünnten Flüssigkeiten setzt es sich nach und nach in zähen Fäden ab.

§ 1373. **Pikrinsäure oder Trinitrophenylsäure** [1]), Welter's Bitter, Pikrinsalpetersäure, Kohlenstickstoffsäure, Carbazotsäure, Chrysolepinsäure [2]), $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenylsäure, Nitro- und Binitrophenylsäure, Brombinitrophenylsäure, Salicin, Saligenin, Salicylwasserstoff, Salicylsäure, Nitrosalicylsäure, Indig, Cumarin, Phloridzin, Seide, verschiedene Harze u. s. w.

Steinkohlentheeröl, das viel Phenylsäure enthält, eignet sich am besten zur Darstellung der Pikrinsäure. Man giesst alle Mutterlaugen von der Darstellung des binitrophenylsauren Ammoniaks (§ 1360) zusammen und zersetzt sie mit Salpetersäure; der sich bildende Niederschlag wird mit den braunen harzähnlichen Substanzen A in einer Schale mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen und das Ganze bis zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten des Gemenges sich abscheidende Pikrinsäure wird mit etwas Wasser gewaschen, um die Salpetersäure zu entfernen, darauf mit Ammoniak gesättigt, filtrirt und das sich abscheidende Ammoniaksalz wiederholt umkrystallisirt. Wegen der geringen Löslichkeit des pikrinsauren Kalis ist es besser, anstatt des Ammoniaks Kali anzuwenden. Das Ammoniaksalz wird in siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man schöne Nadeln, die man durch Salpetersäure zersetzt.

Vorstehendes Verfahren giebt veränderliche Mengen von Pikrinsäure, je nach der Quantität der schon erhaltenen Binitrophenyl-

1) Hausmann (1788), Journ. de Phys. März; Welter, Ann. de Chim. XXIX. p. 301; Chevreul, ibid. LXXII. p. 113; Liebig, Schweigg. Journ. XLIX. p. 373; LI. p. 374; Poggend. Annal. XIII. p. 191; XIV. p. 466; Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 82; Wöhler, Poggend. Annal. XIII. p. 488; Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. LIII p 178; ibid. (3) II. p. 228; Ann d. Chem u. Pharm. IX. p. 80; XXXIX. p. 350; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 215; Schunck, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. p. 7; LXV. p. 234; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 221; Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p 219; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 424; R. F. Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 363; XXVI. p. 397; XXXII. p. 35; XLIV. p. 91; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 84; Journ. für prakt. Chem. XXXIX. p. 221.

2) Die Identität der Pikrinsäure und der *Chrysolepinsäure* (von Schunck durch Behandeln der Aloë mit Salpetersäure erhalten) ist dargethan worden durch Robiquet, Journ. de Pharm. (3) XIII. p. 44; XIV. p. 179; Marchand, Journ. für prakt. Chem. XLIV. p. 191; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 347; Mulder, Journ. für prakt. Chem. XLVIII. p. 1; Schunck, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 234.

säure. Beabsichtigt man gerade nicht, letztere Säure darzustellen, so braucht man nur die unreine Binitrophenylsäure mit Salpetersäure zu kochen; die Operation ist nach einigen Minuten beendigt. Man krystallisirt die Pikrinsäure aus Alkohol um.

Die ergiebigste Quelle der Pikrinsäure ist unstreitig das Botanybayharz von *Xanthoraea hastilis* (gelbes Harz, *Yellow resine*), da dieses Harz nach Stenhouse nahe die Hälfte seines Gewichtes Pikrinsäure giebt.

Der harzige Theil des Benzoëharzes, aus welchem durch Kochen mit Alkalien alle Benzoësäure ausgezogen worden ist, giebt durch Behandeln mit Salpetersäure gleichfalls eine grosse Menge Pikrinsäure; der harzige Theil des Perubalsams ebenfalls, der Tolubalsam dagegen nicht.

Die aus Salicin dargestellte Pikrinsäure ist sehr rein und erfordert keine weitere Reinigung.

Man kann sie endlich auch, obwohl auf nicht vortheilhafte Weise, durch Kochen von Indig mit 10—12 Th. Salpetersäure von 1,43, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, darstellen. Beim Erkalten des Gemenges krystallisirt die Pikrinsäure heraus; man reinigt sie durch Auflösen in Aetzkali und Fällen durch Salpetersäure.

Die Pikrinsäure krystallisirt gewöhnlich in hellgelben, stark glänzenden Schuppen; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man sie oft in zolllangen, deutlichen Krystallen, an zwei Ecken oft stark abgestumpften Oktaëdern. Die Neigung der Flächen ist nach Laurent $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 115^0\,30'$; $P : P = 108^0\,0'$; $P : \infty \breve{P} \infty = 125^0\,0'$. Sie schmeckt sehr bitter, etwas sauer und röthet Lakmus.

Sie löst sich in 160 Th. Wasser bei 5°; in 86 Th. bei 15°; in 81 Th. bei 20°; in 77 Th. bei 22,5°; in 73 Th. bei 26°; in 26 Th. bei 77° (Marchand). Die Lösung ist gelber als die feste Säure; sie färbt die Haut gelb. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Sie schmilzt in der Wärme zu einem gelben Oel, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; beim stärkeren Erhitzen an der Luft giebt sie dicke gelbe, erstickende und äusserst bittere Dämpfe, die sich an kalte Körper absetzen; in einer Retorte rasch erhitzt, zersetzt sie sich unter Explosion, wobei sich Stickgas,

Stickstoffoxydgas, Wasser, Kohlensäure, Blausäure und ein brennbares Gas entwickeln; es bleibt ein Kohlerückstand.

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert gefällt. Sie löst sich auch in grosser Menge in concentrirter Salpetersäure.

Bei der Destillation mit Chlorkalk giebt sie Chloropikrin, $C_2 Cl_3 N O_4$ (vergl. § 374, Bd. I., S. 677) in reichlicher Menge.

Destillirt man Pikrinsäure mit Brom und Wasser, so bildet sich Brompikrin (übergebromtes Nitromethylbromür), $C_2 Br_3 (N O_4)$ und Bromanil[1]:

$$\underbrace{2\,C_{12} H_3 (N O_4)_3 O_2}_{\text{Pikrinsäure.}} + 14\,Br_2 = \underbrace{C_2 Br_3 (N O_4)}_{\text{Brompikrin.}} + \underbrace{6\,C_{12} Br_4 O_4}_{\text{Bromanil.}} + 6\,H Br.$$

Erhitzt man Pikrinsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so bildet sich Chloranil (§ 1461) und Chloropikrin. Dieselben Körper bilden sich auch bei Anwendung von Königswasser und Pikrinsäure, sowie, wenn man Chlorgas durch Pikrinsäure leitet; die letztere Einwirkung ist aber eine sehr langsame.

Mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd gelinde erhitzt, entwickelt sie salpetrige Dämpfe.

Beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich viel Ammoniak und man erhält eine braune Lösung, aus welcher Alkohol ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Salz auszieht. Aetzbaryt verändert die Pikrinsäure bei fortgesetztem Kochen gleichfalls.

Digerirt man Pikrinsäure mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und überschüssigem Kalk oder Baryt, so bildet sich eine rothe Masse, welche eine eigenthümliche Säure (die *Nitrohämatinsäure* Wöhler's enthält); sie ist wahrscheinlich mit der Picraminsäure (1378) identisch, die sich bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat bildet. Ein Gemenge von Alkohol, Schwefelsäure und Pikrinsäure scheint Pikrinsäureäther zu bilden.

Benzoylchlorür verwandelt die Pikrinsäure in der Wärme in Salzsäure und benzoësaures Trinitrophenyloxyd.

Lässt man Phosphorchlorid auf Pikrinsäure reagiren, so ent-

---

1) Stenhouse (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 307.

weicht Salzsäure und man erhält Phosphoroxychlorür und Pikrylchlorür $C_{12} H_2 (N O_4)_3 Cl$ (§ 1410 a)[1]).

Die Pikrinsäure wird seit einiger Zeit in der Seidenfärberei angewendet; sie giebt ein schönes Gelb, das ziemlich ächt ist, wenn die Seide vorher mit Alaun und Cremor tartari vorgebeizt worden ist. Wolle wird auch durch Pikrinsäure gefärbt, nicht aber die Baumwolle.

Als eines Curiosums sei auch erwähnt, dass man in Frankreich, die Pikrinsäure anstatt des Hopfens in der Bierbrauerei anzuwenden, vorgeschlagen hat[2]).

§ 1374. Die pikrinsauren Salze sind im Allgemeinen krystallisirbar, bitter und von gelber Farbe. Bei starkem Erhitzen, besonders in verschlossenen Gefässen, explodiren sie.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12} H_2 (N H_4) (N O_4)_3 O_2$ krystallisirt in gelben, 4, 6 und 8 seitigen geraden Prismen (beobachtete Combination[3]): ∞P. $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \breve{P} \infty$. P. Neigung der Flächen $\infty P \infty$ P = 111°; $\infty P : \infty \bar{P} \infty$ = 145°; P : = 135°; id. = 115°).

Es ist ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Das *Kalisalz*, $C_{12} H_2 K (N O_4)_3 O_2$ bildet gelbe Nadeln, welche aus einer verdünnten Lösung erhalten, im reflectirten Lichte bald roth, bald grün erscheinen. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an (beobachtete Combination[4]): $\infty \dot{P}$. $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P$ = 110° 15′ 30″; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 139° 25′; Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,70456 : 1,88469). Es ist wenig löslich und braucht zu seiner Lösung mindestens 260 Th. Wasser bei 15° und 14 Th. siedendes Wasser; es ist unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen wird es orangegelb; beim Erkalten wird es wieder gelb; in starker Hitze explodirt es.

---

1) Pisani (1855), Compt. rend. XXXIX. p. 852; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 42.

2) Dumoulin, Compt. rend. XXXII. p. 879; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 713.

3) Laurent, Revue scientif. IX. p. 26.

4) Schabus (1850), Wien. Akad. Ber. 1850 Nov. p. 390; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 392.

Das *Natronsalz* bildet feine, glänzende, gelbe Nadeln, die sich in 10—14 Th. Wasser von 15° lösen. Bei hoher Temperatur detonirt es heftig.

Das *Barytsalz*, $C_{12} H_2 Ba (N O_4)_3 O_2 + 5$ Aq. krystallisirt in dunkelgelben, schiefen, rectangulären Prismen, die sich leicht in Wasser lösen, schmelzbar und explodirend sind; es enthält 11,16 Proc. Krystallwasser, das bei 100° grösstentheils entweicht.

Das *Strontiansalz*, $C_{12} H_2 Sr (N O_4)_3 O_2 + 5$ Aq. bildet gelbe, harte, glänzende Krystalle, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr wenig in absolutem siedendem Alkohol lösen. Es explodirt beim Erhitzen.

Das *Kalksalz* bildet Prismen, die sich leichter lösen als das Baryt- und Strontiansalz.

Das *Magnesiasalz* bildet hellgelbe, sehr lange, feine, platte Nadeln, die sich in Wasser leicht, kaum in siedendem Alkohol lösen und 5 At. Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Das *Zinksalz*, $C_{12} H_2 Zn (N O_4)_3 O_2 + 7$ Aq. (?) bildet schöne, rhombische Prismen, welche an der Luft verwittern und sich sehr leicht in Alkohol lösen; es verliert in trockner Luft 8,0 Proc.; bei 140° beträgt der Totalverlust 17,24 Proc. Wasser.

Das *Nickeloxydulsalz*, $C_{12} H_2 Ni (N O_4)_3 O_2 + 8$ Aq. wird durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit in grünen Krystallen von ähnlichem Dichroismus wie die Uranoxydsalze gewonnen; sie effloresciren und lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

Das *Kobaltoxydulsalz*, $C_{12} H_2 Co (N O_4)_3 O_2 + 5$ Aq. bildet dunkelbraune Nadeln, welche all' ihr Krystallwasser (14,4 Proc. = 5 At.) zwischen 100 und 110° verlieren und dabei schmelzen.

Das *Kupferoxydsalz*, $C_{12} H_2 Cu (N O_4)_3 O_2 + 5$ Aq. durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in wässriger siedender Pikrinsäure erhalten; das zur Trockne verdampfte Product wird mit siedendem absolutem Alkohol behandelt, welcher das neutrale pikrinsaure Kupfersalz auflöst und ein unlösliches basisches Salz hinterlässt. Das neutrale Kupfersalz bildet glänzende, grüne, efflorescirende und bei 110° schmelzende Nadeln.

Das *Manganoxydulsalz* bildet braune Krystalle, welche 8 At. Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Das *neutrale Bleisalz* [1]), $C_{12}H_2Pb(NO_4)_3O_2 + Aq.$ erscheint nach E. Kopp beim Erkalten eines siedenden Gemenges von pikrinsaurem Alkali und schwach angesäuertem essigsauren Bleioxyd in braunen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. — Es sind verschiedene *basische Salze* beschrieben worden. Eine verdünnte siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt auf Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak, das mit viel Ammoniak versetzt worden ist, ein dunkelgelbes, aus kleinen rectangulären Prismen bestehendes Pulver von der Formel $C_{12}H_2Pb(NO_4)_3O_2, 4PbO$. Ein Gemenge von pikrinsaurem Ammoniak und schwach angesäuertem pikrinsaurem Ammoniak giebt auf Zusatz von Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, der beim Stehen zu kleinen, glänzenden, talkähnlich anzufühlenden, bei 200° und schwierig durch den Schlag verpuffenden Schuppen krystallisirt; er enthält nach Marchand: $C_{12}H_2Pb(NO_4)_3O_2, 2PbO + 3Aq$. Ein verdünntes siedendes Gemenge von pikrinsaurem Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd scheidet nach Laurent dunkelgelbe, kleine rhombische Tafeln von $C_{12}H_2Pb(NO_4)_3, PbO, HO$ wahrscheinlicher Zusammensetzung ab.

Eine Verbindung von *pikrinsaurem* und *essigsaurem Bleioxyd*, $C_{12}H_2Pb(NO_4)_3O_2, C_4H_3PbO_4 + 4Aq.$ (Marchand) erhält man in hellgelben, stark glänzenden rhombischen Blättern, wenn man ein heisses wässriges Gemisch von pikrinsaurem Kali und überschüssigem Bleioxyd erkalten lässt. Sie reagirt sauer und giebt nach dem Trocknen schon bei Mittelwärme fast alle Essigsäure ab.

Das *Silbersalz*, $C_{12}H_2Ag(NO_4)_3O_2$ bildet gelbe, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das *Quecksilberoxydulsalz* schiesst beim Erkalten eines siedenden wässrigen Gemisches von Kalisalz und salpetersaurem Quecksilberoxydul in gelben, kleinen, vierseitigen Säulen an. Es explodirt nicht beim Erhitzen, sondern brennt ab wie Schiesspulver.

§ 1375. Pikranissäure (mit der Pikrinsäure isomer), $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$. Diese Säure [2]) bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn man Trinitroanisol (§ 1385) mit mittelstarker Kalilauge kocht. Man lässt einige Minuten lang kochen und setzt zu dem

---

1) E. Kopp, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 233.

2) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 26; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 336; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 537.

Rückstand eine solche Menge Wasser, dass das Kalisalz in der Siedehitze vollkommen gelöst wird; beim Erkalten scheidet sich das Salz in langen, kastanienbraunen Nadeln ab, die man mit verdünnter siedender Salpetersäure behandelt, worauf sich die Pikranissäure in glänzenden, gelben Nadeln absetzt.

Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem und scheidet sich aus der Flüssigkeit fast vollständig ab. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; aus letzterem scheidet sie sich bei freiwilligem Verdunsten in Gestalt sehr kleiner, prismatischer, glänzender und harter Krystalle ab.

Rauchende Salpetersäure löst sie leicht auf und scheint sie selbst in der Siedehitze nicht zu verändern.

Die Pikranissäure unterscheidet sich von der Pikrinsäure durch ihre Krystallform, ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeit und die Eigenschaften einiger ihrer Salze.

Das *Ammoniaksalz* enthält $C_{12} H_2 (N H_4) (N O_4)_3 O_2$. Die Pikranissäure löst sich leicht in siedendem Ammoniak; aus dieser Lösung scheidet sich bei langsamem Erkalten das Salz in langen Nadeln aus, die zuweilen hellgelb mit einem Stich ins Orangegelbe gefärbt sind, zuweilen aber auch die schöne, rothe Färbung des zweifach chromsauren Kalis zeigen. Eine neue Krystallisation reicht oft hin, um das Salz aus einer Modification in die andere überzuführen. Beide Modificationen besitzen die nämliche Zusammensetzung.

Das *Kalisalz*, $C_{12} H_2 K (N O_4)_3 O_2$ krystallisirt in langen, kastanienbraunen Nadeln, die, wenn das Licht unter einem gewissen Winkel auffällt, Metallglanz zeigen; löst man Pikranissäure in sehr verdünnter siedender Kalilauge, so scheidet sich das pikranissaure Kali beim Erkalten der Flüssigkeit fast vollständig aus.

Das *Natronsalz* ist weit löslicher als das Kalisalz und erscheint in Gestalt langer, goldgelber Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{12} H_2 Ba (N O_4)_3 O_2$ setzt sich beim langsamen Erkalten einer siedenden Lösung in feinen, goldgelben, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Das *Strontiansalz* ist dem Barytsalz ähnlich.

Das *Silbersalz* scheidet sich aus der Lösung des Silberoxydes in Pikranissäure bei langsamem Verdampfen in feinen, orangegelben Nadeln aus.

Reductionsproducte der Nitroderivate der Phenylsäure.

§ 1376. Die Bi- und Trinitrophenylsäure werden durch Ammoniumsulfhydrat unter Bildung zweier rother Säuren, der Nitro-Phenaminsäure und Pikraminsäure zersetzt:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_4(NO_4)_2O_2}_{\text{Binitrophenylsäure.}} + 12\,HS = \underbrace{C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2O_4}_{\text{Nitro-Phenaminsäure.}} + 8\,HO + 12\,S;$$

$$\underbrace{C_{12}H_3(NO_4)_3O_2}_{\text{Trinitrophenylsäure.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2}_{\text{Pikraminsäure.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Bildung der Nitro-Phenaminsäure zwei Atome Binitrophenylsäure nothwendig sind; übrigens ist die Reaction jeder Reduction von Nitrokörpern durch Schwefelwasserstoff ähnlich.

§ 1377. Nitro-Phenaminsäure [1]), Binitro-Diphenaminsäure, $C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2O_4 + 4\,Aq$. Bei schwachem Erwärmen des binitrophenylsauren Ammoniaks mit Ammoniumsulfhydrat tritt nach einigen Augenblicken lebhafte Reaction ein, und die feste schwarze Flüssigkeit scheidet bei dem Erkalten grosse, schwarzbraune Nadeln ab. Um die Verbindung rein zu erhalten, zersetzt man das Ammoniumsulfhydrat fast vollständig durch Essigsäure, erhitzt bis zum Sieden, trennt die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Schwefel, bringt sie zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser.

Sie krystallisirt in schwarzbraunen, sechsseitigen Nadeln (mit 2 Winkeln von 97° und 4 Winkeln von 131,5°), welche ein gelbes Pulver geben. Sie enthalten 4 At. (10,4 Proc.) Krystallwasser, das sie zwischen 100 und 110° abgeben.

Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bei dem Erhitzen verliert sie zuerst ihr Krystallwasser, schmilzt darauf, giebt einige farblose Blättchen und ein braunes Oel, und hinterlässt einen kohligen Rückstand, der bei stärkerer Hitze sich entzündet.

---

1) Laurent und Gerhardt (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 468; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 351.

Das *Ammoniaksalz* scheint nicht in fester Gestalt dargestellt werden zu können. Die Nitrophenaminsäure löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe, bei dem Abdampfen entweicht aus der Flüssigkeit alles Ammoniak.

Das *Kalisalz* enthält $C_{24} H_{11} K (N O_4)_2 N_2 O_4$. Mit Kali giebt die Binitro-Phenaminsäure eine dunkelrothbraune Lösung, aus der sich beim freiwilligen Verdunsten kleine, dunkelrothe Warzen absetzen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Das *Barytsalz*. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit essigsaurem Baryt rothbraune, wenig lösliche Nadeln.

Das *Kalksalz* entsteht nicht sogleich; nach einiger Zeit erscheint es in Gestalt kleiner Nadeln.

Das *Kupfersalz* ist ein gelbgrüner Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein bräunlich orangefarbener Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $C_{24} H_{11} Ag (N O_4)_2 N_2 O_4$ ist ein dunkelbraungelber Niederschlag, der, wenn man heisse Lösungen anwendet, in kleinen Blättchen krystallisirt.

§ 1378. Pikraminsäure [1]), $C_{12} H_5 (N O_4)_2 N O_2$. Sättigt man eine kalte concentrirte weingeistige Auflösung der Pikrinsäure mit Ammoniak und leitet sodann Schwefelwasserstoff bis zum Ueberschuss hinein, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und es scheidet sich eine Menge kleiner, dunkelrother Krystalle ab. Wenn der Alkohol abdestillirt wird, so setzt sich Schwefel ab und man erhält eine neue Menge dieser rothen Krystalle. Sie bestehen aus pikraminsaurem Ammoniak.

Man erhält daraus die Säure durch Vermischen mit Essigsäure. Sie scheidet sich nach einiger Zeit in granatrothen, sehr glänzenden Nadeln aus; diese Nadeln sind rhombische, vierflächig zugespitzte Prismen. Bisweilen sind diese Nadeln in der Art mit einander verbunden, dass sie Tafeln bilden. Als Pulver ist die Säure orangeroth.

Sie ist löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, selbst in siedendem, sie löst sich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung.

---

1) A. Girard (1853), Compt. rend. XXXVI. p. 421; Ann. der Chemie und Pharm. LXXXVIII. p. 281; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 142; Pharm. Centralbl. 1853 p. 556; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 459. — Die Nitrohämatinsäure Wöhler's (Poggend. Ann. XIII. p. 488) ist wahrscheinlich unreine Pikraminsäure.

in gut ausgebildeten Rhomboëdern. Sie besitzt grosses Färbevermögen. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung ist roth. Sie schmeckt schwach bitter.

Sie schmilzt bei 165° und krystallisirt nach dem Erkalten wieder. In höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Entwickelung theerartiger Dämpfe und hinterlässt als Rückstand Kohle. Unter den Zersetzungsproducten findet man Blausäure und Ammoniak.

Zusatz von einem Tropfen Ammoniak zur alkoholischen Lösung bewirkt eine sehr intensive rothe Färbung.

In verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure löst sich die Pikraminsäure unverändert mit rother Farbe. In der Wärme wird sie durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie unter Entwickelung rother Dämpfe; die Lösung wird blassgelb und enthält sodann Pikrinsäure (?).

Wird in die wässrige Lösung des pikraminsauren Ammoniaks Chlorgas geleitet, so scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das unlöslich ist in Wasser, löslich in Alkohol, aus welchem es sich als harzähnliche Masse abscheidet.

§ 1379. Die Pikraminsäure verbindet sich mit Basen und bildet im Allgemeinen krystallisirte Salze.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12} H_4 (N H_4) (N O_4)_2 N O_2$ bildet sich bei der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf pikrinsaures Ammoniak. Man stellt es direct dar, indem man Pikraminsäure in Ammoniak löst, die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt und der freiwilligen Verdunstung überlässt; es setzt sich in dunkelorangerothen, rhombischen Tafeln ab. Sie lösen sich in Alkohol und Wasser, nicht aber in Aether. Die weingeistige Lösung ist schön roth. Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich das Salz und es scheidet sich ein braunes Pulver ab. Bis 100° erhitzt, verändert es sich nicht; bei 135° efflorescirt es unter Verlust von Ammoniak; bei 165° schmilzt es, bei höherer Temperatur zersetzt es sich

Das *Kalisalz*, $C_{12} H_4 K (N O_4)_2 N O_2$ wird krystallisirt erhalten, wenn man das Ammoniaksalz in der Hitze mit Kali fällt; nach dem Erkalten setzt es sich in rothen und durchsichtigen verlängerten rhombischen Tafeln ab. Diese Krystalle sind in Wasser ziemlich löslich, wenig löslich in Alkohol. Beim Erkalten verändern sie sich nur in sehr hoher Temperatur, detoniren etwas und hinterlassen Kohle.

Das *Barytsalz*, $C_{12} H_4 Ba (N O_4)_2 N O_2$ scheidet sich in kleinen, seidenglänzenden Büscheln von rothen und goldglänzenden Nadeln aus, wenn man zu einer heissen Lösung von pikraminsaurem Ammoniak salpetersauren Baryt setzt. Es ist in Wasser und Alkohol wenig löslich. Gegen 200° erhitzt, verändert es sich nicht; in höherer Temperatur detonirt es und hinterlässt Kohle.

Das *Kupfersalz*, $C_{12} H_4 Cu (N O_4)_2 N O_2$ ist ein amorpher, grüngelber Niederschlag, der sich nicht in Wasser und Alkohol, leicht aber in Säuren und Ammoniak löst.

Das *Bleisalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, erscheint als orangegelbes Pulver, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in Ammoniak und Säuren. Es explodirt beim Erhitzen; es detonirt auch durch heftigen Stoss, aber ohne starken Knall. Es hinterlässt Kohle.

Das *Silbersalz*, $C_{12} H_4 Ag (N O_4)_2 N O_2$ ist ein rother, vollkommen amorpher, wasserfreier Niederschlag. Es ist unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, in siedendem Wasser zersetzt es sich unter Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes. Es zersetzt sich bei 140°, schwärzt sich und beginnt bei 165° zu schmelzen. Auf Kohlen geworfen, verbrennt es, ohne zu detoniren. Am Lichte schwärzt es sich nicht.

Die löslichen pikraminsauren Salze geben keinen Niederschlag mit Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelsalzen; mit *Quecksilbersalzen* geben sie einen rothen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrates, der sich in Säuren löst.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Phenylsäure. Phenylsaure Aether.

§ 1380. Die Phenylsäureäther sind Phenylsäure, in welcher der basische Wasserstoff durch Methyl, Aethyl u. s. w. ersetzt worden ist:

Phenylsaures Methyloxyd oder Anisol $C_{14} H_8 O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\}$,

Phenylsaures Aethyloxyd oder Phenetol $C_{16} H_{10} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O \\ C_4 H_5 O \end{matrix}\right\}$,

Phenylsaures Amyloxyd oder Phenamylol $C_{22} H_{16} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O \\ C_{10} H_{11} O \end{matrix}\right\}$.

Die Phenylsäureäther lassen sich durch doppelte Zersetzung, durch Erhitzen von phenylsaurem Kali mit Methyl-, Aethyl- oder Amyljodür in verschlossenen Gefässen, oder durch Destillation von methyl- oder äthylschwefelsaurem Kali mit phenylsaurem Kali darstellen.

Eine andere Methode besteht darin, die Salicylsäureäther über Baryt zu destilliren: eben so wie die Salicylsäure sich dabei in Kohlensäure und Phenylsäure spaltet, eben so verwandeln sich das salicylsaure Methyloxyd und salicylsaure Aethyloxyd bei dieser Reaction in phenylsaures Methyloxyd und phenylsaures Aethyloxyd:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure.}};$$

$$\underbrace{C_{14}H_5(C_2H_3)O_6}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5(C_2H_3)O_2}_{\text{Phenylsaures Methyloxyd.}};$$

$$\underbrace{C_{14}H_5(C_4H_5)O_6}_{\text{Salicylsaures Aethyloxyd.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5(C_4H_5)O_2}_{\text{Phenylsaures Aethyloxyd.}}.$$

Die mit dem salicylsauren Methyloxyd isomere Anissäure [1]) spaltet sich bei der Einwirkung von Aetzbaryt gleichfalls in Kohlensäure und phenylsaures Methyloxyd.

Chlor, Brom und Salpetersäure verwandeln die Phenylsäureäther in Substitutionsderivate. Die Nitroderivate werden durch reducirende Agentien in eigenthümliche Basen übergeführt: so erhält man aus dem nitrophenylsauren Methyloxyd das Methyl-Phenidin, aus dem nitrophenylsauren Aethyloxyd das Aethyl-Phenidin etc.

§ 1381. Phenylsaures Methyloxyd [2]), Anisol, Dracol, $C_{14}H_8O_2 = C_{12}H_5(C_2H_3)O_2$. Um das Anisol darzustellen, destillirt man Anissäure mit überschüssigem Baryt. Man kann auch salicylsaures Methyloxyd tropfenweise auf fein gepulverten Aetzbaryt

---

1) Die Anissäure (§ 1645) ist Methyl-Salicylsäure, d. h. Salicylsäure, in welcher der nicht basische Wasserstoff durch Methyl ersetzt worden ist.

2) Cahours (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) II. p. 294; X. p. 353; XXVII. p. 439; Compt. rend. XXXII. p. 61; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 337; XXIX. p. 197; XLVII. p. 423; XLIX. p. 262; Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 56; XLVIII. p. 61; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 403.

fallen lassen und das Gemisch bei gelinder Wärme destilliren. Das ölige Product wird durch Waschen mit alkalischem Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt.

Das Anisol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, aromatischen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. = 0,991 bei 15°.

Es beginnt bei 152° zu sieden und destillirt unverändert über.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf; durch Wasser wird es aus dieser Flüssigkeit nicht gefällt, in der Flüssigkeit ist eine gepaarte Säure enthalten. Rauchende Schwefelsäure verhält sich ähnlich gegen Anisol, doch bildet sich hierbei neben der gepaarten Säure noch eine in Wasser unlösliche Verbindung (§ 1390), die sich beim Mischen der Flüssigkeit mit Wasser in krystallinischen Flocken ausscheidet.

Anisol lässt sich von wasserfreier Phosphorsäure abdestilliren, ohne dass es im Geringsten verändert wird.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in mehrere Substitutionsderivate (§ 1383).

Chlor und Brom bilden ähnliche Producte.

Kali löst das Anisol nicht auf.

§ 1382. Gechlorte und gebromte Derivate des phenylsauren Methyloxydes. Das Chlor und das Brom bilden bei ihrer Einwirkung auf phenylsaures Methyloxyd, schön krystallisirte Substitutionsproducte.

Das Brom giebt zwei verschiedene Producte; zuerst scheint sich ein einfach gebromter Körper zu bilden.

Das zweifach gebromte phenylsaure Methyloxyd[1]), Bibromanisol, $C_{14}H_6Br_2O_2 = C_{12}H_3Br_2(C_2H_3)O_2$ ist eine in siedendem Weingeist lösliche Substanz, aus welchem sie sich beim Erkalten in glänzenden Schuppen absetzt. Es schmilzt bei 54°, lässt sich bei höherer Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen und setzt sich dabei an den kalten Wänden der Retorte in kleinen, sehr glänzenden Tafeln ab.

§ 1383. Nitroderivate des phenylsauren Methyl-

---

1) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 355; Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p 60.

oxydes. Rauchende Salpetersäure bildet mit dem Anisol drei verschiedene Producte, deren Natur sich nach der Menge der angewendeten Substanzen und nach der Dauer der Einwirkung richtet. Wendet man die Salpetersäure in kleiner Menge an und vermeidet man jede Steigerung der Temperatur, so erhält man ein Mononitroderivat. Behandelt man die Substanz mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, so bildet sich ein Binitroderivat; die Bildung dieses Productes ist oft mit der Entstehung von Chrysanissäure oder Methyl-Pikrinsäure (§ 1386) begleitet. Behandelt man endlich das Anisol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nach gleichen Theilen, so erhält man ein Trinitroderivat, das mit der Chrysanissäure isomer ist.

Das nitrophenylsaure Methyloxyd [1]), Nitranisol, $C_{14} H_7 (NO_4) O_2$, wird dargestellt, indem man Anisol in kleinen Portionen mit rauchender Salpetersäure behandelt und das Gefäss, in welchem man die Operation vornimmt, mit Eiswasser abkühlt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man eine schwarzblaue Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles, die man mit alkalischem Wasser wäscht, sodann über Chlorcalcium digerirt und rectificirt. Antheile unveränderten Anisols gehen zuerst über, worauf das Nitranisol überdestillirt; die constant bei 260° übergehende Flüssigkeit wird besonders aufgefangen.

Das Nitranisol ist eine bernsteingelbe, klare Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet zwischen 262 und 264 und besitzt einen bittermandelähnlichen Geruch.

Durch Kalilauge wird das Nitranisol selbst in der Wärme nicht verändert.

Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf, durch Wasser wird aus dieser Lösung das Product unverändert abgeschieden. Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, wandelt es sich allmälig in Binitranisol und Trinitranisol um.

Durch eine weingeistige Lösung von Ammoniumsulfhydrat wird es schnell angegriffen; es scheidet sich Schwefel aus und in dem

---

1) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 441; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 299; LXIV. p. 300; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 263; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 404.

Alkohol befindet sich die Base Methyl-Phenidin oder Anisidin (§ 1387) gelöst.

§ 1384. Das binitrophenylsaure Methyloxyd [1]), Binitranisol, enthält $C_{12}H_6(NO_4)_2O_2$. Es bildet sich beim Behandeln von Anisol oder Nitranisol mit rauchender überschüssiger Salpetersäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbe Flüssigkeit aus, die bald zu einer festen, bernsteingelben Masse erstarrt. Siedender Alkohol löst dieselbe auf und scheidet sie beim Erkalten in langen, gelblichen Nadeln ab.

Den nämlichen Körper erhält man auch, wenn man Anissäure etwa $^1/_2$ Stunde lang mit der doppelten oder dreifachen Menge rauchender Salpetersäure auf 90—100° erhitzt, und das auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Gemenge von Binitranisol und Chrysanissäure mit Kalilauge behandelt, welche die Chrysanissäure auflöst, den Rückstand sodann mit Wasser wäscht und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Binitranisol krystallisirt in langen, blassgelben Nadeln, die sich kaum in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei 85—86° und sublimirt in gelinder Wärme in platten Nadeln.

Durch wässrige verdünnte Kalilauge wird es nicht verändert, von concentrirter Kalilauge aber erst durch längere Zeit fortgesetztes Sieden angegriffen. Weingeistige Kalilösung zersetzt es dagegen schnell in der Siedehitze und verwandelt es in binitrophenylsaures Kali.

Schwefelammonium verwandelt es in Methyl-Nitrophenidin (Nitranisidin).

§ 1385. Das trinitrophenylsaure Methyloxyd [2]), Trinitranisol, $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$. Man erhält diesen Körper durch Behandeln von phenylsaurem Methyloxyd (Anisol) mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure.

---

1) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 358: XXV. p. 21; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 237; LXXIV. p. 299; LXXIV. p. 301; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 334; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 536.

2) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 23; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 335; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 238; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 404.

Es bildet sich ferner bei gleicher Behandlung des Nitranisols und Binitroanisols, der Anissäure und Nitraniesäure. Die Anissäure löst sich bei gelinder Wärme in der salpeter-schwefelsauren Flüssigkeit auf, ohne letztere zu färben; durch gelindes Erhitzen entwickelt sich viel Kohlensäure und die Flüssigkeit fängt an, sich zu trüben. Sobald man aufgehört hat zu erhitzen und das Gemisch ruhig stehen lässt, scheidet sich auf der Oberfläche ein Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Giesst man darauf das erkaltete Gemenge in viel Wasser, so sammelt sich am Boden das Trinitranisol als schweres Oel an, welches zu einer harten, hellgelben Masse erstarrt, die man aus einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction ist vollständig, wenn man auf 1 Th. Anissäure 15 Th. salpeter-schwefelsaure Flüssigkeit angewendet hat.

Das Trinitranisol krystallisirt aus der äther-weingeistigen Flüssigkeit in gelblichen, stark glänzenden Tafeln aus. Es ist in Wasser nicht löslich; Alkohol löst es ziemlich leicht in der Wärme; Aether löst es in der Kälte und scheidet es beim Erkalten in schönen, rhombischen Tafeln ab.

Es schmilzt bei 58—60° und sublimirt bei gelindem Erwärmen unverändert.

Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Wärme, ohne es zu verändern.

Verdünnte Kalilaugé und gesättigte Ammoniaklösung verändern es selbst beim Kochen nicht, aber eine mässig concentrirte siedende Kalilauge färbt es sogleich dunkelrothbraun und zersetzt es nach kurzer Zeit vollständig: dabei bildet sich das schwer lösliche Kalisalz der mit der Pikrinsäure isomeren Pikranissäure (§ 1375).

Ammoniumsulfhydrat verwandelt das Trinitranisol in Methyl-Binitrophenidin (Binitranisidin) (§ 1388 a).

§ 1386. Chrysanissäure [1]), Chrysanisinsäure (*mit dem Trinitranisol isomer*), $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$. Man erhält diese Säure [2]) auf folgende Weise:

Man kocht gut getrocknete Nitroanissäure mit der $2^1/_2$ bis

1) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 454; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 274; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 308; Pharm. Centralbl. 1849 p. 308; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 406.

2) Die Chrysanissäure ist Methyl-Pikrinsäure, d. h. Pikrinsäure, in welcher der nicht basische Wasserstoff durch Methyl ersetzt worden ist.

3fachen Menge rauchender Salpetersäure $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang. Nach Verlauf dieser Zeit entfernt man das Gefäss vom Feuer und giesst die darin enthaltene Flüssigkeit in die 15—20fache Menge Wasser; es scheidet sich sogleich ein gelbes Oel ab, das bald zu einer gelben Masse erstarrt. Dieses feste Product ist ein Gemenge von Chrysanissäure je nach der Dauer der Einwirkung mit Bi- und Trinitroanisol. Da sich erstere sehr leicht in Ammoniak löst, während die anderen beiden darin unlöslich sind, so kann man sich des Ammoniaks zur Abscheidung der Chrysanissäure bedienen. Zu diesem Zweck bringt man das Product auf ein Filter und giesst Ammoniak, das mit der 2—3fachen Menge Wasser gelöst ist, darüber, bis sich nichts mehr auflöst. Die Waschwässer werden bis auf $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich eine grosse Menge brauner Nadeln von chrysanissaurem Ammoniak ab. Das Salz wird in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es scheiden sich dadurch braune Flocken von unreiner Chrysanissäure aus, die man mit destillirtem Wasser wäscht. Man presst das Product zwischen Fliesspapier aus und löst die Substanz in Alkohol.

Die Chrysanissäure scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen, goldgelben Schuppen aus, welche kleine rhombische Tafeln von der Farbe und dem Glanz des Goldes sind; in kaltem Wasser lösen sie sich nur in geringer Menge, in grösserer Quantität in siedendem Wasser. Alkohol löst sie kaum in der Kälte, wohl aber in grosser Menge in der Wärme; eine gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten fast gänzlich. Aether löst sie in der Wärme ebenfalls auf und scheidet sie beim Erkalten in stark glänzenden, gelben Nadeln wieder ab.

Bei gelinder Wärme schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein gelber Dampf, der sich an den kälteren Theilen des Gefässes in Gestalt glänzender Schüppchen absetzt.

Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, geht die Chrysanissäure in Pikrinsäure über.

Bei der Destillation mit Chlorkalk erzeugt sich Chloropikrin in reichlicher Menge.

Bringt man die Chrysanissäure mit einer zu ihrer Sättigung hinreichenden Menge Kali zusammen, so bildet sich ein leicht lösliches

Salz; die Pikrinsäure bildet unter diesen Umständen bekanntlich ein schwer lösliches Salz. Ueberschüssiges Kali zersetzt die Chrysanissäure und verwandelt sie in eine braune Substanz.

Chrysanissaures Ammoniak, $C_{14}H_4(NH_4)(NO_4)_3O_2$. Man erhält dieses Salz, indem man Chrysanissäure in verdünntem Ammoniak auflöst und die Lösung im Wasserbade abdampft; die Lösung erstarrt beim Abdampfen zu kleinen, braunen Nadeln, die nach dem Trocknen starken Glanz besitzen.

Die Lösung der Ammoniaksalze giebt mit Metalllösungen folgende Niederschläge:

mit Kupferoxydsalzen einen grüngelben, gallertartigen Niederschlag;

mit Eisenoxydsalzen einen hellgelben;

mit Zinksalzen einen gelben;

mit Quecksilberchlorid entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind; wenn concentrirt, entstehen rothgelbe Flocken;

mit salpetersaurem Bleioxyd entsteht ein reichlicher, flockiger, dem Chromgelb ähnlicher Niederschlag;

mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein flockiger, schön gelber Niederschlag;

mit salpetersaurem Kobaltoxydul entsteht ein gallertartiger, ein wenig ins Grüne spielender Niederschlag.

Chrysanissaures Silberoxyd, $C_{14}H_4Ag(NO_4)_3O_2$, durch doppelte Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd und chrysanissaurem Ammoniak erhalten, bildet schöngelbe Flocken.

Chrysanissaures Aethyloxyd, Chrysanisäther, $C_{14}H_4(C_4H_5)(NO_4)_3O_2$ wird dargestellt, indem man trocknes salzsaures Gas durch eine weingeistige Lösung von Chrysanissäure leitet. Wenn diese Lösung gesättigt ist, so lässt man sie einige Zeit lang sieden und giesst dann Wasser in die Lösung, wodurch der Aether in voluminösen Flocken gefällt wird. Man wäscht dieselben mit ammoniakalischem Wasser und krystallisirt sie aus siedendem Alkohol um. Man erhält so die Verbindung in durchscheinenden, goldgelben Schuppen.

Aether löst sie in der Wärme ebenfalls auf und scheidet sie beim Erkalten in kleinen, glänzenden Schuppen ab. Beim Erhitzen schmilzt sie bei etwa 100°.

§ 1386 a. Williamson[1]) erhielt, als er Kreosot (Kresyloxydhydrat $C_{14}H_8O_2$) und abgekühlte Salpetersäure tropfenweise zusammenbrachte, eine rothe Lösung, welche verdünnt und durch kohlensaures Natron neutralisirt, orangerothe nadelförmige Krystalle absetzte, die leichter in Wasser löslich sind als das pikrinsaure Kali und die Zusammensetzung $C_{14}H_4K(NO_4)_3O_2$ haben. Die darin enthaltene Säure ist also homolog der Pikrinsäure und isomer der Chrysanissäure. Man erhält sie auch, wenn mit Harnstoff vermischte weingeistige Lösung von Kreosot mit Salpetersäure behandelt wird.

§ 1387. Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des phenylsauren Methyloxydes (Anisols). Schwefelammonium zersetzt das Nitroanisol, Bi- und Trinitroanisol unter Bildung von eigenthümlichen Basen[2]):

Methyl-Phenidin oder Anisidin	$C_{14}H_9NO_2$,
Methyl-Nitrophenidin oder Nitranisidin	$C_{14}H_8(NO_4)NO_2$,
Methyl-Binitrophenidin oder Binitranisidin	$C_{14}H_7(NO_4)_2NO_2$).

Das Methyl-Phenidin oder Anisidin, $C_{14}H_9NO_2$ ist ein Reductionsproduct des Nitroanisols. Man löst letzteres in einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium auf, dampft die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme ab, setzt einen geringen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, nachdem die Flüssigkeit bis auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ ihres früheren Volumens abgedampft worden ist und filtrirt darauf ab, um den Schwefel zu trennen. Aus der gelbbraunen Flüssigkeit setzen sich beim Abdampfen Nadeln von salzsaurem Anisidin ab. Man trocknet dieses Salz auf Fliesspapier und destillirt es aus einer Retorte mit concentrirter Kalilösung. Mit den Wasserdämpfen geht das Anisidin als ein Oel über, das nach dem Erkalten fest wird.

Das Anisidin ist krystallinisch. Es verbindet sich mit den Säuren zu Salzen.

Das *salzsaure Salz* krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln.

Das *chlorplatinsaure Salz* setzt sich beim Erkalten in gelben Nadeln ab, wenn man eine concentrirte und heisse Lösung dieses

---

1) Williamson (1854), Chemic. Gaz. 1854, Nr. 287 p. 376; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 295.

2) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys (3) XXVII. p. 443, 444, 452; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 265, 266, 273; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 300, 301, 306; Pharm. Centralbl. 1849 p. 308; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 404—406.

Salzes in eine ebenfalls concentrirte Lösung von Platinchlorid giesst.

Das *salpetersaure*, *schwefelsaure* und *oxalsaure Salz* sind gleichfalls krystallisirbar.

§ 1388. Methyl-Nitrophenidin oder Nitranisidin, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$ bildet sich bei der Reduction von Binitroanisol mit Schwefelammonium; die Einwirkung geht sogleich vor sich und man erhält einen reichlichen Schwefelabsatz, während der Alkohol eine Substanz gelöst enthält, welche Säuren vollkommen sättigt und mit denselben krystallisirbare Salze bildet.

Um die neue Base, das Nitranisidin zu isoliren, wird die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme concentrirt; wenn die Flüssigkeit bis auf $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens abgedampft worden ist, setzt man etwas verdünnte Salzsäure hinzu, lässt sieden und filtrirt. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrat scheidet sich ein rother, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ab. Man wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um.

Das Nitranisidin krystallisirt in langen, glänzenden, granatrothen Nadeln. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem; diese Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer Masse. Sie löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder aus.

In Aether löst sie sich; aus der ätherischen Lösung setzt sie sich in der Kälte in langen, orangegelben Nadeln ab.

Sie schmilzt bei gelinder Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich gelbe Dämpfe, die sich an den kälteren Stellen des Destillirglases in Gestalt feiner, gelber Nadeln condensiren.

Brom greift sie lebhaft an und bildet ein Product, das keine basischen Eigenschaften besitzt.

Rauchende Salpetersäure greift sie besonders beim Erwärmen an, es entwickeln sich rothe Dämpfe in reichlicher Menge und man erhält eine klebrige Masse, die sich nicht mehr in Säuren löst und durch Alkalien dunkelbraun gefärbt wird.

Benzoylchlorür, Cinnamylchlorür, Cumylchlorür und Anisylchlorür greifen das Nitranisidin an und bilden Salzsäure und dem Benzamid und Benzanilid ähnliche Verbindungen.

Das *salzsaure Salz*, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, HCl bildet schöne,

fast farblose Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht dagegen in siedendem lösen.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{14}H_8(NO_4)$, NO_2, HCl, $PtCl_2$ wird erhalten, indem man eine concentrirte und warme Lösung von Platinchlorid in eine ebenfalls concentrirte und warme Lösung des salzsauren Salzes giesst; beim Erkalten scheidet sich Doppelsalz in orangegelben Nadeln ab.

Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, HBr krystallisirt in fast farblosen Nadeln.

Das *schwefelsaure Salz*, $2\,C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, S_2O_6, $2\,HO$ bildet seidenglänzende Nadeln, die um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirt sind. Es löst sich leicht in Wasser, besonders in mit Schwefelsäure angesäuertem.

Das *salpetersaure Salz*, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, NO_6H krystallisirt in Nadeln, die ziemlich gross erhalten werden können, wenn man langsam abkühlt.

§ 1388a. Das Methyl-Binitrophenidin oder Binitranisidin, $C_{14}H_7(NO_4)_2NO_2$ bildet sich bei der Digestion von Trinitroanisol mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium; die Flüssigkeit nimmt eine blutrothe Farbe an, die bald in Dunkelbraun übergeht und endlich zu einer Masse gesteht. Nachdem die Reaction aufgehört hat, erhitzt man bis zum Sieden und dampft die Flüssigkeit bis auf $^1/_3$ ab; sodann setzt man Salzsäure im Ueberschuss hinzu, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, lässt sieden und filtrirt darauf die Lösung. Aus der Flüssigkeit setzt sich beim Behandeln das Binitranisidin in dunkelrothen Flocken ab.

Das so erhaltene Binitranisidin erscheint nach dem Trocknen von lebhaft rother oder roth violetter Farbe, je nach der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher dasselbe gefällt wurde. Das so erhaltene Pulver zeigt nichts Krystallinisches. In kaltem Wasser ist das Binitranisidin vollkommen unlöslich, in der Siedehitze lösen sich sehr kleine Mengen auf, wodurch die Flüssigkeit orangegelb gefärbt wird. Kalter Alkohol löst nur wenig auf, in der Siedehitze löst sich aber eine grosse Menge, die sich beim Erkalten in dunkelrothen, zinnoberähnlichen Krystallen ausscheidet. Aether löst in der Wärme geringe Mengen davon auf; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich die Substanz in dunkelvioletten Nadeln aus.

Es schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und erstarrt beim

Erkalten zu einer krystallinisch strahligen, schwarzvioletten, zinnoberähnlichen Masse.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet mit dem Binitranisidin lösliche und krystallisirbare Salze, wenn die Säure im Ueberschuss angewendet wurde. Wasser zersetzt diese Verbindungen und macht die Base frei.

Rauchende Salpetersäure greift die Base in der Siedehitze lebhaft an und giebt eine braune, harzähnliche Substanz, die sich in Kali mit dunkelbrauner Farbe löst.

§ 1390. Schwefelsaure Derivate des phenylsauren Methyloxydes (Anisols)[1]. Eben so wie das Phenyloxydhydrat sich in concentrirter Schwefelsäure zu Phenyl-Schwefelsäure (Phen-Schwefelsäure, § 1408) auflöst, eben so bildet das phenylsaure Methyloxyd (Anisol) unter denselben Bedingungen die Methyl-Phenyl-Schwefelsäure:

Phenyl-Schwefelsäure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_6$,

Methyl-Phenyl-Schwefelsäure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(C_2H_3)O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_6$.

Die wasserfreie Schwefelsäure bildet mit dem Anisol ferner eine neutrale Verbindung:

$$C_{28}H_{14}S_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_4(C_2H_3)O \\ C_{12}H_4(C_2H_3)O \end{matrix}\right\} S_2O_6.$$

Die Methyl-Phenyl-Schwefelsäure ist nur in Lösung bekannt.

Mit kohlensaurem Baryt gesättigt, giebt die saure Flüssigkeit ein lösliches krystallisirbares *Barytsalz*, das nach dem Trocknen $C_{14}H_7BaS_2O_8 + Aq.$ enthält.

Der *neutrale Körper*[2] oder das Sulfanisolid, $C_{28}H_{14}S_2O_8$ verhält sich zu der Methyl-Phenyl-Schwefelsäure wie das schwefelsaure Aethyloxyd zu der Aethylschwefelsäure. Leitet man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in abgekühltes Anisol, so werden dieselben absorbirt und die Flüssigkeit wird nach und nach dick. Giesst man darauf Wasser über die Masse, so scheidet sich die un-

1) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. XXVII. p. 457; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 311; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 280; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 408.

2) Cahours (1849), a. a. O.

veränderte Substanz auf der Oberfläche aus und der fragliche Körper setzt sich am Boden in feinen Nadeln ab, während die Methyl-Phenyl-Schwefelsäure in Lösung bleibt. Man presst das Product aus und krystallisirt es aus Alkohol um. Es bildet silberglänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt bei höherer Temperatur. Schwefelsäure löst es auf und verwandelt es in Methyl-Phenyl-Schwefelsäure.

§ 1391. Phenylsaures Aethyloxyd[1]), Phenetol, Salithol, $C_{16}H_{10}O_2 = C_{12}H_5(C_4H_5)O_2$. Es bildet sich bei der trocknen Destillation der vollkommen getrockneten Verbindung des salicylsauren Aethyloxydes mit Baryt.

Man reinigt das ölige Product durch Waschen mit erwärmtem alkalischem Wasser und destillirt die Flüssigkeit, nachdem sie einige Stunden lang über Chlorcalcium digerirt worden ist.

Das Phenetol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser und von angenehm aromatischem Geruche, löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Es siedet bei 172°.

Durch Kalilösung wird es weder in der Kälte, noch in der Wärme verändert.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine gepaarte Säure, deren Barytsalz löslich und krystallisirbar ist.

Chlor und Brom geben krystallisirbare Producte.

Rauchende Salpetersäure greift es heftig an: wenn man kleine Mengen derselben anwendet, so erhält man ein braunrothes Oel; lässt man das Phenetol mit überschüssiger rauchender Salpetersäure sieden, so erhält man eine Binitroverbindung.

§ 1392. Nitroderivate des phenylsauren Aethyloxydes[2]). Beim Behandeln von Phenetol mit Salpetersäure bildet sich, wie bereits angeführt, ein braunes Oel, das sich am Boden des Gefässes ansammelt.

---

1) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 463; Ann. der Chemie und Pharm. LXXIV. p. 298 und 314; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 283; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849 p. 425; Baly, Chemic. Soc. Quart. Journ. II. p. 28; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 269; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 419; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 425.

2) Cahours (1849), a. a. O ; Baly, a. a. O.

Das nitrophenylsaure Aethyloxyd oder Nitrophenetol scheint dieses Oel zu constituiren; es besitzt jedoch keinen constanten Siedepunkt, und wenn man es rectificirt, erstarren die letzten Portionen, die überdestilliren zu Krystallen des Binitro-Derivates.

Das binitrophenylsaure Aethyloxyd, Binitrophenetol, Binitrosalithol, $C_{16} H_8 (N O_4)_2 O_2$ wird dargestellt, indem man phenylsaures Aethyloxyd mit einem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit einige Minuten lang kocht. Die anfangs dunkle Flüssigkeit wird nach und nach hell. Man unterbricht das Sieden und giesst die Flüssigkeit in Wasser, wodurch ein gelbes Oel abgeschieden wird, das bald vollständig erstarrt. Man krystallisirt es aus siedendem Alkohol um.

Das Binitrophenetol krystallisirt in gelben Nadeln, die mit dem Binitroanisol grosse Aehnlichkeit zeigen. Vorsichtig destillirt, sublimirt es ohne Rückstand. Bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung und hinterlässt Kohle in reichlicher Menge.

Schwefelammonium verwandelt es in Aethyl-Nitrophenidin.

Trinitrophenylsaures Aethyloxyd, pikrinsaures Aethyloxyd; diese Verbindung bildet sich nach Mitscherlich [1]), wenn man eine mit etwas Schwefelsäure versetzte weingeistige Lösung von Pikrinsäure einige Stunden sieden lässt und sodann Wasser und Ammoniak zusetzt. Sie krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Blättchen und schmilzt bei 94°; bei 300° fängt sie an zu kochen und zersetzt sich dabei. Sie ist nur wenig in kaltem Alkohol löslich, leichter in siedendem. Sie ist geruchlos und schmeckt brennend und bitter.

Es gelang Erdmann nicht, nach dem vorstehenden Verfahren den Pikrinsäureäther darzustellen [2]).

§ 1393. Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des phenylsauren Aethyloxydes. Die Einwirkung des Schwefelammoniums auf nitrophenylsaures Aethyloxyd ist nicht untersucht worden; sie würde wahrscheinlich zur Bildung von Aethyl-Phenidin Anlass geben.

---

1) Mitscherlich, Lehrb. der Chem. Bd. I. p. 222; Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 195.

2) Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXXVII. p. 43.

Das Aethyl-Nitrophenidin [1]), Nitrophenetidin, enthält $C_{16}H_{10}(NO_4)NO_2$. Wenn man durch eine wässrige Lösung von Binitrophenetol zu gleicher Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoff und Ammoniak leitet, so bildet sich bald ein Absatz von Schwefel, während der Alkohol Nitrophenetidin gelöst enthält.

Diese Base krystallisirt in braunen, dem Methyl-Nitrophenetidin (Nitranisidin) ähnlichen Nadeln.

In der Wärme bildet sie mit Benzoylchlorür ein aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirendes Product.

Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sie krystallisirbare Salze.

§ 1394. Phenylsaures Amyloxyd [2]), Phenamylol, $C_{22}H_{16}O_2 = C_{12}H_5(C_{10}H_{11})O_2$. Man erhält es durch Einwirkenlassen von Jodamyl auf phenylsaures Kali in zugeschmolzenen und auf 100 bis 120° erhitzten Röhren. Es ist ein klares, farbloses Oel, leichter als Wasser, riecht angenehm aromatisch und siedet zwischen 224 und 225°.

Rauchende Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in ein schweres Oel, welches bei Behandlung mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium eine dem Nitranisidin homologe Base, das Nitro-Phenamylidin (Amyl-Nitrophenidin) giebt, die mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenamylol mit rother Farbe auf, die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt und giebt mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirbares Barytsalz.

Oxyphensäure.

Syn.: Phenylbioxyd, Brenzmoringerbsäure, Pyromorinsäure, Niceïnsäure, Brenzcatechin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_4$.

§ 1395. Die Oxyphensäure bildet sich bei der trocknen Destillation des Catechins (aus dem Catechu) [3]), der Moringerbsäure

1) Cahours (1849), a. a. O.

2) Cahours (1851), Compt. rend. XXXII. p. 61; Ann. der Chem. u. Pharm LXXVIII. p. 225; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 279; Pharm Centralbl. 1851 p. 165; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 526.

3) H. Reinsch (1839), Buchner's Repert. LXVIII. p. 54; C. Zwenger, Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVII. p. 327; Berzelius' Jahresbericht XXII. p. 253.

(des Gerbstoffes des Gelbholzes)[1]), der Kaffeegerbsäure[2]), der Chinagerbsäure[3]), des Ledixanthins (eines rothgelben Farbstoffes aus *Ledum palustre*)[4]), des Kino[5]) und überhaupt aller eisengrünender Gerbsäuren.

Zur Darstellung der Oxyphensäure unterwirft man gröblich gepulvertes Catechu der trocknen Destillation. Die übergehende bräunliche Flüssigkeit wird der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehreren Tagen hat sie sich in eine schwarze, krystallinische Masse verwandelt, die durch Auspressen zwischen Fliesspapier von anhängendem Theer befreit und durch wiederholtes Sublimiren gereinigt wird (Zwenger und Wagner).

Auf ähnliche Weise lässt sie sich aus dem Kino darstellen (Eissfeldt).

Aus der Moringerbsäure (der rohen, die sich in dem Gelbholz abgelagert findet) stellt man die Oxyphensäure dar, indem man dieselbe über gelindem Feuer in einer Retorte erhitzt; sie schmilzt und zersetzt sich in Kohlensäure, eine überdestillirende, farblose, ölähnliche Flüssigkeit und in zurückbleibende voluminöse Kohle. Die farblose Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, die nach Phenylsäure riecht und durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem anhängenden brenzlichen Oele befreit wird. Es ist zweckmässig, die Moringerbsäure vor der Destillation mit einem gleichen Volumen Quarzsand zu mengen.

Die Oxyphensäure löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen, glänzenden Krystallen ab, nach Naumann's Bestimmung[6]) in rectangulären Säulen mit einer auf die schmalen Flächen gerade aufgesetzten Zuschärfung. (Die Krystalle gehören dem rhombischen

---

1) R. Wagner (1851), Journ. für prakt. Chem. LII. p. 449; LV. p. 65; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 315; LXXXXIV. p. 285; Pharm. Centralbl. 1851 p. 385, 406; 1852 p. 170; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 418; 1852 p. 482.

2) Rochleder, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 194.

3) Schwarz, Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 80.

4) Willigk, Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 205.

5) Eissfeldt (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 101; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 126.

6) Naumann, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 450.

Systeme an. Beobachtete Combination $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \breve{P} \infty$. $n \breve{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty \bar{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 90^0$; $n \breve{P} \infty : n \breve{P} \infty = 116^0$; die Flächen $\infty \bar{P} \infty$ sind etwas gekrümmt; die Flächen $\infty \breve{P} \infty$ horizontal gestreift; die Flächen $\infty \breve{P} \infty$ sind glatt und glänzend.)

Sie gab bei der Analyse:

	Zwenger.			*Wagner.*			
	a.	a.	a.	a.	b.	b	b.
Kohlenstoff	64,71	64,31	64,95	65,32	65,51	65,45	65,61
Wasserstoff	5,68	5,43	5,68	5,64	5,86	5,62	5,68
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Eissfeldt [1].		*Theorie.*
	c.	c.	
Kohlenstoff	65,06	64,91	65,45
Wasserstoff	5,86	5,52	5,46
Sauerstoff	29,08	29,57	29,09
	100,00	100,00	100,00.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure reagirt kaum sauer; sie schmeckt etwas bitterlich und erinnert an Phenyloxydhydrat.

Die bei 80° getrockneten Krystalle schmelzen bei 110—115° (Wagner, 116° Eissfeldt); die geschmolzene Masse gelangt zwischen 240 und 245° in lebhaftes Sieden. Die Dämpfe sind farblos und condensiren sich zu einer Flüssigkeit, welche den Hals der Retorte mit prächtigen Krystallvegetationen bedeckt.

Bei Destillation der Oxyphensäure mit überschüssigen Alkalien geht sie unverändert über.

Ihre Lösung in wässrigem Alkali wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption grün, braun und bald undurchsichtig und schwarz [2]). Die Lösung in kohlensauren Alkalien verhält sich ähnlich. Ein Tropfen der concentrirten wässrigen Lösung der Säure bringt in Kalkmilch eine lebhaft grüne und dann braune Färbung hervor.

Ihre wässrige Lösung reducirt leicht Gold-, Platin- und Silbersalze, verändert Eisenoxydulsalze nicht und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkali in eine dunkel-

1) *a* war Oxyphensäure aus Catechu, *b* aus Moringerbsäure, *c* aus Kino.

2) Vergl. Bd. I. p. 102.

rothe übergeht. Diese Reaction ist für die Oxyphensäure charakteristisch; sie ist ferner so empfindlich, dass man eine Lösung der Oxyphensäure als Reagens auf Eisenoxyd benutzen kann. Wegen ihres Reductionsvermögens des Silberoxydes lässt sich die Oxyphensäure in der Photographie gleich der Pyrogallussäure anwenden.

Mit Leimlösung, Brechweinstein und Chininsalzen giebt die Oxyphensäure keine Fällung.

Essigsaures Bleioxyd wird durch die Oxyphensäure weiss gefällt; der Niederschlag hat die Formel $C_{12} H_4 Pb_2 O_4$.

Salpetersäure verwandelt die Oxyphensäure in Oxalsäure, die durch Spuren einer Nitrosäure (wahrscheinlich Trinitrooxyphensäure oder Styphninsäure) gelb gefärbt ist.

Ein Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt die Oxyphensäure in Chloranil (§ 1461):

$$\underbrace{C_{12} H_6 O_4}_{\text{Oxyphensäure.}} + 10\ Cl = \underbrace{C_{12} Cl_4 O_4}_{\text{Chloranil.}} + 6\ ClH.$$

Der Zusammenhang des vorstehend beschriebenen Productes mit den übrigen Phenylverbindungen ist noch nicht hinlänglich ermittelt, und nur seiner Zusammensetzung wegen betrachten wir diesen Körper vor der Hand als Phenylbioxyd.

Gechlorte Derivate der Oxyphensäure.

§ 1396. Die Einwirkung des Chlors auf die Oxyphensäure ist nicht untersucht worden; man kennt aber eine gechlorte Säure, welche von der Oxyphensäure abgeleitet werden kann, nämlich die Chlornicein säure, welche St. Evre beim Behandeln von Benzoësäure mit alkalischer Chlorlösung erhielt.

§ 1397 — 1400. Chlornicein säure, $C_{12} H_5 Cl O_4$ [1]). Es ist durch neuere Versuche von Pisani im Gerhardt'schen Laboratorium dargethan worden, dass die Chlornicein säure von St. Evre nichts als Chlorbenzoësäure ist. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass das Chlornicen einfach gechlortes Benzol und Chlornicin Chloranilin oder eine isomere Base ist.

1) St. Evre (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 484; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 449; Pharm. Centralbl. 1848 p. 62 und 950; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 528.

E. Kopp[1]) erhielt übrigens auch, als er Chlorgas auf eine Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Natron einwirken liess, nur Chlorbenzoësäure.

Es wird aus diesem Grunde hinreichend sein, wenn wir nur die Namen der von St. Evre dargestellten Verbindungen anführen:

Chlorniceïnsäure	$C_{12} H_5 Cl O_4$,
Nitrochlorniceïnsäure, Paranicen	$C_{12} H_4 (N O_4) Cl O_4$,
Einfach gechlortes Nicen	$C_{20} H_{10} Cl_2$,
Paranicin	$C_{20} H_{13} N$,
Chlornicin	$C_{20} H_{12} Cl_2 N_2$.

Nitroderivate der Oxyphensäure.

§ 1401. Oxypikrinsäure[2]), Styphninsäure, künstliches Bitter, künstlicher Gerbstoff des Fernambukholzextractes, $C_{12} H_3 (N O_4)_3 O_4 = C_{12} H_3 N_3 O_{16}$. Dieser Körper wurde von Chevreul 1808 in unreinem, von Erdmann 1846 und einige Wochen später von Böttger und Will in reinem Zustande erhalten und genauer untersucht. Er bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Gummiharze wie auf Ammoniakharz, Asa foetida, Sagapen, Galbanum etc.; sowie auf die wässrigen Extracte von Gelbholz, Brasilienholz, Sandelholz etc.; beim Behandeln von Euxanthinsäure oder Euxanthon, Peucedanin etc. mit Salpetersäure.

Die Asa foetida und das Fernambukholzextract eignen sich am Besten zur Darstellung der Oxypikrinsäure. Man behandelt 1 Th. Asa foetida mit 4 — 6 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (käufliche Salpetersäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) in einer geräumigen Porcellanschale. Anfangs erhitzt man nur bis auf 70—75°; sobald die stürmische Reaction vorüber ist, lässt man sieden, bis alle feste Substanz verschwunden ist. Die Oxydation ist beendigt, sowie sich auf Zusatz von Wasser, aus der Flüssigkeit ein sandiges Pulver ausscheidet; bewirkt Wasser dagegen einen flockigen Niederschlag, so muss das Kochen mit Salpetersäure fortgesetzt wer-

1) E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1847 p. 198.

2) Chevreul (1808), Ann. de Chim. LXVI. p. 246; LXXIII. p. 43; O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXXVII. 409; XXXVIII. p. 355; R. Böttger und Will, Ann. der Chemie u. Pharm. LVIII. p. 273; F. Bothe, Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 376.

den. Man dampft sodann zur Entfernung der meisten Salpetersäure vorsichtig bis zur dicken Syrupsconsistenz ab, erhitzt den Syrup mit ziemlich viel Wasser bis zum Sieden und versetzt ihn mit kohlensaurem Kali, so lange als noch Aufbrausen stattfindet; es darf das kohlensaure Kali nicht im Ueberschusse zugesetzt werden, weil sonst die in der Flüssigkeit noch etwa vorhandenen harzigen Theile aufgelöst werden würden. Nach dem Neutralisiren filtrirt man, dampft ab und stellt die Flüssigkeit zum Krystallisiren hin. Es scheidet sich das wenig lösliche Kalisalz in Form einer braunen Kruste oder von warzenförmig gruppirten Nadeln ab. Dieses Salz wird in einer kleinen Menge siedendem Wasser umkrystallisirt und aus der Flüssigkeit die Oxypikrinsäure durch Salpetersäure gefällt.

Bei der Darstellung der Oxypikrinsäure aus Fernambukholzextract verfährt man auf ähnliche Weise.

Die Asa foetida giebt ungefähr 3 Proc. Oxypikrinsäure; das Fernambukholzextract bis zu $18^1/_2$ Proc.

Die Oxypikrinsäure scheidet sich in farrnkrautähnlichen Blättchen oder als gelbweisses Pulver aus; man wäscht sie mit kaltem Wasser und löst sie in siedendem absolutem Alkohol. Man erhält so ziemlich grosse, blassgelbe prismatische Krystalle.

Sie braucht 88 Th. Wasser von 62° zu ihrer Auflösung; in Alkohol und Aether löst sie sich leichter. Ihr Geschmack ist weder bitter, noch sauer, sondern etwas zusammenziehend; in wässriger oder weingeistiger Lösung färbt sie die Haut dauerhaft gelb.

Sie röthet Lakmus und zersetzt die kohlensauren Salze.

Auf einem Platinblech mit Vorsicht erwärmt, schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; bei stärkerem Erwärmen giebt sie Dämpfe aus, die sich leicht entzünden lassen. Beim schnellen Erwärmen detonirt sie.

Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure greifen sie in der Siedehitze nicht an. Sie löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure; aus dieser Lösung wird sie durch Wasser in Gestalt eines weissen Pulvers ausgeschieden. Königswasser zerstört sie unter Bildung von Oxalsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in der Wärme gleichfalls zersetzt.

Bestreut man ein Stück trocknes Kalium mit etwas Oxypikrinsäure und drückt es gelind gegen einen harten Körper, so entzündet sich die Säure. Natrium bewirkt kein Entzünden.

Eine wässrige und concentrirte Lösung von Oxypikrinsäure löst besonders in der Wärme Eisen und Zink mit grosser Leichtigkeit auf; die Lösung ist dunkelgrün und grünlichbraun.

Schwefelwasserstoff greift sie nicht an, durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird sie dunkelrothbraun gefärbt.

Es gelingt nicht, die Oxypikrinsäure durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure zu ätherificiren.

§ 1402. Die oxypikrinsauren Salze theilen bis zu einem gewissen Grade mit den pikrinsauren Salzen die Eigenschaft, beim gelinden Erhitzen heftig zu explodiren.

Die neutralen Salze enthalten zwei Atome Metall:

Neutrale oxypikrinsaure Salze, $C_{12} H M_2 (N O_4)_3 O_4$.

Die Thierkohle entzieht den meisten in Wasser gelösten oxypikrinsauren Metallsalzen das Metalloxyd.

Das *neutrale Ammoniaksalz*, $C_{12} H (N H_4)_2 (N O_4)_3 O_4$ krystallisirt in orangegelben Nadeln.

Das *saure Ammoniaksalz*, $C_{12} H_2 (N H_4) N O_4)_3 O_4$ krystallisirt in langen, breiten Nadeln, oder aus sehr concentrirter Lösung in verfilzten, haarfeinen Nadeln. Es ist weniger löslich in Wasser als das neutrale Salz.

Das *neutrale Kalisalz*, $C_{12} H K_2 (N O_4)_3 O_4$ erscheint in dünnen, kurzen, orangegelben Nadeln, die sich wenig in Wasser lösen.

Das *saure Kalisalz*, $C_{12} H_2 K (N O_4)_3 O_4 + 2$ Aq. wird erhalten, indem man eine gewisse Menge Oxypikrinsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und zu der Flüssigkeit die nämliche Menge Säure setzt. Es bildet hellgelbe, haarfeine Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser einbüssen.

Das *neutrale Natronsalz*, $C_{12} H Na_2 (N O_4)_3 O_4 + 5$ Aq. (?) ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, hellgelben Nadeln. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser (13,08 Proc.).

Das *saure Natronsalz* lässt sich nicht krystallisirt erhalten.

Das *Barytsalz*, $C_{12} H Ba_2 (N O_4)_3 O_4 + 4$ Aq. krystallisirt in kurzen, feinen, orangefarbenen Nadeln, die sich sehr schwer lösen und bei 100° 3,90 bis 4,27 Proc. Wasser verlieren.

Das *Strontiansalz*, $C_{12} H Sr_2 (N O_4)_3 O_4 + 4$ Aq. ist leichter löslich als das Barytsalz; es krystallisirt sehr leicht aus nicht zu concentrirter Lösung in grossen Warzen, welche aus äusserst dünnen,

langen, hellgelben Nadeln bestehen. Bei 100° verliert es 7,02 Proc. Wasser.

Das *Kalksalz*, $C_{12} H Ca_2 (N O_4)_3 O_4 + 7$ Aq. (?) ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Warzen, die bei 100° 10,22 Proc. Wasser (4 Atome) verlieren.

Das *Magnesiasalz* ist leicht löslich und lässt sich nur schwierig krystallisirt erhalten.

Das *Zinksalz* ist das löslichste aller oxypikrinsauren Salze; es ist zerfliesslich und krystallisirt schwierig.

Das *Kadmiumsalz* ist zerfliesslich.

Das *Nickelsalz* krystallisirt nur schwierig in hellgelben, leicht löslichen Nadeln.

Das *Nickel-Kalisalz* bildet braune Krystallrinden.

Das *Kobaltsalz* bildet hellgelbe, leicht lösliche Nadeln. Das *Kobalt-Ammoniaksalz* erscheint in hellbraunen Nadeln. Das *Kobalt-Kalksalz* bildet braune, harte Warzen.

Das *Kupfersalz*, $C_{12} H Cu_2 (N O_4)_3 O_4 + 2$ Aq. bildet hellgrüne Nadeln, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in Oxypikrinsäure zur Verdunstung hinstellt. Das *Kupfer-Ammoniaksalz* bildet braune, ziemlich lösliche Krystalle, wenn man kohlensaures Kupferoxyd in einer gesättigten Lösung von saurem oxypikrinsaurem Ammoniak auflöst. Das *Kupfer-Kalisalz*, $C_{12} H Cu K (N O_4)_3 O_4 + 4$ Aq. (?) erhält man durch Behandeln von kohlensaurem Kupferoxyd mit einer gesättigten Lösung von saurem oxypikrinsaurem Kali; es erscheint in braunen, gewöhnlich warzenförmig gruppirten Nadeln, welche beim Erhitzen mit fürchterlichem Knall explodiren.

Das *Eisenoxydulsalz* bildet schwärzlichgrüne, verworrene, leicht lösliche und veränderliche Krystalle. Man erhält sie durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Eisenoxydul und oxypikrinsaurem Baryt. Oxypikrinsaures Ammoniak bildet mit Eisenalaun gelbe Nadeln.

Das *Manganoxydulsalz* wird in hellgelben, rhombischen Tafeln erhalten, welche beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen und dabei roth werden; bei 100° verliert das Salz 22,98 Proc. Wasser (d. i. 10 Atome).

Das *neutrale Bleisalz* ist noch nicht dargestellt worden.

Eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd bildet mit

Oxypikrinsäure einen hellgelben, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der einmal trocken, schon durch starken Druck heftig explodirt. Er besteht aus einem *basischen Salze* von der Formel $C_{12} H_2 Pb (N O_4)_3 O_4$, $2 Pb O + 3 Aq$.

Das *Silbersalz* enthält $C_{12} H Ag_2 (N O_4)_3 O_4$. Mischt man eine mässig concentrirte und bis auf etwa 60° erwärmte Lösung mit oxypikrinsaurem Kali, oder löst man kohlensaures Silberoxyd bei der nämlichen Temperatur in Oxypikrinsäure, so scheidet sich das schwer lösliche Silbersalz bald in voluminösen, oft 2—3 Zoll im Durchmesser haltenden, hellgelben Krystallen, bald in palmzweigähnlichen Blättern aus. Beim Umkrystallisiren dieses Salzes muss Siedehitze vermieden werden, da sonst das Silber reducirt werden würde.

Schwefligsaure Verbindungen des Phenyls.

§ 1403. Der Phenylwasserstoff (Benzol) verbindet sich direct mit der Schwefelsäure zu phenyl-schwefliger Säure [1]); dieser Säure entspricht ein Chlorür, eine Stickstoffverbindung u. s. w.

Phenyl-schweflige Säure $C_{12} H_6 S_2 O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$,

Phenyl-schwefligsaure Salze $C_{12} H_5 M S_2 O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 . O \\ M O \end{matrix}\right\}$,

Chlor-Phenyl-schweflige Säure $C_{12} H_5 Cl S_2 O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,

Amid der Phenyl-schwefligen Säure $C_{12} H_7 N S_2 O_4 = N \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ H \\ H, \end{matrix}\right.$

Phenylür der Phenyl-schwefligen Säure $C_{24} H_{10} S_2 O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ C_{12} H_5 \end{matrix}\right\}$.

Vorstehende Verbindungen repräsentiren die Typen Oxyd, Chlorür, Ammoniak und Wasserstoff, in welchen H durch sein Aequivalent des Radikales *Sulfophenyl* $C_{12} H_5 S_2 O_4$ ersetzt worden ist.

---

1) Die Schwefelsäure plus Wasserstoff oder Metall giebt schweflige Säure

$$\left.\begin{matrix} H O \\ H O \end{matrix}\right\} S_2 O_4.$$

Die in diesem Kapitel beschriebene phenyl-schweflige Säure ist isomer mit den schwefligsauren Phenyloxyd, d. h. ist schweflige Säure, in welcher H durch Phenyl ersetzt worden ist

$$\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O \\ H O \end{matrix}\right\} S_2 O_4.$$

§ 1404. Phenyl-Schweflige Säure [1]), Sulfobenzidinsäure, $C_{12}H_6S_2O_6$. Man löst Benzol in rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, entfernt durch Filtriren das möglicherweise entstandene Sulfobenzid (§ 1407) und sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Die Lösung des Barytsalzes wird filtrirt und genau durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt. Man erhält durch Abdampfen das phenyl-schwefligsaure Kupferoxyd krystallinisch; es wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Phenyl-Schweflige Säure wird ferner erhalten, wenn man Benzol mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure erhitzt und sodann wie angegeben verfährt.

Die zur Syrupsconsistenz abgedampfte Phenyl-Schweflige Säure giebt einen krystallinischen Rückstand; sie zersetzt sich bei höherer Temperatur.

§ 1404 a. Die *phenyl-schwefligsauren* oder sulfobenzidinsauren Salze sind äusserst beständig und widerstehen der Einwirkung starker Wärme.

Das *Ammoniak-*, *Kali-* und *Natronsalz* krystallisiren leicht.

Das *Barytsalz* bildet nur Krystallkrusten.

Das *Kalksalz* krystallisirt leicht.

Das *Zinksalz* ist gleichfalls krystallisirbar.

Das *Kupfersalz*, $C_{12}H_5CuS_2O_6$ (bei 180°) bildet schöne voluminöse Krystalle, die bei 170° all' ihr Krystallwasser verlieren.

Das *Silbersalz* ist krystallisirbar.

§ 1404 b. Nitro-Phenyl-Schweflige Säure, Nitrosulfobenzidsäure [2]), $C_{12}H_5(NO_4)S_2O_6$. Man erhält sie durch Kochen von Phenyl-schwefliger Säure (Sulfobenzidsäure) mit Salpetersäure.

Das *Ammoniaksalz* enthält $C_{12}H_4(NH_4)(NO_4)S_2O_6$. Durch Schwefelwasserstoff wird es in sulfanilsaures Ammoniak verwandelt.

§ 1405. Chlor-Phenyl-Schweflige Säure [3]), Sulfophenylchlorür, $C_{12}H_5S_2O_4Cl$. Man erhält sie leicht und in beträchtlicher Menge bei der Destillation eines phenyl-schwefligsauren Salzes

1) Mitscherlich (1834), Poggend. Ann. XXXI. p. 283 und 634.

2) Laurent (1850), Compt. rend. XXXI. p. 538; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 59; Pharm. Centralbl. 1851 p. 157; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 418.

3) Gerhardt und Chancel (1852), Compt. rend. XXXV. p. 690.

mit Phosphoroxychlorür. Die Darstellung geschieht am besten auf folgende Weise: Man mischt Benzol mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, bis alles Benzol aufgelöst ist; sobald die Flüssigkeit roth und gleichförmig geworden ist, verdünnt man sie mit Wasser und sättigt mit Kreide, um phenylschwefligsauren Kalk zu bilden; man filtrirt, fällt das Filtrat genau mit kohlensaurem Natron, filtrirt von Neuem und verdampft das phenyl-schwefligsaure Natron zur Trockne. Nachdem das Salz einige Zeit lang in einem Luftbade bei 150° etwa, getrocknet worden ist, bringt man es in einer tubulirten Retorte mit Phosphoroxychlorür zusammen, so dass ein dicker Brei entsteht; es ist zweckmässig, beide Substanzen abwechselnd in kleinen Portionen einzutragen, da die Reaction schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Der Brei wird sodann destillirt, bis keine Oelsubstanz mehr übergeht; das Product wird rectificirt, wobei man nur die zuletzt bei 254° übergehenden Antheile, wenn das Thermometer stationär geworden ist, für sich auffängt.

Der phenyl-schweflige Kalk ist zur Darstellung der chlor-phenylschwefligen Säure weniger vortheilhaft als das Natronsalz, da das Kalksalz durch das Phosphoroxychlorür nicht vollkommen zersetzt wird. Das vor 254° übergehende Product lässt sich zur Darstellung der Amidverbindung der Phenyl-Schwefligen Säure benutzen, da es eine nicht unbedeutende Menge von Sulfophenylchlorür enthält.

Das Sulfophenylchlorür bildet ein farbloses Oel von 1,378 spec. Gewicht bei 23°, welches das Licht stark bricht und an der Luft stark raucht. Sein ziemlich starker Geruch erinnert an den bitterer Mandeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es siedet constant bei 254°.

Durch Wasser wird es kaum angegriffen, obgleich dasselbe sauer wird; durch die fixen Alkalien wird es sogleich in phenylschwefligsaures Salz und in Chloralkalimetall verwandelt.

Wässriges Ammoniak verwandelt das Sulfophenylchlorür in Amid der Phenyl-schwefligen Säure und in Salmiak.

§ 1406. Amid der Phenyl-schwefligen Säure [1]),

1) Gerhardt und Chancel (1852), a. a. O.; Gerhardt und Chiozza (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 86; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 296; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 144; Pharm. Centralbl. 1853 p. 673; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 463.

Sulfophenylamid, $C_{12}H_7NS_2O_4 = NH_2(C_{12}H_5S_2O_4)$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfophenylchlorür. Eine sehr bequeme Darstellungsart besteht darin, dieses Chlorür auf kohlensaures Ammoniak einwirken zu lassen: man nimmt dieses Salz im grossen Ueberschuss, pulvert es und befeuchtet es mit Sulfophenylchlorür; die Reaction findet augenblicklich statt; man vervollständigt sie durch gelindes Erhitzen des Mörsers, in welchem man die beiden Substanzen mischte, bis der Geruch des Chlorürs nicht mehr wahrzunehmen ist. Man wäscht sodann das Product mit kaltem Wasser, welches nur den Salmiak und das überschüssige kohlensaure Ammoniak auflöst. Der Rückstand wird aus einer kleinen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt.

Das Sulfophenylamid scheidet sich beim Erkalten in prächtigen, perlmutterglänzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen ab. Es löst sich gleichfalls in siedendem Ammoniak.

Es wird selbst von siedendem Sulfophenylchlorür nicht angegriffen.

§ 1406a. Das Sulfophenylamid ist Ammoniak, in welchem 1 At. Wasserstoff durch sein Aequivalent Sulfophenyl $C_{12}H_5S_2O_4$ ersetzt worden ist; dies lässt sich dadurch nachweisen, dass man in dem nämlichen Körper die beiden anderen Atome Wasserstoff durch Metalle oder durch zusammengesetzte Radikale ersetzt. Durch diese Substitution entstehen folgende Amide [1]):

Sulfophenylamid	$C_{12}H_7NS_2O_4$	$= N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5S_2O_4 \\ H \\ H, \end{array}\right.$
Silber-Sulfophenylamid	$C_{12}H_6NAgS_2O_4$	$= N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5S_2O_4 \\ Ag \\ N, \end{array}\right.$
Disulfophenylamid	$C_{24}H_{11}NS_4O_8$	$= N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ H, \end{array}\right.$
Succinyl-Sulfophenylamid [2])	$C_{20}H_9NS_2O_8$	$= N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_8H_4O_4 \\ H, \end{array}\right.$

1) Gerhardt und Chiozza (1853), a. a. O. und noch nicht veröffentlichte Versuche.

2) Das Succinyl $C_8H_4O_4$ ist das nicht theilbare Aequivalent von H_2.

Benzoyl-Sulfophenylamid	$C_{26}H_{11}NS_2O_6$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H, \end{cases}$
Silber-Benzoyl-Sulfophenylamid	$C_{26}H_{10}AgNS_2O_6$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ Ag, \end{cases}$
Dibenzoyl-Sulfophenylamid	$C_{40}H_{15}NS_2O_8$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2, \end{cases}$
Benzoyl-Acetyl-Sulfophenylamid	$C_{30}H_{13}NS_2O_8$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_3O_2, \end{cases}$
Cumyl-Sulfophenylamid	$C_{32}H_{17}NS_2O_6$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{20}H_{11}O_2 \\ H, \end{cases}$
Benzoyl-Cumyl-Sulfophenylamid	$C_{46}H_{21}NS_2O_8$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2, \end{cases}$
Phenyl-Sulfophenylamid (Sulfophenylanilid)	$C_{24}H_{11}NS_2O_4$	$= N\begin{cases} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H. \end{cases}$

Silber-Sulfophenylamid, $C_{12}H_6NAgS_2O_4$. Man erhält es beim Mischen einer weingeistigen und ammoniakalischen Lösung von Sulfophenylamid mit salpetersaurem Silberoxyd als weissen, krystallinischen Niederschlag.

Disulfophenylamid, $C_{24}H_{11}NS_4O_8$ bildet sich beim gelinden Erwärmen des vorstehenden Salzes mit Sulfophenylchlorür; man behandelt das Product mit Aether, welcher das neue Amid auflöst und es beim Abdampfen krystallinisch abscheidet.

Succinyl-Sulfophenylamid, $C_{20}H_9NS_2O_8$ bildet sich bei der Einwirkung von Succinylchlorür auf Sulfophenylamid. Das anfangs zähe Product wird in Berührung mit Alkohol fest; es krystallisirt daraus in sehr schönen Nadeln.

Benzoyl-Sulfophenylamid, $C_{26}H_{11}NS_2O_6$ entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Sulfophenylamid. In der Kälte findet keine Einwirkung statt; wenn man aber das Gemenge beider Körper nach gleichen Aequivalenten bis zu 120° erhitzt, so wird es vollkommen flüssig und entwickelt Salzsäure; man erhält die Temperatur auf 150°, so lange als diese Entwickelung zu bemerken ist. Nach beendigter Reaction giesst man das Product in eine

Schale, in welcher es sehr bald erstarrt und steinhart wird. Im Augenblicke des Festwerdens entwickelt es viel Wärme. Man krystallisirt es sodann aus siedendem Alkohol um. Es setzt sich daraus beim Erkalten in Form schöner, platter, glänzender Nadeln ab. Es reagirt stark sauer, ist wenig löslich in Wasser und kaltem Aether; es ist leicht löslich in der Kälte in kohlensauren Alkalien und Aetzammoniak.

Die ammoniakalische Lösung wird beim Abdampfen syrupdick; concentrirt man sie noch mehr, so verliert sie Ammoniak und scheidet unverändertes Amid ab. Setzt man zu der ammoniakalischen Lösung eine Säure, so scheidet sich das Amid in Gestalt eines Oeles ab, welches fast augenblicklich sich verdickt, pflasterähnlich und endlich hart wird.

Silber-Benzoyl-Sulfophenylamid, $C_{26}H_{10}AgNS_2O_6$ ist ein weisser Niederschlag, den man durch Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer ammoniakalischen Lösung des vorstehenden Amides erhält. Dieser Niederschlag löst sich in siedendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen, glänzenden Nadeln ab.

Dibenzoyl-Sulfophenylamid, $C_{40}H_{15}NS_2O_8$ wird durch Behandeln des vorstehenden Salzes mit Benzoylchlorür dargestellt; man behandelt das Product mit Aether, der das neue Amid aufnimmt und beim Abdampfen in schönen Krystallen abscheidet, die bei 120° ungefähr schmelzen und dabei zähe werden. Sie sind in Ammoniak wenig löslich.

Benzoyl-Acetyl-Sulfophenylamid, $C_{30}H_{13}NS_2O_8$ entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Silber-Benzoyl-Sulfophenylamid; die Reaction findet schon in der Kälte mit grosser Energie statt. Man behandelt das Product mit siedendem Aether; das Amid scheidet sich beim Abdampfen in kleinen, glänzenden Krystallen ab.

Benzoyl-Cumyl-Sulfophenylamid, $C_{46}H_{21}NS_2O_8$ wird eben so wie die vorhergehende Verbindung vermittelst Cumylchlorür dargestellt. Es krystallisirt in Prismen.

Cumyl-Sulfophenylamid, $C_{32}H_{17}NS_2O_6$ erscheint in rectangulären Säulen mit stark glänzenden Endflächen. Es ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem.

Cumyl-Silber-Sulfophenylamid, $C_{32}H_{16}AgNS_2O_6$ bildet in siedendem Wasser wenig lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Succinyl-Benzoyl-Disulfophenylamid, $C_{60}H_{24}N_2S_4O_{16}$ ist ein Diamid, das man durch Behandeln von Silber-Benzoyl-Sulfophenylamid mit Succinylchlorür in der Wärme erhält. Man behandelt das Product mit Aether, welcher das Diamid löst und in kleinen Nadeln absetzt.

Dieser Körper derivirt von 2 Molekülen Ammoniak N_2H_6, in welchen aller Wasserstoff durch sauerstoffhaltige Radikale ersetzt worden ist:

Succinyl-Benzoyl-Disulfophenylamid $N_2\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_8H_4O_4. \end{matrix}\right.$

Phenyl-Sulfophenylamid, Sulfophenylanilid, $C_{24}H_{11}NS_2O_4 = N(C_{12}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)H$ entsteht bei der Einwirkung von Sulfophenylchlorür auf Anilin. Der Rest bleibt lange Zeit zähe; in Alkohol gelöst, bildet er in Pyramiden sich endigende Prismen von Amethystfarbe. Diese Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aether.

§ 1407. Phenylür der phenyl-schwefligen Säure[1]), Sulfophenyl-Phenylür, Sulfobenzid, $C_{24}H_{10}S_2O_4$. Entsteht bei der Behandlung von Benzol mit wasserfreier Schwefelsäure und derivirt vom Typus Wasserstoff H_2, in welchem die beiden Atome ersetzt sind, das eine durch Sulfophenyl, das andere durch Phenyl:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}.$$

Bringt man Benzol mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so entsteht eine dicke Flüssigkeit, die sich in etwas Wasser vollständig löst; auf Zusatz von vielem Wasser scheidet sich das Sulfobenzid krystallinisch aus. Zu gleicher Zeit bleibt phenyl-schweflige Säure in Lösung. Die in Wasser sehr wenig lösliche krystallinische Substanz kann durch Waschen mit Wasser vollkommen rein darge-

1) Mitscherlich (1834), Poggend. Ann. XXXI. p. 628.

stellt werden. Man krystallisirt sie aus Aether um und unterwirft sie der Destillation.

Das Sulfobenzid krystallisirt auch aus Alkohol; es schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet zwischen 360 und 440°. Es löst sich in den Alkalien nicht, wohl aber in Säuren; aus dieser Lösung wird es durch Wasser gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Wärme und verwandelt sich in phenyl-schweflige Säure.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind Chlor und Brom ohne Einwirkung; in der Siedehitze aber verwandelt das Chlor das Sulfobenzid in Trichlorbenzol.

Schwefelsaures Phenyloxyd.

§ 1408. Man kennt nur das saure, schwefelsaure Phenyloxyd.

Phenyl-Schwefelsäure[1]), Sulfophensäure, Carbolschwefelsäure, $C_{12}H_6S_2O_8 = C_{12}H_6O_2, S_2O_6$. Giesst man Schwefelsäure auf phenylige Säure, so verbinden sich beide Körper mit einander und die Temperatur des Gemisches steigert sich.

War genug Schwefelsäure hinzugesetzt worden, so scheidet Wasser nach 24 Stunden aus der Flüssigkeit nichts ab. Durch Sättigen der Lösung durch kohlensauren Baryt in der Siedehitze, Filtriren und Abdampfen erhält man eine krystallinische Masse, die man durch Auflösen in Alkohol in der Wärme reinigt.

Beim Erkalten setzt sich ein weisser Brei von phenyl-schwefelsaurem Baryt ab; durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen im leeren Raume erhält man die Phenyl-Schwefelsäure als syrupähnliche Flüssigkeit.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12}H_5(NH_4)S_2O_8 + Aq.$ erscheint in Blättchen.

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_5BaS_2O_8 + 3Aq.$ krystallisirt in Kugeln, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, die bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Bei der trocknen Destillation geben sie phenylige Säure.

---

1) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. III. p. 203; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 408; Berzelius' Jahresb. XXII. p. 515.

Phenylchlorür[1]).

Syn.: Chlorhydrophenid.

Zusammensetzung: $C_{12}H_5Cl$.

§ 1409. Bringt man Phosphorsuperchlorid mit Phenylsäure zusammen, so findet sogleich Einwirkung statt und es entwickelt sich Salzsäure und Phosphoroxychlorür.

Das Product der Einwirkung ist ein in kalter, wässriger Kalilösung unlösliches Oel, das aus *Phenylchlorür* und aus phosphorsaurem Phenyloxyd besteht. Man unterwirft das Oel der Destillation, wobei man bei 136° das Chlorphenyl als farblose, bewegliche Flüssigkeit von aromatischem, bittermandelölähnlichem Geruche erhält.

Erhitzt man Phenylchlorür mit phenylsaurem Natron, so bildet sich Chlornatrium und ausserdem, wie es scheint, *Phenyloxyd*.

Das *Phenyljodür* ist eine bei 190° siedende Flüssigkeit, die sich weit schwieriger als das Phenylchlorür erhalten lässt.

Das *phosphorsaure Phenyloxyd* ist das dicke und geruchlose Oel, welches in der Retorte nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorürs und des Phenylchlorürs zurückbleibt.

In der Kälte erstarrt es zu einer aus sehr schönen, gelblichen Krystallen bestehenden Masse, welche das Licht stark brechen.

In weingeistiger Lösung mit essigsaurem Kali behandelt, verwandelt sich das phosphorsaure Phenyloxyd in essigsaures Phenyloxyd.

Cyankalium verwandelt es in Phenylcyanür (Benzonitril).

Das *phosphorsaure Nitrophenyloxyd* bildet sich beim Sieden von phosphorsaurem Phenyloxyd mit concentrirter Salpetersäure; Wasser, selbst warmes, scheidet aus dem Gemisch ein Oel, das kurze Zeit nachher erstarrt.

Es verhält sich als Säure und bildet mit Kali ein schön krystallisirtes Salz.

Nitroderivate des Phenylchlorürs.

§ 1410. Binitrophenylchlorür[2]), Binitro-Chlorhydrophenid, $C_{12}H_3(NO_4)_2Cl$. Phosphorsuperchlorid greift die Binitro-

---

1) Scrugham (1854), Proceed. of the royal society, VII. p. 18; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 365.

2) Laurent und Gerhardt (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849.

phenylsäure in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure und Phosphoroxychlorür an. Das in der Wärme flüssige Product setzt beim Erkalten das überschüssige Superchlorid ab, über welchem ein gelbliches Oel schwimmt, das in Wasser unlöslich ist und darin untersinkt. Dieses Oel ist wahrscheinlich das Binitrophenylchlorür; nach einigen Tagen erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist; in der Wärme löst sie sich darin; beim Erkalten wird die Lösung milchig und scheidet ein gelbliches Oel ab, welches nach einiger Zeit von Neuem zu Nadeln erstarrt.

§ 1410a. Trinitrophenylchlorür, Trinitro-Chlorhydrophenid, Pikrylchlorür, $C_{12}H_2(NO_4)_3Cl$. Um dieses Chlorür darzustellen, bringt man nach Pisani [1]) gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Phosphorchlorid in eine Retorte und erwärmt gelinde. Die Reaction ist sehr lebhaft. Sobald die Salzsäureentwickelung aufgehört hat und etwas Phosphoroxychlorür destillirt ist, nimmt man die Retorte vom Feuer.

Es ist fest und von gelber Farbe, besitzt einen angenehmen Geruch und löst sich in Alkohol und Aether. Wasser zersetzt es in Salzsäure und Pikrinsäure. Mit Ammoniak giebt es Pikramid.

Anilin [2]).

Syn.: Phenylamin, Phenyl-Ammoniak, Amid der Phenylsäure, Benzidam, Kyanol, Krystallin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_7N$.

§ 1411. Diese Base [3]) ist Ammoniak, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Phenyl $C_{12}H_5$ ersetzt worden ist:

---

p. 429; Pharm. Centralbl. 1849 p. 314; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 369; Pisani (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 852; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 44.

1) Pisani (1854), a. a. O.

2) Dieser Name rührt her von *Anil*, der portugiesischen Bezeichnung des Indigs, unter dessen Zersetzungsproducten es sich findet.

3) Unverdorben (1826), Poggend. Ann. VIII. p. 397; Runge, ibid. XXXI. p. 65 und 513; XXXII. p. 331; Fritzsche, Journ. für prakt. Chem. XX. p. 453; XXVII. p. 153; XXVIII. p. 202; Zinin, ibid. XXVII. p. 149; XXXVI. p. 98; A. W. Hofmann, Ann. der Chemie und Pharm. XLVII. p. 31; LIII. p. 8; LVII. p. 265; LXVI. p. 129; LXVII. p. 61 und 129; LXX. p. 129; LXXIV. p. 117; LXXV. p. 356; Muspratt und Hofmann, ibid. LIII. p. 221; LVII. p. 210;

$$N\begin{cases} C_{12}H_5 \\ H \\ H. \end{cases}$$

Das Anilin wurde im Jahre 1826 von Unverdorben entdeckt und seitdem hauptsächlich von Fritzsche, Zinin, A. W. Hofmann und Gerhardt untersucht.

Es bildet sich bei verschiedenen Reactionen.

Bringt man phenylsaures Ammoniak in eine starke Glasröhre, die man vor der Lampe zuschmilzt und setzt die Röhre 2—3 Wochen lang einer hohen Temperatur aus, so bildet sich Anilin in reichlicher Menge (Laurent und Hofmann):

$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure.}} + NH_3 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,HO.$$

Das Nitrobenzol geht durch die Einwirkung von Schwefelammonium (Zinin) oder von Salzsäure bei Gegenwart von Zink (Hofmann) in Anilin über:

$$\underbrace{C_{12}H_5NO_4}_{\text{Nitrobenzol.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Die Anthranilsäure oder Carbanilsäure spaltet sich bei der Destillation in Anilin und in Kohlensäure (Fritzsche):

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + C_2O_4.$$

In der Rothglühhitze geben die beiden isomeren Körper Salicylamid und Nitrotoluol Anilin:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Salicylamid.}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + C_2O_4.$$

Der Indig, das Isatin etc. geben bei der Destillation mit Kali gleichfalls Anilin.

Das Steinkohlentheeröl enthält das Anilin in beträchtlicher Menge und kann zur Darstellung dieser Base benutzt werden. Man schüttelt das Theeröl in grossen Ballons mit concentrirter Salzsäure, nimmt die salzsaure Schicht mit dem Heber unter dem Oele hinweg, filtrirt

---

Laurent, Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 286., XXXVI. p. 13; Gerhardt, Journ. de Pharm. (3) IX. p. 401; X. p. 5; Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 163; Ann. der Chem. und Pharm. (3) XXIV. p. 163.

sie durch grobes Papier und zersetzt die klare Flüssigkeit mit Aetzkali oder Kalkmilch. Das sich abscheidende braune Oel ist ein Gemenge von unreinem Anilin und Chinolin (Leukol); man rectificirt es, löst das Destillat in Salzsäure und scheidet von Neuem durch ein Alkali. Um die neutralen Oele vollständig zu trennen, löst man die Basen in Aether und setzt zu der Flüssigkeit Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, mit welchen die Basen sich verbinden, während die neutralen Oele in dem Aether gelöst bleiben. Man decantirt die saure Lösung und zersetzt sie nochmals durch Aetzkali. Endlich unterwirft man das Oel der fractionirten Destillation: die zuerst übergehenden Antheile sind am reichsten an Anilin, während die letzteren keine Spur von Anilin enthalten und nur aus Chinolein bestehen. Die violette Färbung, welche das Anilin dem Chlorkalk ertheilt, gestattet die Destillationsproducte schnell zu untersuchen, um wahrzunehmen, wann kein Anilin mehr übergeht, da das Chinolin diese Reaction nicht zeigt. Beide Basen sind übrigens so verschieden flüchtig, dass sie durch Destillation leicht getrennt werden können; fängt man das Destillat in drei Antheilen auf, so findet man, dass die ersten Wasser, Ammoniak und Anilin, die mittleren reines Anilin, die zuletzt übergegangenen nur Chinolin enthalten (Hofmann).

Ein Verfahren, nach welchem man sich schnell Anilin verschaffen kann, besteht darin, fein gepulverten Indigo so lange in siedende concentrirte Kalilösung einzutragen, als er sich darin mit gelber Farbe löst, die Lösung einzudampfen und über freiem Feuer zu destilliren. Die Masse bläht sich bedeutend auf und zieht Anilin aus, das sich in der Vorlage neben ammoniakalischem Wasser verdichtet. Im günstigsten Falle liefern 500 Gramme käuflichen Indigs nicht mehr als 100 -110 Gramme reines Anilin (Fritzsche).

Nach Béchamp[1]) ist die Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol und essigsaurem Eisenoxydul allen anderen Methoden vorzuziehen.

Nach den Angaben von Béchamp verfuhr Drion in Gerhardt's Laboratorium mit grossem Erfolg auf folgende Weise: Er brachte in eine Retorte von etwa $^1/_2$ Liter Capacität 50 Gr. käufliches Nitrobenzol, ein gleiches Volumen schwache Essigsäure und 100 Gr. Eisenfeile. Nach einigen Minuten fand lebhaftes Aufbrausen statt

1) Béchamp (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 26; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 469.

und es verdichtete sich in der abgekühlten Vorlage ein Product in reichlicher Menge. Nach beendigtem Aufbrausen goss man den Inhalt der Vorlage in die Retorte zurück und destillirte bis zur Trockniss. Die Vorlage enthielt ein Gemenge von Wasser und Anilin; da beide Flüssigkeiten beinahe gleiches specifisches Gewicht haben, so scheiden sie sich nur schwierig; der Zusatz von einigen Tropfen Aether, der das Anilin auflöst, bringt das Anilin auf die Oberfläche. Man decantirt es und trocknet es über Chlorcalcium. Eine einmalige Rectification genügt, um es vollkommen rein zu erhalten.

Der Rückstand in der Retorte enthält noch grosse Mengen von Anilin an Essigsäure gebunden.

Um dieses Anilin zu gewinnen, wäscht man die Retorte mit angesäuertem Wasser, dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ab und zersetzt den Rückstand in einer steinernen Retorte durch Kalk.

Es ist nicht zu übersehen, dass die Darstellung des Anilins weit besser gelingt, wenn man kleinere Quantitäten von Nitrobenzol anwendet, als wenn man grössere Mengen auf einmal zersetzt.

§ 1412. Das Anilin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,028 spec. Gewicht, die schwach aromatisch riecht und scharf und brennend schmeckt.

Es ist wenig löslich in Wasser, löslich aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. An der Luft wird es gelb und verharzt endlich. Bei — 20° wird es noch nicht fest. Es siedet bei 182° (Hofmann; bei 228° Fritzsche; bei 200° ungefähr, Zinin. Die Dampfdichte = 3,219 [1]). Es löst Schwefel und Phosphor und coagulirt Eiweiss. Es bläut nicht rothes Lakmuspapier, färbt aber Georginenpapier grün. Auf das polarisirte Licht ist es ohne Einwirkung.

Das Anilin löst sich in allen Säuren leicht auf und verbindet sich mit denselben.

Es zersetzt die Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze und scheidet aus ihnen die Oxydhydrate ab; es fällt auch Zink- und Thonerdesalze. Es fällt ferner Lösungen von Quecksilber-, Platin- und Palladiumchlorid. Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd werden nicht gefällt.

---

1) Barral, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XX. p. 348.

Eine Lösung der unterchlorigsauren Alkalien färbt sich mit Anilin violettblau; die Färbung ist aber nur vorübergehend und geht schnell, besonders bei Gegenwart von Säuren, in schmutzigroth über. Eine ähnliche Färbung ist mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali zu beobachten (siehe § 1414).

Eine wässrige Chromsäurelösung bewirkt in den Anilinlösungen einen grünblau- oder schwarzgefärbten Niederschlag, je nach der Concentration der gefällten Flüssigkeit.

Das Anilin lässt sich mit verdünnter Salpetersäure mischen, ohne dass Zersetzung eintritt; bei Anwendung von concentrirter und rauchender Salpetersäure aber genügen einige Tropfen, um sogleich eine dunkelblaue Färbung hervorzurufen; durch die gelindeste Erwärmung geht diese blaue Färbung in eine gelbe über, und es findet eine lebhafte Reaction statt, in deren Folge sich Krystalle von Pikrinsäure bilden.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali über Anilin gegossen, erstarrt in Folge der Abscheidung von Manganoxydhydrat; in der Flüssigkeit befindet sich Oxalsäure und Ammoniak.

Lässt man Chlor auf eine salzsaure Lösung von Anilin einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit violett, trübt sich und scheidet eine braune, harzähnliche Masse ab. Wird das Ganze destillirt, so gehen Dämpfe von Trichloranilin gemengt mit Trichlorphenylsäure über, welche beim Erkalten krystallisiren.

Ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt das Anilin in Chloranil, $C_{12} Cl_4 O_4$ (§ 1461).

Das Brom verwandelt das Anilin in Tribromanilin und in bromwasserstoffsaures Anilin.

Das Jod greift das Anilin lebhaft an unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Anilin und jodwasserstoffsaurem Jodanilin.

Bringt man eine Lösung von salzsaurem Anilin mit salpetrigsaurem Kali (oder mit geglühtem Salpeter) zusammen, so entwickelt sich viel Stickstoff, während sich Phenyloxydhydrat in Oeltröpfchen abscheidet [1]):

$$2\,\underbrace{C_{12} H_7 N}_{\text{Anilin.}} + 2\,NO_3 = 2\,\underbrace{C_{12} H_6 O_2}_{\text{Phenyloxydhydrat.}} + 2\,HO + N_2.$$

1) Hunt, Sulliman's Journal 1849.

Kalium löst sich in dem Anilin unter Wasserstoffentwickelung, während das Ganze zu einem violetten Brei erstarrt.

Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Anilin entwickelt nach einiger Zeit, besonders in der Wärme, Schwefelwasserstoff und bildet Diphenyl-Sulfocarbamid (Sulfocarbanilid, § 119):

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + C_2S_4 = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2S_2}_{\text{Sulfocarbanilid.}} + 2\,HS.$$

Phosphorchlorür giebt mit Anilin ein krystallisirtes Product.

Methyljodür greift das Anilin lebhaft unter Bildung von Krystallen von Methyl-Anilin an; mit Methylbromür, Aethylbromür und Amylbromür etc. findet ähnliche Reaction statt. Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylchlorür wirken gleichfalls auf das Anilin ein und bilden Salzsäure und Anilide (§ 1413, wie z. B. das Acetanilid). Bei allen diesen Reactionen tauscht das Anilin 1 At. Wasserstoff gegen Methyl, Aethyl, Acetyl, Benzoyl etc. aus.

$$\text{Anilin} \quad N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ H \\ H, \end{array}\right.$$

$$\text{Methyl-Anilin} \quad N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ H, \end{array}\right.$$

$$\text{Acetanilid} \quad N\left\{\begin{array}{l} C_{12}H_5 \\ C_4\ H_3O_2 \\ H. \end{array}\right.$$

Das Cyan verbindet sich direct mit dem Anilin zu Cyananilin (§ 1436). Das Chlorcyan bildet Cyananilid (§ 1437 a) und darauf Melanilin (§ 1438).

Das Bromcyan verhält sich wie das Chlorcyan. Das Jodcyan giebt Jodanilin, Blausäure und ein braunes, jodhaltiges Product.

Erhitzt man wasserfreies Anilin mit Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, so schmilzt das Gemenge und wird flüssig. Beim Erkalten erstarrt die Substanz zu einer Krystallmasse, die sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und siedendem Aether löst; sie besteht aus einem Gemenge von Schwefel und einer sehr schwierig zu reinigenden eigenthümlichen Substanz[1]).

Das Phenyloxydhydrat wirkt selbst bei 250° in zugeschmolzenen

---

1) Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 198.

Röhren nicht auf das Anilin ein; der Benzoylwasserstoff aber erzeugt Benzoyl-Anilid (§ 1491):

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} = \underbrace{C_{26}H_{11}N}_{\text{Benzoyl-Anilid.}} + 2\,HO.$$

Das Anilin wirkt giftig. Ein Kaninchen, welchem man 0,5 Gr. Anilin mit 1,5 Gr. Wasser verdünnt eingegeben hatte, verfiel in Krämpfe, auf welche sehr beschwerliche Respiration, vollständige Lähmung mit Verengerung der Pupille begleitet, folgten. Auf das Auge applicirt, bewirkte das Anilin hingegen eine Erweiterung der Pupille.

§ 1413. Anilide [1]) oder Phenylamide. Mit diesem Namen bezeichnet man vermittelst des Anilins dargestellte Amide. Die Anilide repräsentiren Ammoniake, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Phenyl ersetzt worden sind.

Man erhält die Anilide durch die Einwirkung der Wärme auf verschiedene Anilinsalze, sowie durch die Einwirkung von wasserfreien Säuren oder der entsprechenden Chlorüre auf Anilin.

Man unterscheidet: Anilidsäuren, Anilide, Dianilide und Anile.

Die *Anilidsäuren* entsprechen den Amidsäuren. Sie enthalten die Elemente von 1 At. Anilin und 1 At. einer zweibasischen Säure, minus 2 At. Wasser. Sie sind wenig löslich in Wasser, löslicher jedoch als die nachstehenden Verbindungen.

Die *Anilide* entsprechen den neutralen Amiden einbasischer Säuren; sie enthalten 1 At. Anilin plus 1 At. einer einbasischen Säure minus 2 At. Wasser.

Die *Dianilide* entsprechen den neutralen Amiden der zweibasischen Säuren; sie enthalten 2 At. Anilin plus 1 At. einer zweibasischen Säure minus 4 At. Wasser. Die Anilide und Dianilide sind bei gesteigerter Temperatur oft flüchtig; beim Erhitzen mit festem Kali entwickeln sie Anilin; sie sind wenig löslich oder unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol.

Die *Anile* entsprechen den Imiden. Sie enthalten 1 At. Anilin

---

1) Gerhardt (1845), Journ. de Pharm. (3) IX. p. 401; X. p. 5; Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 163; Gottlieb, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 265; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 326.

plus 1 At. einer zweibasischen Säure minus 4 At. Wasser. Sie sind gewöhnlich ohne Zersetzung flüchtig. Mit wässrigem Ammoniak gekocht, fixiren sie 2 At. Wasser und verwandeln sich in die Ammoniaksalze der entsprechenden Anilidsäuren. Gegen Kali verhalten sie sich wie die Anilide und Dianilide. Sie sind leichter löslich in Alkohol als in Wasser.

Wir haben demnach folgende Verbindungen:

Anilide, den neutralen Salzen entsprechend.	*Anilide*:	1 At. Anilin + 1 At. einbasische Säure — 2 HO.
	Dianilide:	2 At. Anilin + 1 At. zweibasische Säure — 4 HO.
Anilide, den sauren Salzen entsprechend	*Anilidsäuren*:	1 At. Anilin + 1 At. zweibasische Säure — 2 HO.
	Anile:	1 At. Anilin + 1 At. zweibasische Säure — 4 HO.

Wir kommen in dem *vierten Theile* auf die Constitution der Anilide zurück.

Die verschiedenen Anilide sind in diesem Werke bei ihren betreffenden Säuren bei den Amiden beschrieben worden (siehe *Phenyl-Carbamid, Diphenyl-Carbamid, Phenyl-Oxamid, Phenyl-Oxaminsäure* etc.).

§ 1414. Anilinsalze. Die Verbindungen des Anilins mit den Säuren sind fast alle löslich und aus Wasser und Alkohol krystallisirbar; durch die Alkalien werden sie unter Freiwerden von Anilin zersetzt. Sie sind meist farblos; an der Luft werden sie jedoch roth, besonders wenn sie feucht sind und nehmen sodann einen schwachen Geruch an. Mit unterchlorigsaurem Kalk (der überschüssigen Kalk enthält) geben sie die für das Anilin charakteristische Reaction. Sie färben Fichtenholz und Hollundermark dunkelgelb; diese Färbung wird durch Chlor nicht zerstört.

Folgende Reaction ist gleichfalls charakteristisch: Bringt man eine kleine Menge eines Anilinsalzes auf einer Porcellanfläche mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen chromsaurer Kalilösung zusammen, so tritt nach einigen Minuten eine schöne blaue Färbung ein, die bald nachher wieder verschwindet[1]).

1) Beissenhirtz (1854), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 376; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 447.

Salzsaures Anilin, $C_{12}H_7N$, ClH. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Unverändert sublimirbar.

Chlorplatinsaures Anilin, $C_{12}H_7N$, ClH, $PtCl_2$. Orangegelbe Nadeln, die sich bilden, wenn man Lösungen von salzsaurem Anilin und Platinchlorid mit einander mischt; diese Krystalle sind wenig löslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, gänzlich unlöslich in reinem Aether. Ihre wässrige Lösung schwärzt sich beim Erhitzen und setzt metallisches Platin ab.

Chlorquecksilbersaures Anilin. Dieses Salz ist von veränderlicher Zusammensetzung, je nachdem das Quecksilberchlorid im Ueberschuss angewendet wurde oder nicht.

α) $C_{12}H_7N$, HgCl. Zur Darstellung dieses Salzes setzt man eine weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid zu einer weingeistigen Anilinlösung mit der Vorsicht, dass nicht alles Anilin gefällt werde; man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit etwas Alkohol. Er bildet perlmutterglänzende Blättchen; er entwickelt schon bei 60° Anilin (Gerhardt).

β) $C_{12}H_7N$, 3 HgCl (?). Diese Verbindung bildet sich bei Anwendung von überschüssigem Quecksilber; sie setzt sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der Mutterlauge von der Darstellung des vorstehenden Salzes in Nadeln ab. Sie wird durch Sieden mit Wasser gelb und entwickelt etwas Anilin (Hofmann).

Chlorgoldsaures Anilin. Salzsaures Anilin giebt mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der sich schnell bräunt.

Chlorpalladinigsaures Anilin. Chlorpalladium bildet mit in Wasser zertheiltem Anilin einen hellgelben, krystallinischen, in überschüssigem Anilin löslichen Niederschlag, welcher wahrscheinlich $C_{12}H_7N$, PdCl ist. Mit Jodpalladium erhält man einen ähnlichen Niederschlag [1]).

Chlorplatinigsaures Anilin. Platinchlorür bildet mit Anilin mehrere Verbindungen: ein violettes Salz $C_{12}H_7N$, PtCl, ein rosenfarbenes Salz 2 $C_{12}H_7N$, PtCl und ein granatrothes Salz $C_{12}H_7N$, PtCl, ClH. Diese Verbindungen sind noch nicht untersucht worden [2]).

---

1) H. Müller, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 368.

2) Raewsky, Compt. rend. XXVI. p. 424.

Bromwasserstoffsaures Anilin. Es ist, selbst durch schnelles Erhitzen, sublimirbar.

Jodwasserstoffsaures Anilin, $C_{12}H_7N$, HJ. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether schwerer lösliche Nadeln.

Schwefligsaures Anilin. Das Anilin absorbirt schweflige Säure und bildet Krystalle.

Schwefelsaures Anilin. Das *neutrale Salz*, $2\,C_{12}H_7N$, S_2O_6, $2\,HO$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen, silberglänzenden Blättchen. In der Kälte löst Alkohol fast nichts von dem Salze auf. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Die Krystalle werden, besonders im feuchten Zustande, an der Luft nach und nach roth. Sie lassen sich unverändert bis auf 100° erhitzen; bei stärkerem Erhitzen verkohlen sie und entwickeln Anilin, darauf schweflige Säure.

Schwefelsaures Anilin-Kupferoxyd, $2\,C_{12}H_7N$, S_2O_6, $2\,CuO$ entsteht als grüner, krystallinischer Niederschlag, wenn man Anilin zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt; durch siedendes Wasser wird dieses Salz zersetzt, es entwickelt sich Anilin und es löst sich schwefelsaures Anilin, während basisch schwefelsaures Kupferoxyd sich abscheidet.

Salpetersaures Anilin. Es scheidet sich aus einem Gemenge verdünnter Salpetersäure und Anilin nach einiger Zeit in concentrisch gruppirten Nadeln aus, die man durch Pressen zwischen Fliesspapier vollkommen rein erhalten kann. Die Mutterlauge ist roth gefärbt und die Wände der Schale überziehen sich mit schönen, blauen Efflorescenzen. Beim gelinden Erhitzen schmelzen diese Krystalle und verwandeln sich zum Theil in einen farblosen Dampf, der sich zu sehr feinen Krystallen condensirt.

Phosphorsaures Anilin [1]). Man kennt zwei Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Anilin.

α) Das *neutrale Salz*, $2\,C_{12}H_7N$, PO_5, $3\,HO$. Setzt man überschüssiges Anilin zu einer concentrirten Lösung von gewöhnlicher Phosphorsäure, so erstarrt das Gemenge sogleich und man erhält eine weisse, krystallinische Masse, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, fleischrothe, perlmutterglänzende, geruchlose, etwas sauer reagirende Blättchen bildet.

---

1) Nicholson, Ann. der Chemie und Pharm. LIX. p. 213.

Sie ist leicht löslich in Aether und Wasser, wenig löslich in Alkohol. Sie zersetzt sich schon bei 100°.

β) Das *saure Salz*, $C_{12}H_7N$, PO_5, $3HO$ wird erhalten, indem man Phosphorsäure zu dem vorstehenden Salze setzt, so lange als Chlorbaryum dadurch noch gefällt wird und im Wasserbade abdampft. Nach einigen Stunden krystallisirt das Salz in schönen, seideglänzenden Nadeln, die man mit Aether wäscht und sodann auf einem porösen Ziegelsteine trocknet. Durch Wasser wird es in das neutrale Salz verwandelt.

Das *pyrophosphorsaure Salz*, $2\,C_{12}H_7N$, $2\,(PO_5,\ 2\,HO)$ bildet schöne, seideglänzende Nadeln, dem schwefelsauren Chinin nicht unähnlich; es ist sehr sauer, löslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol und Aether. An der Luft wird es roth.

Das *metaphosphorsaure Salz*, $C_{12}H_7N$, PO_5HO erhält man, indem man überschüssiges Anilin zu einer concentrirten Lösung von Metaphosphorsäure setzt, oder mit dieser Säure eine Lösung von Anilin in Alkohol oder Aether mischt. Es entsteht so eine weisse, gallertartige Masse, die man mit Aether wäscht, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Nach dem Auspressen trocknet man sie im leeren Raume. Das trockne Salz ist weiss und amorph; an der Luft wird es roth und zähe. Es röthet Lakmus, löst sich in Wasser und ist in Alkohol und Aether vollkommen unlöslich.

Fluorsilicium-Anilin. Es scheint sich durch directe Verbindung des Fluorsiliciums und des Anilins zu bilden; 93 Th. Anilin absorbiren 63,3 Th. Fluorsiliciumgas zu einer blassgelben Masse, die sich sublimiren lässt, sich sehr wenig in siedendem Alkohol löst und daraus in sehr glänzenden Blättchen anschiesst. Wasser scheidet daraus Kieselgallerte ab.

Laurent und Delbos betrachten es als eine Art Anilid (*Fluosilicanilid*) [1]).

Oxalsaures Anilin, $2\,C_{12}H_7N$, $C_4H_2O_8$. Sättigt man Anilin mit einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure, so bildet sich ein Krystallbrei, den man mit Alkohol wäscht und auspresst. Dieses Salz krystallisirt aus einer warm gesättigten Lösung beim Erkalten in sternförmig vereinigten, schief rhombischen Säulen, deren Lösung

---

1) Laurent und Delbos, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXII. p. 101; Journ. de Pharm. X. p. 309.

Lakmus röthet. Es ist wasserfrei, ziemlich löslich in warmem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird leicht sauer und setzt an der Luft ein braunes Pulver ab.

Beim Erhitzen entwickelt dieses Salz Anilin, Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure; der Rückstand enthält ein Gemenge von Diphenyl-Oxamid (Oxanilid, § 158, Bd. I., S. 320) und Phenyl-Formiamid (Formanilid, § 136, Bd. I., S. 274):

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N,\ C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsaures Anilin.}} = 4\,HO + \underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Diphenyl-Oxamid.}}$$

$$= 2\,HO + C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Phenyl-Formiamid.}}$$

$$C_{14}H_7NO_2 = C_2O_2 + C_{12}H_7N.$$

Schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin. Sättigt man Anilin mit wässriger Schwefelcyanwasserstoffsäure, so erhält man beim Abdampfen rothe Oeltröpfchen, die nach und nach fest werden. Dieses Product schmilzt bei gelinder Wärme, beginnt sodann heftig zu sieden unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium und giebt endlich bei stärkerem Erhitzen ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Ammoniumsulfhydrat und Diphenyl-Sulfocarbamid (Sulfocarbanilid, § 119), während in der Retorte eine harzähnliche Masse zurückbleibt:

$$\underbrace{2\,(C_{12}H_7N,\ C_2HNS_2)}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin.}} = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2S_2}_{\text{Sulfocarbanilid.}} + \underbrace{C_2(NH_4)NS_2}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsaures Ammoniak.}}.$$

Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und der Harzrückstand sind secundäre Producte.

Essigsaures Anilin. Nichtkrystallisirbares Salz.

Weinsaures Anilin. Die Weinsäure giebt mit dem Anilin ein Salz, das aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Citronensaures Anilin [1]), $C_{12}H_7N,\ C_{12}H_8O_{14}$. Eine weingeistige Lösung von Citronensäure mit einer entsprechenden Menge Anilin vermischt, trocknet im leeren Raume zu einer braunen dicken Masse ein. Erst nach längerer Zeit bilden sich darin Krystalle, welche endlich die ganze Masse durchziehen, die dabei efflo-

1) Pebal, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 91.

rescirt. Nach dem Auspressen krystallisirt man sie aus starkem Alkohol um und stellt die Lösung über Schwefelsäure. Das so erhaltene Salz besteht aus feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln, die etwas unter 100° schmelzen, sich sehr leicht in Alkohol und noch leichter in Wasser lösen.

Erhitzt man in einem Oelbade bei 140 bis 150° krystallisirte gepulverte Citronensäure mit einem geringen Ueberschuss von Anilin, so lange als sich noch Wasser entwickelt, so erstarrt die Masse nach dem Erkalten zu einer Art rothbraunen Glases. Durch Kochen mit Wasser theilt sich dieses Product in eine Lösung, welche eine Anilidsäure enthält und ein blassgelbes Pulver, das aus drei anderen Aniliden besteht (vergl. § 649, Bd. II., S. 120).

Bernsteinsaures Anilin. Ein Gemenge von Wasser, Bernsteinsäure und Anilin giebt leicht bernsteinsaures Anilin, das in blassrothen, dünnen, schiefen, rectangulären Säulen krystallisirt. Dieses Salz löst sich in Wasser und Alkohol.

Buttersaures Anilin. Oelartig, in Wasser wenig löslich.

Pikrinsaures Anilin. Der gelbe Niederschlag, der mit Anilin und einer überschüssigen, weingeistigen Lösung sich bildet, löst sich in siedendem Alkohol auf und krystallisirt beim Erkalten.

Mellithsaures Anilin [1]). Schüttelt man wässriges Anilin mit einer Lösung von Mellithsäure, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus der sich allmälig benzoësäureähnliche Blättchen abscheiden. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser; in warmem Alkohol sind sie gleichfalls löslich, das Salz krystallisirt aber daraus nicht. Die Krystalle werden bei 105° gelb und verlieren dabei Anilin. Sie scheinen ein saures Salz, $C_8H_2O_8$, $C_{12}H_7N$ zu sein.

§ 1415. Picolin [2]), *isomer mit dem Anilin.* Diese Base findet sich in dem Theeröl gewisser Steinkohlenarten neben Anilin, Chinolin oder Leukol und kleinen Mengen von Pyrrol. Bei der Abscheidung dieser Basen nach dem bekannten Verfahren (Behandlung mit Salzsäure und Destillation der Lösung mit Kali und Kalk) geht

1) Karmrodt, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 172.

2) Anderson (1846), Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 80; Journ. für prakt. Chem. XL. p. 124; XLV. p. 166; Pharm. Centralbl. 1846 p. 897; Berzelius' Jahresber. XXVII. p. 370; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 654; (1855) Philos. Magaz. IV. Ser. Vol. IX. p. 145 u. 214; Pharm. Centralbl. 1855 p. 260.

das Picolin in Folge seiner grossen Flüchtigkeit zuerst über. Man muss deshalb die Producte der Destillation fractioniren und sie von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen Chlorkalk probiren, der die Gegenwart des Anilins anzeigt und mit Picolin keine Färbung giebt.

Das Knochenöl, das man in den Thierkohlefabriken durch trockne Destillation der Knochen gewinnt, enthält nach Anderson mehr Picolin als das Steinkohlentheeröl.

Nach Wertheim [1]) bildet sich das Picolin auch bei der Destillation des Piperins mit Kali-Kalk.

Das Picolin [2]) ist ein farbloses, sehr bewegliches, durchdringend riechendes Oel. Es färbt sich nicht an der Luft wie das Anilin; es unterscheidet sich ferner von demselben durch sein specif. Gewicht, das nur 0,955 bei 10° beträgt, während das Anilin schwerer ist als Wasser. Es siedet bei 133° und verdampft schon schnell bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Picolin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse zu einer farblosen Flüssigkeit; festes Kali und die alkalischen Salze scheiden es daraus ab. Sie bläut rothes Lakmuspapier, verbreitet weisse Nebel, sobald man ihr einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab nähert und coagulirt Eiweiss nicht.

Eine Lösung von Chlorkalk wird durch Picolin nicht gefärbt; Chromsäurelösung verändert die Farbe nicht und giebt nur einen geringen gelben Niederschlag. Diese beiden Reactionen unterscheiden das Picolin vom Anilin.

Das Picolin fällt eine Lösung von Kupferchlorür zum Theil und bildet eine hellblaue Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdampfen prismatische Krystalle absetzen. Mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Zinn- und Antimonchlorid giebt sie ähnliche Salze; das mit Goldchlorid dargestellte Salz ist durch die Leichtigkeit bemerkenswerth, mit welcher es in kleinen citronengelben Nadeln krystallisirt. Das Picolin fällt salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, Chlorstrontium und schwefelsaure Magnesia nicht.

Die Umwandlungen, welche das Picolin erleidet, unterscheiden sich von denen des Anilins. So wird es von concentrirter Salpetersäure in der Wärme nur sehr wenig angegriffen; die abgedampfte

1) Wertheim, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 62.

2) Das Odorin Unverdorben's (Poggend. Annal. VIII. p. 259 u. 480) scheint nur unreines Picolin gewesen zu sein.

Flüssigkeit giebt rhombische Tafeln, aus welchen Kali unverändertes Picolin abscheidet; die Kalilösung ist roth und giebt beim Abdampfen kein pikrinsaures Kali.

Ueberschüssiges Bromwasser giebt mit Picolin einen reichlichen, röthlichen Niederschlag, der bis zum andern Tag sich in ein röthliches Oel verwandelt. Dieses Product ist unlöslich in Wasser und besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die Einwirkung des Chlors auf das Picolin ist der auf Anilin ähnlich. Es bilden sich farblose Krystalle, wahrscheinlich des farblosen Salzes, aber nach und nach wird die Flüssigkeit dunkler und verharzt. Mit Wasser destillirt, giebt dieses Product eine Substanz (welche nicht Trichlorphenylsäure zu sein scheint), so wie Kohle. Lässt man Jodäthyl auf Picolin einwirken, so bildet sich Jodäthyl-Picolin.

Anderson glaubt, dass das rothe Anilin einer kleinen Menge Picolin den starken, widrigen Geruch verdanke.

Die Picolinsalze krystallisiren weniger leicht als die Anilinsalze; sie sind leicht löslich in Wasser, einige zerfliessen sogar. Sie lösen sich auch leicht in Alkohol, selbst in der Kälte.

Man erhält sie am besten durch Abdampfen ihrer wässrigen Lösung bei 100°. Es ist nicht anzurathen, sie wie die Anilinsalze auf die Weise darzustellen, dass man die Säure zu der Lösung des Anilins in Aether setzt, da eine kleine Menge Wasser hinreichend ist, um diese Salze im halbflüssigen Zustande zu erhalten.

Das Picolin hat grosse Neigung, saure Salze zu bilden. Seine Salze verändern sich aber an der Luft nicht so schnell als die entsprechenden Anilinsalze; zuweilen werden sie braun, ohne die rosenrothe Färbung dieser letzteren anzunehmen.

Das salzsaure Picolin bildet zerfliessliche, prismatische Krystalle, die nicht in der Wärme sublimirt werden können.

Das chlorplatinsaure Picolin enthält $C_{12}H_7N$, HCl, $PtCl_2$. Setzt man Picolin zu Platinchlorid, das überschüssige Salzsäure enthält, so scheiden sich beim Abdampfen der verdünnten Lösung ziemlich lange orangegelbe Nadeln ab, die man umzukrystallisiren hat, um sie vollkommen frei von beigemengtem Picolin zu haben. Diese Platinverbindung ist leichter löslich in Wasser als die entsprechende Anilinverbindung; sie braucht etwa 4 Th. siedendes Wasser.

Das chlorquecksilbersaure Picolin enthält $C_{12}H_7N$, 2 HgCl. Mischt man Picolin mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag; ist die Lösung verdünnt, so bilden sich erst später seidenglänzende Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung. Dieses Salz ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem. Es löst sich auch in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab. Durch siedendes Wasser werden sie mit der Zeit zersetzt.

Das zweifach schwefelsaure Picolin, $C_{12}H_7N$, S_2O_6, 2 HO bildet farblose, leicht zerfliessliche, in Aether unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln.

Das salpetersaure Salz erscheint als eine weisse krystallinische Substanz.

Das oxalsaure Salz setzt sich in kurzen, strahligen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen ab.

§ 1415a. Aethyl-Picolin[1]), $C_{16}H_{11}N = C_{12}H_6(C_4H_5)N$. Behandelt man Picolin mit Aethyljodür, so erhält man

Jodäthyl-Picolin, $C_{16}H_{11}N$, HJ, das sich krystallinisch ausscheidet; man wäscht es mit einer Mischung von Aether und Alkohol, und löst es in dem siedenden Gemische, aus welchem es sich in silberglänzenden Blättchen abscheidet. Es ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. In Aether ist es weniger löslich. Es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers. Durch Zersetzen des Jodürs mit Kalilauge erhält man das

Aethyl-Picolinoxyd, $C_{16}H_{11}NO$ in farbloser Lösung, die stark alkalisch reagirt. Sie fällt Thonerde und löst dieselbe bei hinreichendem Ueberschusse wieder auf. Aus Quecksilberchlorid fällt sie Oxyd und verhält sich auch zu anderen Metalllösungen im Allgemeinen wie Kali. Beim Sieden zersetzt sie die Base und die Lösung wird dunkelroth. Trocknet man die Lösung im Vacuo ein, so hinterbleibt ein gummiartiger Rückstand, der metallisch grün schimmert und sich in Wasser mit blutrother Farbe löst.

Chlorplatinsaures Aethyl-Picolin, $C_{16}H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$ erscheint in sehr schönen tafelförmigen Krystallen.

Chlorgoldsaures Aethyl-Picolin, $C_{16}H_{11}N$, HCl, AuCl, bildet

---

1) Anderson (1855), a. a. O.

sehr schöne platte Prismen von goldgelber Farbe, löst sich unverändert in heissem Wasser und ist in kaltem nur spärlich löslich.

Gechlorte Derivate des Anilins.

§ 1416. Durch directe Einwirkung des Chlors auf das Anilin erhält man nur dreifach gechlortes Anilin. Das einfach und zweifach gechlorte Anilin bilden sich durch die Einwirkung von Aetzkali auf Chlorisatin eben so, wie gewöhnliches Anilin aus dem gewöhnlichen Isatin sich bildet.

Die gechlorten Aniline sind:

Chloranilin $C_{12}H_6ClN = N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_4Cl \\ H \\ H, \end{matrix}\right.$

Bichloranilin $C_{12}H_5Cl_2N = N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2 \\ H \\ H, \end{matrix}\right.$

Trichloranilin $C_{12}H_4Cl_3N = N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_2Cl_3 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Die basischen Eigenschaften der gechlorten Aniline treten um so mehr zurück, je mehr sie Chlor enthalten. Das Trichloranilin besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

§ 1417. Chloranilin[1]), $C_{12}H_6ClN$. Destillirt man ein Gemenge von einer Lösung von Chlorisatin in Kalilauge mit Kalistückchen, so geht ein Oel über, das in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Dies ist das Chloranilin. Verfährt man sorgfältig, so geht kein Ammoniak über. Die letzten Antheile entwickeln jedoch Ammoniak und es destillirt sodann nur Anilin über, während man zugleich eine feste blaue Substanz erhält. Sobald diese secundäre Zersetzung eintritt, muss man die Destillation unterbrechen.

Man wäscht die Krystalle auf einem Filter mit siedendem Wasser, um alles Ammoniak zu entfernen, und löst sie dann in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten in Gestalt regulärer Octaëder ausscheiden.

Die Chloranilinkrystalle sind oft ziemlich gross: sie verändern sich nicht an der Luft und lösen sich leicht in Aether, Holzgeist,

1) Hofmann (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 1.

fetten und flüchtigen Oelen. Wasser löst sie nur sehr wenig. Ihr Geruch ist weinig und angenehm, dem reinen Anilin ähnlich; ihr Geschmack ist ätzend und scharf. Sie schmelzen bei etwa 60° und erstarren beim Erkalten zu einer strahligen Masse.

Dieses Alkali ist sehr flüchtig. Seine weingeistige Lösung kann nicht ohne Verlust an Base abgedampft werden; eben so geht sie bei der Destillation mit den Wasserdämpfen über. Für sich destillirt, zersetzt sie sich zum Theil, wobei sich eine kleine Menge eines blauen Körpers bildet.

Das Chloranilin ist schwerer als Wasser; seine Lösung verändert Curcuma- und rothes Lakmuspapier nicht, sie grünt aber Georginenpapier.

Es löst sich leicht in den Säuren und bildet mit denselben genau bestimmte Salze. Im festen Zustande mit Salmiak erhitzt, entwickelt sich daraus das Ammoniak.

Bringt man Chloranilinkrystalle in ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali, so färbt sich die Flüssigkeit violett, trübt und bräunt sich; dabei bildet sich Chloranil $C_{12} Cl_4 O_4$ in gelben Blättchen. Lässt man die Reaction unvollendet, so erhält man gechlorte Phenylsäuren.

Brom verwandelt das Chloranilin in Bibromo-Chloranilin.

Siedende Salpetersäure greift das Chloranilin lebhaft an und giebt je nach den Umständen eine harzige Substanz oder goldgelbe, der Pikrinsäure ähnliche Nadeln, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Die Chloranilinkrystalle verharzen sich, wenn man sie mit Chromsäure zusammenbringt; ist die Chromsäure trocken, so kann die Reaction bis zur Entzündung der Substanz gehen.

Leitet man Chloranilin über schwach rothglühenden Kalk, so verwandelt es sich in Anilin. Zugleich bildet sich Ammoniak und der Rückstand enthält Chlorcalcium, so wie reichliche Kohle.

§ 1418. Chloranilinsalze. Alle Chloranilinsalze reagiren sauer.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Chloranilin krystallisirt, findet sich auch fast bei allen seinen Salzen wieder. Die meisten derselben scheiden sich als Krystallbrei aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit den Säuren mischt; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol. Mit Ausnahme des Platin-

und Palladiumsalzes sind sämmtliche Salze farblos; ein Säureüberschuss ertheilt ihnen eine violette Färbung.

Eben so wie Anilin, färbt auch eine Lösung von Chloranilin in den Säuren Tannenholz und Hollundermark intensiv gelb, mit Chlorkalk giebt sie dagegen keine Färbung; sie wird auch durch wässrige Chromsäurelösung weder schwarz, noch grünlich blau gefärbt.

Eisenchlorid wird durch Chloranilin nicht gefärbt, die Flüssigkeit wird aber in Folge theilweiser Reduction grün; beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelviolettes, in Alkohol lösliches Product ab. Lösungen der Eisenoxydulsalze, der schwefelsauren Thonerde und des schwefelsauren Zinkoxydes werden dadurch nicht gefällt. Das Chlor schwächt demnach die basischen Eigenschaften des Systems Anilin.

Schwefelsaures Kupferoxyd wird durch die wässrige Lösung des Chloranilins gleichfalls nicht gefällt; bringt man aber einen Chloranilinkrystall in die siedende Lösung des Kupfersalzes, so entfärbt sie sich nach und nach und scheidet eine bronzefarbene Krystallmasse ab, die sich in siedendem Alkohol löst und aus dieser Flüssigkeit in Blättchen krystallisirt. Wahrscheinlich bestehen sie aus einer Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chloranilin.

Aehnliche Doppelverbindungen werden aus den Lösungen des Chlorquecksilbers, Chlorgoldes und Chlorplatins durch eine wässrige Chloranilinlösung gefällt.

Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden das Chloranilin aus der Lösung seiner Salze in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages; Ammoniak verhält sich ebenso.

Salzsaures Chloranilin, $C_{12} H_6 Cl N, Cl H$ setzt sich beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung von Chloranilin in Salzsäure in grossen Krystallen ab, die bei vorsichtigem Erhitzen, eben so wie der Salmiak, unverändert sublimirt werden können. Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an und sind mit dem salzsauren Bromanilin isomorph ($\infty P_2 : \infty P_2 = 127^0 48'$).

Das chlorplatinsaure Chloranilin bildet gelbe Blättchen; am Lichte verändert es sich nach und nach.

Das salpetersaure Chloranilin erscheint in schönen grossen Krystallblättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und beim Erwärmen zu einer dunklen Masse schmelzen, die sich in Alkohol mit schön violetter Farbe auflöst.

Das neutrale schwefelsaure Chloranilin, $2C_{12}H_6ClN, S_2O_6, 2HO$ erscheint als Krystallbrei, wenn man einige Tropfen Schwefelsäure zu einer weingeistigen Lösung von Chloranilin setzt. Aus siedendem Wasser krystallisirt, bildet dieses Salz verworrene violettweisse Blätter. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig.

Das zweifach oxalsaure Chloranilin, $C_{12}H_6ClN, C_4O_6, 2HO + 2Aq$. erhält man durch Auflösen von Chloranilin in einer warmen wässrigen Auflösung von Oxalsäure; das Salz setzt sich beim Erkalten ab und erscheint nach dem Umkrystallisiren in langen, salpeterähnlichen Nadeln. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; seine Lösung färbt sich an der Luft und setzt nach und nach ein rothes Pulver ab.

Das neutrale oxalsaure Salz ist nicht dargestellt worden.

§ 1418a. Bichloranilin[1]), $C_{12}H_5Cl_2N$. Die länglichen Prismen, die man bei der Destillation von Bichlorisatin mit Kali erhält, scheinen Bichloranilin zu sein.

§ 1419. Trichloranilin[2]) oder Chlorindatmit, $C_{12}H_4Cl_3N$. Es bildet sich stets durch directe Einwirkung des Chlors auf Anilin oder Chloranilin.

Destillirt man das rohe Product der Einwirkung des Chlors auf Anilin oder Chloranilin, ein Product, das aus einem Gemenge von Trichloranilin mit Trichlorphenylsäure besteht, mit Kali, so bleibt letztere mit Kali verbunden zurück, während das Trichloranilin mit den Wasserdämpfen übergeht und sich in der Vorlage in langen Nadeln absetzt. Da diese Substanz sehr flüchtig ist, so muss die Vorlage sorgfältig abgekühlt werden. Das Trichloranilin ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Gebromte Derivate des Anilins.

§ 1420. Sie besitzen die nämlichen Eigenschaften wie die gechlorten Derivate und werden auf dieselbe Weise erhalten.

Bromanilin[3]), $C_{12}H_6BrN$. Destillirt man Bromisatin mit

1) Hofmann (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 1.

2) Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 331; XXV. p. 472; Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 35.

3) Hofmann (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 42.

Kalihydrat, so erhält man Bromanilin in farblosen regulären Octaëdern, deren physikalische Aehnlichkeit mit dem Chloranilin eben so gross ist, als die zwischen dem Kochsalz und dem Bromkalium.

Das Bromanilin schmilzt bei 50° zu einem violetten Oele, welches bei 46° von Neuem fest wird. Es besitzt übrigens den Geruch, Geschmack und die anderen Eigenschaften der entsprechenden gechlorten Base.

Sie löst sich in den Säuren und geht mit ihnen constante Verbindungen ein.

Bromanilinsalze. Sie färben eben so wie die Anilin- und Chloranilinsalze Tannenholz gelb. Die wässrige Lösung des Bromanilins nimmt mit Chlorkalklösung zusammengebracht, eine weit schwächere violette Färbung an, als dies bei Anwendung von Anilinsalzen der Fall ist; die Bromanilinsalze nehmen mit Chlorkalk eine bräunliche Färbung an.

Das salzsaure Salz, $C_{12}H_6BrN$, HCl erhält man durch Auflösen von Bromanilin in siedender Salzsäure in Form einer fasrigen, perlmutterglänzenden Masse. Durch freiwillige Verdunstung der wässrigen Lösung erhält man grosse Krystalle, die dem monoklinoëdrischen Systeme angehören[1]). Beobachtete Form OP (P∞). ∞B. ∞P_2; OP vorherrschend, wodurch die Krystalle das Ansehen von Tafeln annehmen; ∞P sehr untergeordnet. Neigung der Flächen [P∞] : [P∞] = 80°27′; ∞P_2 : ∞P_2 = 128°35′; ∞P_2 : OP = 74°6′. Verhältniss der Axen, Orthodiagonale *a* : Klinodiagonale *b* : Hauptaxe *c* = 0,989 : 1 : 0,843. Axenwinkel b und c = 72° 20′.

Das chlorplatinsaure Salz, $C_{12}H_6BrN$, HCl, $PtCl_2$ bildet sich beim Mischen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid; es ähnelt vollkommen der entsprechenden Chloranilinverbindung.

Das neutrale oxalsaure Salz, $2C_{12}H_6BrN$, C_4O_6, 2HO erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn man eine weingeistige Lösung von Bromanilin mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure fällt. Es ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

§ 1421. Bibromanilin[2]), $C_{12}H_5Br_2N$. Destillirt man Bi-

---

1) Müller, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 45.
2) Hofmann (1845), a. a. O.

bromisatin mit Kalihydrat, so geht ein Oel über, das beim Erkalten erstarrt, und aus Bichromanilin besteht. Es krystallisirt aus Alkohol in oft grossen, rhombischen Prismen.

Diese Base ist wenig löslich in siedendem Wasser. Sie schmilzt zwischen 50 und 90° zu einem dunklen Oele, das nach dem Erkalten lange Zeit flüssig bleibt und durch Schütteln sogleich erstarrt. Die Lösung des Bibromanilins in Säuren färbt Tannenholz gelb.

Die basischen Eigenschaften des Bibromanilins sind noch weniger hervortretend als die des Bromanilins; das Bibromanilin löst sich übrigens in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Alkalien gefällt.

Die Bibromanilinsalze sind krystallisirbar, jedoch sehr unbeständig. Eine siedende Lösung von Bibromanilin in Salzsäure setzt beim Erkalten palmenzweigähnliche Krystalle des *salzsauren Salzes*, $C_{12} H_5 Br_2 N, H Cl$ ab.

Diese Verbindung zersetzt sich aber schon beim Auflösen in warmem Wasser, wobei das Bibromanilin auf der Oberfläche sich in ölartigen farblosen Tropfen abscheidet. Dieselbe Zersetzung findet auch statt, wenn man die Base in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure auflöst und die Flüssigkeit über Kalk unter einer Glocke stehen lässt; man erhält sodann Krystalle, die fast nur aus reinem Bibromanilin bestehen.

Die Lösung des Bibromanilins in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag des *chlorplatinsauren Salzes.*

§ 1422. Tribromanilin[1]), $C_{12} H_4 Br_3 N$. Setzt man Bromwasser zu der wässrigen Lösung eines Anilin- oder Bromanilinsalzes, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet Krystalle von Tribromanilin ab. Man reinigt sie durch Destilliren und Umkrystallisiren des Productes aus siedendem Alkohol. Es bilden sich glänzende, farblose, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol wenig lösliche, in siedendem Alkohol und in Aether leicht lösliche Nadeln, die durch Kali nicht zersetzt werden. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie erst in der Siedehitze zersetzt. Sie haben keinen basischen Charakter.

---

1) Fritzsche (1842), Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 204; Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 50.

§ 1423. Bibromo-Chloranilin [1]), $C_{12}H_4ClBr_2N$. Benetzt man Chloranilinkrystalle mit Brom, so findet lebhafte Einwirkung statt und das Product nimmt eine violette Färbung an. Man fährt fort, Brom hinzuzusetzen, bis die im Schmelzen erhaltene Substanz nicht mehr angegriffen wird. Man wäscht das Product mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um.

Man erhält so das Bibromo-Chloranilin in farblosen oder röthlichgefärbten Prismen, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie schmelzen in siedendem Wasser zu einem braunen Oel, welches sich mit den Wasserdämpfen leicht verflüchtigt und sich in der Vorlage zu glänzenden Nadeln verdichtet.

Das Bibromo-Chloranilin besitzt nicht die Eigenschaften einer Base. Es löst sich in siedender Salzsäure, der grösste Theil scheidet sich aber beim Erkalten unverändert ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und färbt sich dabei violett; die Lösung wird durch Wasser gefällt.

Durch Salzsäure wird es zersetzt.

Es wird weder von Kali noch von Ammoniak angegriffen.

Es verbindet sich weder mit Platinchlorid, noch Quecksilberchlorid.

Gejodete Derivate des Anilins.

§ 1424. Jodanilin [2]), $C_{12}H_6JN$. Zur Darstellung dieser Base setzt man nach und nach zu wasserfreiem Anilin $1^1/_2$ Gewichtstheil Jod und behandelt das krystallinische Product mit verdünnter Salzsäure. Es bildet sich auf diese Weise wenig lösliches salzsaures Jodanilin, während das salzsaure Anilin aufgelöst bleibt. (Es ist die Anwendung concentrirter Salzsäure zu vermeiden, um letztere Verbindung nicht zu fällen.) Man wäscht das salzsaure Jodanilin wiederholt mit Salzsäure und löst es darauf in siedendem Wasser; aus diesem setzen sich beim Erkalten rubinrothe Krystalle ab, die man durch Thierkohle entfärbt. Das salzsaure Jodanilin bildet sodann schöne perlmutterglänzende, der Benzoesäure ähnliche Tafeln. Ammoniak scheidet aus der Lösung dieses Salzes einen vollkommen weissen krystallinischen Niederschlag ab, der aber noch nicht ganz

1) Hofmann (1845), Ann. der Chemie und Pharm. LIII. p. 38.
2) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 64.

rein ist. Man löst ihn in Alkohol, um dadurch eine kleine Menge eines unlöslichen Körpers abzuscheiden und fällt die Lösung mit Wasser. Beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade bilden sich gelbe Oeltröpfchen, die beim Erkalten schnell erstarren.

Das Jodanilin ähnelt in vieler Hinsicht dem Anilin und noch mehr dem Chloranilin oder Bromanilin; man findet denselben weinigen Geruch, denselben scharfen Geschmack, dieselbe Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen. Es ist nur sehr wenig löslich in Wasser; seine Lösungen wirken nicht auf Pflanzenfarben. Es ist schwerer als Wasser.

Es schmilzt bei 60° und bleibt einige Zeit nach dem Schmelzen flüssig; Berührung mit einem Glasstab reicht aber hin, um plötzliches Erstarren zu bewirken. Es ist unzersetzt flüchtig; mit den Wasserdämpfen geht es leicht über.

Es färbt Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb; mit Chlorkalk aber erzeugt es nicht die purpurviolette Reaction, welche das Anilin charakterisirt.

Es ist ziemlich unbeständig; an der Luft überzieht es sich schnell mit einer braunen, glänzenden Schicht und wird endlich ganz schwarz.

Kalium zersetzt es bei gelindem Erwärmen mit grosser Heftigkeit; es bildet sich dabei Jodkalium und Cyankalium. Kali wirkt selbst in der Siedehitze weder in wässriger, noch weingeistiger Lösung ein.

Das Chlor bildet dieselben Producte wie mit dem Anilin; man erhält Tribromanilin und Bromjod.

Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure giebt, eben so wie mit Anilin, Chloranil (fünffach gechlortes Chinon) und Trichlorphenylsäure.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird das Jodanilin heftig angegriffen: es entwickeln sich Joddämpfe und aus der abgekühlten Flüssigkeit setzen sich Krystalle von Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure) ab.

Das Jodanilin geht wieder in Anilin über, wenn man seine wässrige Lösung mit Kaliumamalgam behandelt, oder wenn man metallisches Zink auf eine schwach angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Jodanilin einwirken lässt.

§ 1425. Die Jodanilinsalze krystallisiren mit derselben Leichtigkeit wie die Anilinsalze; sie sind jedoch weniger leicht löslich. Eine wässrige Anilinlösung scheidet aus diesen Salzen Jodanilin ab. Das Jodanilin fällt nur Thonerdesalze; Eisenoxyd- und Zinkoxydsalze werden durch dasselbe nicht gefällt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein gelber Niederschlag.

Das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_6JN, ClH$ ist wenig löslich in kaltem Wasser; seine wässrige Lösung wird durch concentrirte Salzsäure fast vollständig gefällt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in breiten, dünnen Tafeln oder Schuppen, die sich in Alkohol, nicht aber in Aether lösen.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{12}H_6JN, HCl, PtCl_2$ erscheint beim Mischen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid als orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Goldchlorid giebt mit salzsaurem Jodanilin einen scharlachrothen Niederschlag, der sich schnell zersetzt.

Das *bromwasserstoffsaure Salz* ähnelt vollständig dem salzsauren Salze.

Das *jodwasserstoffsaure Salz* bildet eine strahlige Masse, die weit löslicher ist als die vorstehenden Verbindungen; es zersetzt sich sehr leicht.

Das *schwefelsaure Salz*, $2\,C_{12}H_6JN, S_2O_6, 2\,HO$ krystallisirt in glänzenden Blättchen. Die wässrige Lösung dieses Salzes scheint in der Siedehitze zersetzt zu werden; bei dem Versuch, es umzukrystallisiren, bleibt wenigstens stets ein Theil ungelöst zurück.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt aus Wasser in schönen, haarförmigen Nadeln von 3—4 Centimeter Länge. Es ist, besonders in siedendem Wasser, weit leichter löslich, als die vorstehenden Salze. Es ist auch sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Das *oxalsaure Salz*, $2\,C_{12}H_6JN, C_4O_6, 2\,HO$ krystallisirt in schönen, langen, abgeplatteten Nadeln, die sich wenig in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen.

Nitroderivate des Anilins.

§ 1426. Nitranilin[1]) (von Arppe *Paranitranilin* [2]) genannt), $C_{12}H_6(NO_4)N$. Man sättigt die weingeistige Lösung des Binitrobenzols mit Ammoniakgas, leitet durch die blutrothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis nach dem Sättigen damit nur noch sehr wenig Schwefel anschiesst, dampft mit Salzsäure ab, wobei sich noch Schwefel mit unzersetztem Binitrobenzol abscheidet, fällt aus dem Filtrat durch Kali ein braunes, klebendes Harz, befreit dieses durch Waschen mit kaltem Wasser von Kali, löst es in kochendem Wasser, filtrirt die pomeranzengelbe Lösung von etwas ungelöst zurückbleibendem braunen Harze ab und reinigt die beim Erkalten anschiessenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Es krystallisirt in schönen, gelben, stark glänzenden, abgeplatteten, langen, nadelförmigen Krystallen.

Es schmilzt bei 108° (Arppe, bei 110° Muspratt und Hofmann) und siedet bei 285°. Es verfliegt schon bei seinem Schmelzpunkte und bildet ein Sublimat von gelben, glänzenden Blättchen. Mikrometrisch untersucht, erscheinen dieselben als rhombische Tafeln von 51° und 129°, an welchen der eine spitze Winkel entweder gerade abgeschnitten, oder zweiflächig zugespitzt ist, wogegen die beiden stumpfen Winkel bald schief abgestumpft, bald unverändert vorkommen. Oft vereinigen sich diese Individuen mit einem tief einspringenden Winkel, welche Zwillingsbildung auch durch die in zwei Richtungen gehende federähnliche Streifung der Lamellen angedeutet wird.

Auch die aus Lösungsmitteln abgeschiedenen Krystalle zeichnen sich durch denselben Mangel an symmetrischer Bildung aus. Die

---

1) Muspratt und Hofmann (1846), Ann. der Chemie und Pharm. LVII. p. 201; Arppe (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 189; XCIII. p. 357; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 86.

2) Arppe sagt Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 357: „Da der von mir beschriebene Körper, welchen ich *Nitranilin* genannt habe, wesentlich verschieden ist von der unter demselben Namen von Muspratt und Hofmann beschriebenen organischen Basis, so schlage ich für diesen letzteren Körper den Namen *Paranitranilin* vor, da dessen Bildung im Grunde auf der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin beruht, wogegen der von mir dargestellte Körper, als aus einer schon existirenden Anilinverbindung entstehend, mit grösserem Rechte die Benennung *Nitranilin* in Anspruch nehmen möchte.“ W.

aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Blättchen sind nämlich an dem einen Ende gerade abgestumpft, an dem anderen durch zwei Flächen, welche unter 98° gegen einander und 131° gegen die angrenzenden Flächen geneigt sind, zugespitzt.

Aus Alkohol erhält man beim freiwilligen Verdunsten theils kleine, keilförmige, vierseitige Blättchen, an welchen zwei Seiten wieder 98° mit einander machen, theils etwas grössere Krystalle mit einspringendem stumpfen Winkel.

Das Nitranilin ist in Wasser schwer löslich; es braucht nämlich bei 18,5° 600 Th.; in siedendem Wasser löst es sich dagegen viel leichter, eben so in Alkohol und Aether.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fast geruchlos, beim gelinden Erwärmen aber entwickelt es einen aromatischen Geruch, der dem des Anilins nur entfernt nahekommt. Sein Geschmack ist süss und brennend.

Eben so wie das Anilin färbt es Fichtenholz gelb; es färbt auch die Haut ähnlich wie die Pikrinsäure; mit Chlorkalk giebt es dagegen keine violette Färbung.

Es fällt keine Metalllösung; seine alkalischen Eigenschaften sind demnach sehr schwach. Das Anilin verdrängt es aus allen seinen Verbindungen.

Das Nitranilin verbindet sich jedoch direct mit den Säuren zu salzähnlichen Verbindungen. Diese Verbindungen reagiren sauer und werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien unter Abscheidung des Nitranilins in krystallinischer Form zersetzt.

Durch Brom wird es unter Erhitzung angegriffen; es bildet sich dabei ein brauner, harzähnlicher Körper, der, mit Alkohol zusammengebracht, in gelbliche Krystalle übergeht. Dieser Körper ist unlöslich in Alkohol und verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren.

Feuchtes Chlorcyan verwandelt das Nitranilin in Nitrophenyl-Carbamid (§ 119, Bd. I., S. 220).

Das *salzsaure Nitranilin*, $C_{12}H_6(NO_4)N, HCl$ bildet verlängerte, rhombische Tafeln von 120° und 60°, die sich leicht in Salzsäure lösen, von Wasser aber in der Art zersetzt werden, dass die Base zum grössten Theil abgeschieden wird (Arppe, nach Muspratt und Hofmann ist das salzsaure Salz in Wasser leicht löslich).

Das *chlorplatinsaure Nitranilin* enthält $C_{12}H_6(NO_4)N, HCl,$

$PtCl_2$. Eine wässrige Lösung des salzsauren Nitranilins wird durch Platinchlorid nicht gefällt; wendet man aber eine weingeistige Lösung an, so schlägt sich ein gelbes, krystallinisches Salz nieder, welches sich in Wasser und Alkohol so leicht löst, dass es mit Aether gewaschen werden muss (Muspratt und Hofmann).

Das *schwefelsaure Nitranilin* bildet glänzende, mikroskopische, aus rhombischen Tafeln bestehende Krystalle, die einen geringen Geschmack besitzen und mit Wasser eine vollkommen farblose Auflösung geben.

Das *salpetersaure Nitranilin* ist ein in der Säure schwer lösliches, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver (Arppe; nach Muspratt und Hofmann wird das Nitranilin von der Salpetersäure heftig zersetzt und es bildet sich eine Säure, wahrscheinlich Pikrinsäure).

Das *zweifach oxalsaure Nitranilin*, $C_{12}H_6(NO_4)N$, C_4O_6, $2HO + Aq.$ bildet gelbliche Krystalle; man erhält sie, indem man eine weingeistige Lösung von Nitranilin mit einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure versetzt.

Das *weinsaure Nitranilin* bildet gelbliche, rechtwinklige Tafeln.

§ 1426a. Beta-Nitranilin (nach Arppe Nitranilin). Diese mit dem Nitranilin isomere basische Verbindung erhält man nach Arppe [1]), wenn Nitrophenyl-Pyrotartrimid [2]) längere Zeit mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung gekocht wird, wobei beim Erkalten das β Nitranilin in gelben Blättern sich absetzt. Die Umwandelung wird sehr beschleunigt, wenn man der Flüssigkeit etwas Aetznatron zusetzt. Das erhaltene Präparat wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Es schiesst beim langsamen Erkalten einer gesättigten wässrigen Lösung in langen Nadeln an; wird die Abkühlung beschleunigt, so erhält man sehr kleine tafel- oder nadelförmige Krystalle von 69° und 111°, an welchen der kleinere Winkel immer so abgestumpft ist, dass eine sechsseitige Tafel von 111° und 138° entsteht. Aus Alkohol scheiden sich dagegen neben diesen sechsseitigen auch die rhombischen Tafeln unverändert ab; aus Aether erhält man theils

1) Arppe (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 149; XCIII. p. 360; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 86.

2) Ueber die Anilidverbindungen der Brenzweinsäure siehe die *Supplemente*.

Tafeln, theils haarfeine Nadeln. Bei der Sublimation werden theils Nadeln, theils unregelmässige Blättchen gewonnen.

Der Schmelzpunkt des β Nitranilins liegt bei 141°; es verflüchtigt sich ungefähr bei derselben Temperatur und sublimirt sehr schön beim vorsichtigen Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern.

Es wird ohne Schwierigkeit von Alkohol und Aether aufgenommen, erfordert aber 45 Th. siedendes und 1250 Th. Wasser von 18,5°, um vollständig aufgelöst zu werden. Obgleich in Wasser wenig löslich, färbt es dasselbe doch gelb.

Das β Nitranilin ist eine schwache Base, die krystallisirbare Salze bildet, welche durch Wasser zersetzt werden. Diese Salze sind im festen Zustande farblos, in Lösung gelb.

Das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_6(NO_4)N, ClH$. β Nitranilin giebt mit siedender Salzsäure eine gelbe, oder falls die Säure in grossem Ueberschusse vorhanden ist, eine farblose Auflösung, aus welcher beim Erkalten ziemlich grosse, farblose, tafelförmige Krystalle anschiessen. Das Salz wird leicht zersetzt, sowohl beim Erwärmen, wobei es etwas Säure verliert und gelb wird, als auch durch Wasser, wodurch die Basis fast vollständig ausgefällt wird.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{12}H_6(NO_4)N, HCl, PtCl_2$ und $C_{12}H_6(NO_4)N, HCl, 2PtCl_2$. Das salzsaure Salz geht mit dem Platinchlorid zwei Verbindungen ein.

Die *erste* wird erhalten, indem man concentrirte Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem β Nitranilin mit einander mischt, den gebildeten gelben Niederschlag auf einen Glastrichter sammelt, die Mutterlauge abtropfen lässt und ihn erst mit einer Auflösung von β Nitranilin in Alkohol und zuletzt mit Aether wäscht.

Sie krystallisirt aus Alkohol in haarfeinen, sternförmig gruppirten Nadeln, die sich ohne Zersetzung bedeutend über 100° erhitzen lassen; stärker erhitzt, brennen sie mit schwacher Detonation ab.

Versucht man die Verbindung mit einer Mischung von Alkohol und Aether auszuwaschen, so wird sie zersetzt und es bleibt die schwerlöslichere *zweite* Verbindung zurück. Dieses Salz wird von den Alkalien theilweise mit rother Farbe aufgelöst; ein anderer Theil bleibt als ziegelrothes Pulver zurück.

Dieses Pulver löst sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe auf.

Das *schwefelsaure Salz*, $C_{12}H_6(NO_4)N, S_2O_6, 2HO$. Aus

einer Auflösung von β Nitranilin in verdünnter Schwefelsäure schiessen nach gelindem Abdampfen grosse, glänzende Blätter an; kleine Krystalle zeigen unter dem Mikroskope quadratische Tafeln. Das Salz schmeckt stark sauer, wird vom Wasser zersetzt, bleibt aber an der Luft unverändert.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt in glänzenden, einige Linien langen, rechtwinklig abgeschnittenen Tafeln und wird vom Wasser zersetzt.

Das *oxalsaure Salz* krystallisirt in feinen Nadeln und Blättern; es ist ein saures, in Wasser schwer lösliches Salz; die Lösung ist gelb.

Das *weinsaure Salz* bildet eine gelbe Lösung, aus der sich gelbe Nadeln absetzen; es wird von Kali nicht gefällt, sondern mit rother Farbe aufgelöst.

§ 1427. Dinitranilin[1]), Dinitrophenylamin, $C_{12}H_5(NO_4)_2N$. Man erhält es durch Behandeln des Dinitrophenyl-Citraconimids (Citracondinitranil, § 678, Bd. II., S. 157) mit einer siedenden und verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron; es entwickelt sich dabei Kohlensäure, während sich dinitrophenyl-citraconaminsaures auflöst und das Imid in ein gelbes, krystallinisches und schweres Pulver von Dinitranilin verwandelt. Man reinigt dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Das Dinitranilin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung aus einem Gemisch von Alkohol und Aether, in ziemlich stark glänzenden, grünlichgelben, an den Seitenflächen das Licht bläulich reflectirenden Tafeln. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem Wasser und warmem Alkohol. Es ist geruchlos.

Es schmilzt bei 185° und verfliegt in gelben Dämpfen, die sich als gelbes Sublimat absetzen; die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelgelben Krystallmasse. Erhitzt man sie schnell in einer Röhre, so schwärzt sie sich und explodirt leicht.

Sie verbindet sich mit den Säuren.

Schwefelammonium verwandelt sie in Nitrazophenylamin (§ 1430).

---

1) Gottlieb (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 17; Pharm. Centralbl. 1853 p. 145; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 554.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des Anilins.

§ 1428. Den beiden Nitroderivaten des Anilins entsprechen zwei eigenthümliche Basen, das Azophenylamin und das Nitrazophenylamin, die sich bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes bilden:

$$\underbrace{C_{12}H_6(NO_4)N}_{\text{Nitranilin.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_8N_2}_{\text{Azophenylamin.}} + 4\,HO + 6\,S;$$

$$\underbrace{C_{12}H_5(NO_4)_2N}_{\text{Dinitranilin.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_7(NO_4)N_2}_{\text{Nitrazophenylamin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

§ 1429. Azophenylamin[1]) oder Semibenzidam, $C_{12}H_8N_2$. Destillirt man eine mit Schwefelammonium gesättigte Lösung von Binitrobenzol[2]), so erhält man einen Rückstand, der viel freien Schwefel, sowie eine harzähnliche, braungelbe, in Wasser unlösliche Substanz enthält. Diese Substanz ist das Azophenylamin; aus der Lösung in siedendem Alkohol oder Aether setzt es sich beim Erkalten bei Abschluss der Luft in gelben Flocken ab, die in siedendem Wasser zu einer bräunlichen, zähen Masse schmelzen und besonders im feuchten Zustande an der Luft schnell grün werden; ihre Lösung wird an der Luft gleichfalls dunkler und setzt ein grünliches Pulver ab.

Das Azophenylamin bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure gelbe, leicht veränderliche, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Salze.

§ 1430. Nitrazophenylamin[3]), $C_{12}H_7(NO_4)N_2 = C_{12}H_7N_3O_4$. Kocht man Dinitranilin ungefähr zwei Stunden lang mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium, so erleidet dasselbe eine vollständige Zersetzung, und es scheidet sich aus der Flüssigkeit der neue Körper in Nadeln aus. Man stellt das salzsaure oder oxalsaure Salz dar, reinigt dieses durch Umkrystallisiren und fällt aus der Lösung dieser Salze die Base mittelst Ammoniak.

---

1) Zinin (1844), Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 34.

2) Das Nitranilin (Paranitranilin von Arppe) ist das erste Product der Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Dinitrobenzol.

3) Gottlieb (1852), a. a. O.

Das Nitrazophenylamin krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung in feinen, langen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, welche in der Flüssigkeit dunkelroth, trocken lichtroth erscheinen und deren breitere Flächen einen goldgelben Schimmer zeigen. Aus gesättigteren Lösungen seiner Salze mit Ammoniak gefällt, erscheint das Nitrazophenylamin als ziegelrothes mattes Pulver; verdünnte Lösungen scheiden unter diesen Umständen rothgelbe glänzende Schüppchen ab. Auch in Wasser und Aether löst es sich ziemlich leicht. Aus ersterem krystallisirt es in deutlichen Nadeln, bei denen man an einigen Flächen auch einen blauen Reflex wahrnimmt. Alle concentrirteren Lösungen sind dunkelroth gefärbt. In höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich, wie es scheint, grösstentheils unverändert, an den Gefässwänden einen feinen wolligen Krystallanflug bildend. Rasches Erhitzen bewirkt schwache Verpuffung, unter Rücklassung einer kohligen Masse.

Die *Nitrazophenylaminsalze* werden durch Wasser und Weingeist zerlegt, wobei die Base ausgeschieden wird; es ist dann noch bei Darstellung der Salze unerlässlich, die Lösung derselben mit einem Ueberschusse von Säure zu versehen, um die erwähnte Zersetzung zu vermeiden.

Das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_7(NO_4)_2N, HCl + 2Aq$. wird durch Behandeln des rohen Nitrazophenylamins mit Salzsäure und Umkrystallisiren erhalten. Dabei bleibt Schwefel und ein dunkelgrauer krystallisirbarer Körper zurück, der dem Salze hartnäckig anhängt und es dunkelbraun färbt. Aus sehr concentrirten heissen, viel Säure haltenden Lösungen scheidet sich das Salz in gelbbraunen Nadeln aus. Verdünntere Lösungen lassen deutlichere, dunkler gefärbte Krystalle beim Erkalten fallen. Am schönsten erscheint jedoch das Salz, wenn es aus verdünnter saurer Flüssigkeit durch langsames Verdunsten erhalten wurde, wo es 4—5 Millimeter lange, schiefe, oft zu grossen Drusen vereinigte Prismen bildet, die bei durchgehendem Lichte hell braungrün sind. Einige Flächen reflectiren ein eigenthümliches Blau. Sie enthalten Krystallwasser, welches bei 100° und im Vacuo fortgeht. Bei längerem Trocknen entweicht auch Salzsäure. Die Krystalle lassen sich auch über Schwefelsäure trocknen.

Das *chlorplatinsaure Salz* lässt sich nicht darstellen, da das Platinchlorid mit salzsaurem Nitrazophenylamin zusammengebracht, sogleich zu Metall reducirt wird.

Das *salpetersaure Salz* enthält $C_{12}H_7(NO_4)N_2, NO_6H$. Man befeuchtet die Krystalle der reinen Base mit Wasser und rührt die Masse mit verdünnter Salpetersäure zusammen. Das Salz schillert gelb, grün, bläulich und scheint wasserfrei zu sein; über Schwefelsäure verändert es sich nicht.

Das *schwefelsaure Salz*, $2\,C_{12}H_7(NO_4)N_2, S_2O_6, 2HO$ wird durch Auflösen der Base in erwärmter Schwefelsäure erhalten; es bildet grosse fettglänzende Schuppen, ist wasserfrei und scheint keinen Alaun zu bilden.

Das *oxalsaure Salz*, $2\,C_{12}H_7(NO_4)N_2, C_4O_6, 2HO$ krystallisirt leicht. Man erhält es in gelben Nadeln oder bei Anwendung verdünnter Lösungen in gelbbraunen Prismen, die in gewisser Richtung das Licht blau reflectiren. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und enthält kein Krystallwasser.

Das *cyanplatinsaure Salz*, $2[C_{12}H_7(NO_4)N_2, CyH, CyPt) + 5$ Aq. wird erhalten, indem man Platincyanmagnesium (Bd. I., S. 413) in Wasser löst, die Lösung zum Sieden erhitzt und sodann salzsaures Nitrazophenylamin hinzusetzt. Letzteres löst sich unter Bildung eines kleinen dunkelgefärbten Rückstandes auf, und aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten allmälig ein Gemenge des neuen Doppelsalzes mit feiner Base aus. Um das Salz rein zu erhalten, muss man der Flüssigkeit etwas verdünnte Salzsäure zusetzen, welche die freie Base in Lösung erhält. Das Doppelsalz stellt lange, breite, lamellenförmige Prismen von lichtbraungelber Farbe und lebhaftem Glanze dar; sie lassen sich nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisiren.

Bei 112° verlieren sie alles Krystallwasser.

§ 1431. Vorstehenden Verbindungen reihen sich noch einige andere, der Klasse der Amide angehörige an, welche Nitrazophenylaminsalze minus die Elemente des Wassers repräsentiren.

Die *Nitrazophenyl-Oxaminsäure* enthält die Elemente des zweifach oxalsauren Nitrazophenylamins minus 2 HO:

$$\underbrace{C_{12}H_7(NO_4)N_2, C_4H_2O_8}_{\text{Zweifach oxalsaures Nitrazophenylamin.}} - 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_7(NO_4)N_2O_6}_{\text{Nitrazophenyl-Oxaminsäure.}}.$$

Die Nitrazophenyl-Oxaminsäure verliert bei 100° 2 HO und verwandelt sich gänzlich in *Nitrazophenyl-Oximid:*

$$\underbrace{C_{12}H_7(NO_4)N_2O_6}_{\text{Nitrazophenyl-Oxaminsäure.}} - 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_5(NO_4)N_2O_4}_{\text{Nitrazophenyl-Oximid.}}$$

Löst man Nitrazophenylamin in überschüssiger Oxalsäure und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade ab, so färbt sich der Rückstand braungrün. Erhält man denselben einige Zeit lang auf 100°, so verwandelt er sich fast vollständig in Nitrazophenyl-Oximid; zugleich bildet sich eine kleine Menge eines secundären Productes von brauner Farbe, welches dem Hauptproduct hartnäckig anhängt, und das nur durch wiederholtes Behandeln der siedenden Lösung mit Thierkohle entfernt werden kann.

Die kleinen körnigen, glänzenden und gelben Krystalle, die man auf diese Weise erhält, bilden die Nitrazophenyl-Oxaminsäure.

Das *Ammoniaksalz* dieser Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{16}H_6Ba(NO_4)N_2O_6 + 3\,Aq.$ entsteht in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages, wenn man Chlorbaryum und nitrazophenyloximinsaures Ammoniak mit einander mischt; der Niederschlag ist hellpomeranzengelb und in siedendem Wasser ein wenig löslich. Er enthält 3 At. Wasser, die sich erst bei 160° vollständig entwickeln.

Wie schon gesagt, verwandelt sich die Nitrazophenyl-Oxaminsäure bei 100° vollständig in Imid, ohne dass dabei das Aussehen der Substanz eine Veränderung erleidet.

§ 1432. Die *Nitrazophenyl-Citraconaminsäure* und das *Nitrazophenyl-Citraconimid* sind den vorstehenden Verbindungen analog zusammengesetzt:

$$\underbrace{C_{12}H_7(NO_4)N_2,\ C_{10}H_6O_8}_{\text{Bicitraconsaures Nitrazophenylamin.}} - 2\,HO = \underbrace{C_{22}H_{11}(NO_4)N_2O_6}_{\text{Nitrazophenyl-Citraconaminsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_7(NO_4)N_2,\ C_{10}H_6O_8}_{\text{Bicitraconsaures Nitrazophenylamin.}} - 4\,HO = \underbrace{C_{22}H_9(NO_4)N_2O_4}_{\text{Nitrazophenyl-Citraconimid.}}$$

Löst man Nitrazophenylamin in überschüssiger Citraconsäure und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade ab, so erhält man ein krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Product, welchem durch Wasser die überschüssige Citraconsäure entzogen wird. Verdünntes

Ammoniak nimmt aus diesem Product eine kleine Menge von Nitrazophenyl-Citraconaminsäure hinweg, welche sich aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure in langen feinen Nadeln abscheidet.

Der Rückstand, in heissem Alkohol gelöst, bildet beim Erkalten feine trockene, schwefelgelbe, nadelförmige Krystalle. Dieser Körper ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether. In höherer Temperatur schmilzt er und zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt rasch, unter Entwickelung saurer Dämpfe und Rücklassung einer kohligen Masse. Die Alkalien zerlegen ihn langsam; Ammoniak löst ihn beim Kochen; aus der Lösung scheiden sich erst auf Zusatz von Säure Krystalle ab, diese Krystalle scheinen wieder das Imid zu sein und lösen sich nicht wieder in kaltem Ammoniak.

Schwefelsaure Derivate des Anilins.

§ 1433. Sulfanilsäure[1]), Phenyl-Sulfaminsäure, $C_{12}H_7N, S_2O_6$. Man kann zu ihrer Darstellung das Gemenge von Oxanilid und Formanilid (§ 158; Bd. I., S. 319) anwenden, sowie man es durch Zersetzen des oxalsauren Anilins in der Wärme erhält. Man rührt dieses Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und erhitzt ihn in einem Ballon bei mässigem Feuer, so lange als noch Aufbrausen stattfindet. Der Rückstand schwärzt sich nicht, wenn man sorgfältig verfährt, und es entwickelt sich ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, giesst man die Flüssigkeit in eine flache Schale und lässt dieselbe an feuchter Luft stehen; so erstarrt sie zu einem Krystallbrei von Sulfanilsäure. Man verdünnt ihn in kaltem Wasser, wäscht die Krystalle und löst sie in siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in einer Gestalt absetzen. Bei dieser Reaction kann man zwei Phasen annehmen: in der ersten Phase verdünnt die Schwefelsäure die Oxalsäure, in der zweiten zersetzt die überschüssige Schwefelsäure die frei gewordene Oxalsäure. 1 At. Oxanilid und 2 At. concentrirte Schwefelsäure sind äquivalent 1 At. Kohlenoxyd (C_2O_2), 1 At. Kohlensäure (C_2O_4) und 2 At. Sulfanilsäure:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid.}} + 2(S_2O_6, HO) = C_2O_2 + C_2O_4 + 2\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure.}}.$$

1) Gerhardt (1845), Journ. de Pharm. (3) X. p. 5; Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 312; Journ. für prakt. Chem. XXXVIII. p. 349.

Nach einem anderen Verfahren löst man Anilin in wenig überschüssiger Schwefelsäure, dampft die Lösung zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand unter fortwährendem Umrühren, so lange als sich noch Anilindämpfe entwickeln. Dieses Verfahren erfordert grosse Aufmerksamkeit und scheint weniger vortheilhaft zu sein als das vorstehende; da nämlich das schwefelsaure Anilin nicht schmilzt, so kann es vorkommen, wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, dass die unteren Schichten verkohlen, ehe die oberen angegriffen werden. Man muss deshalb das Erhitzen fortsetzen, bis das Product in Wasser geworfen durch Chromsäure nicht mehr roth gefärbt wird. Hat man zu stark erhitzt, so ist die Lösung gleichfalls roth und diese Färbung verschwindet durch Kohle nicht. Man krystallisirt das Product aus siedendem Wasser um.

Man erhält die Sulfanilsäure ferner durch Reduction der nitrophenyl-schwefligen Säure (Nitrosulfobenzidinsäure, § 1404b) vermittelst Ammoniumsulfhydrat[1]).

Nach der einen oder der anderen Methode dargestellt, erscheint die Sulfanilsäure in farblosen, stark glänzenden, rhombischen Tafeln von sehr saurem Geschmack. Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger löslich in Alkohol. Sie neutralisirt die Basen vollständig. Bei der Destillation zersetzt sie sich in Kohle, schweflige Säure und ein Oel, welches mit Wasser zusammengebracht, sich in schwefelsaures Anilin verwandelt.

Sie scheidet sich in feinen Nadeln aus, wenn man zu der concentrirten Lösung eines sulfanilsauren Salzes eine Mineralsäure setzt. Ihre wässrige Lösung wird durch Chromsäure rothbraun gefärbt, ohne dass eine Fällung entsteht. Die Anilinsalze werden bekanntlich durch Chromsäure schwarz mit kupferfarbenem Reflex, ähnlich einer Indigküpe gefällt.

Chlorwasser färbt die Sulfanilsäure blass karminroth, welche Färbung bald ins Braunrothe übergeht.

Setzt man Bromwasser zu einer selbst verdünnten Lösung von Sulfanilsäure, so wird sie milchig und giebt nach einiger Zeit einen weissen, käsigen Niederschlag.

---

1) Laurent, Compt. rend. XXXI. p. 538.

Mit Kali-Kalk erhitzt, entwickelt die Sulfanilsäure Anilin und giebt schwefelsaures Salz.

In der Kälte wird die Sulfanilsäure nicht von concentrirter Salpetersäure angegriffen; beim Erhitzen aber entwickelt sich viel Gas, und es bildet sich eine dunkelrothe Flüssigkeit, die in der Ruhe ein Harz absetzt.

§ 1434. Die Sulfanilsäure bildet genau bestimmte Salze. Mit Chromsäure und Bromwasser zeigen sie die nämlichen Reactionen wie die Sulfanilsäure.

Das *Ammoniaksalz* enthält $C_{12} H_6 (N H_4) N S_2 O_6$ bei 100°. Die Sulfanilsäure löst sich leicht in Ammoniak; überlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich schöne rectanguläre, stark glänzende Tafeln ab. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser.

Das *Anilinsalz* ist ein lösliches Salz.

Das *Natronsalz*, $C_{12} H_6 Na N S_2 O_6 + 2 Aq.$ wird durch Sättigen der mit kohlensaurem Natron neutralisirten wässrigen Säure erhalten. Es scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in grossen achtseitigen Tafeln ab. Um es von anhängendem kohlensauren Natron zu befreien, krystallisirt man es aus siedendem Alkohol um. Es enthält 2 At. = 14,5 Proc. Krystallwasser. Es ist unlöslich in Aether, löslich aber in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten daraus in vollkommen weissen, prismatischen Nadeln ab. Die weingeistige Lösung wird durch Aether in Flocken gefällt.

Das *Barytsalz*, aus kohlensaurem Baryt und Sulfanilsäure erhalten, krystallisirt in rectangulären Säulen, die sich ziemlich in Wasser lösen.

Das *Kupfersalz*, $C_{12} H_6 Cu N S_2 O_6 + 4 Aq.$ ist krystallisirbar. Die Sulfanilsäure wirkt nur sehr langsam auf Kupferoxyd ein, löst dagegen Kupferoxydhydrat sehr leicht auf; die concentrirte Lösung ist grün und setzt beim Erkalten schwarzgrüne, stark glänzende, kurze harte Säulen ab. Die Lösung dieses Salzes ist in Betracht der dunklen Farbe der Krystalle nicht sehr dunkel. Die Krystalle verlieren bei 100° ihr Krystallwasser nicht.

Das *Silbersalz*, eben so wie das Barytsalz dargestellt, erscheint in glänzenden Blättchen; ein Theil des Salzes jedoch scheint reducirt zu werden.

Cyanderivate des Anilins.

§ 1435. Das Cyan verbindet sich direct mit dem Anilin zu einer eigenthümlichen Base, dem Cyananilin (§ 1436), welches die Elemente enthält von 2 At. Anilin und 2 At. Cyan.

Gasförmiges Chlorcyan bildet mit dem Anilin das Cyananilid oder Phenyl-Cyanamid (§ 1437a) und Salzsäure.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorcyan.}} + \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H.\end{matrix}\right.}_{\text{Anilin.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorwasserstoff.}} + \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\Cy\\H.\end{matrix}\right.}_{\text{Cyananilid.}}$$

Das Anilin und das Cyananilid können sich mit einander verbinden und eine neue Base, das Melanilin (§ 1438) bilden:

$$\left.\begin{matrix}\underbrace{N(C_{12}H_5)HH}_{\text{Anilin.}}\\ \underbrace{N(C_{12}H_5)CyH}_{\text{Cyananilid.}}\end{matrix}\right\} = C_{26}H_{13}N_3.$$

Das Chlor, das Brom und die Salpetersäure geben mit dem Melanilin Substitutionsproducte, aus welchen sich beim Erwärmen Chloranilin, Bromanilin und Nitranilin entwickeln.

Festes Chlorcyan bildet mit dem Anilin Salzsäure und Chlorocyanilid (§ 268):

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Cy, & Cy, & Cy\\Cl & Cl & Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Festes Chlorcyan.}} + \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H.\end{matrix}\right.}_{\text{Anilin.}}$$

$$= \underbrace{\begin{matrix}H, & H\\Cl & Cl\end{matrix}}_{\text{Salzsäure.}} + \underbrace{\begin{matrix}Cy\\Cl,\end{matrix}\ 2N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\Cy\\H.\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorocyanilid.}}$$

§ 1436. Cyananilin[1]), $C_{28}H_{14}N_4 = 2C_{12}H_7N, Cy_2$. Leitet man einen Strom Cyangas in Anilin, so wird das Gas unter Wärmeentwickelung absorbirt und die Flüssigkeit fängt an, sich zu färben; endlich wird diese Färbung so stark, dass sie die Flüssigkeit undurchsichtig macht. Schon nach den ersten Cyangasblasen wird der Geruch nach Blausäure wahrnehmbar, in dem Masse aber, als die Flüssigkeit sich mit Cyan sättigt, wird dieser Geruch durch den des Cyans ersetzt. Verschliesst man sodann das Gefäss, so findet man nach 12 Stunden den Cyangeruch von Neuem verschwunden; die Flüssigkeit riecht wieder nach Blausäure und enthält einen krystallinischen Absatz. Es wird mit kaltem Alkohol gewaschen, sodann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Cyananilin bildet dann farblose, geruch- und geschmacklose, dünne Krystallblätter, welche den Glanz des metallischen Silbers besitzen. Die geringe Löslichkeit derselben in Alkohol verhindert die Bildung grösserer regelmässiger Krystalle; es ist auch wenig löslich in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und flüchtigen Oelen. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Es schmilzt zwischen 210 und 220° zu einem gelben Oele, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Erhitzt man es einige Grade über seinen Schmelzpunkt, so erfolgt eine vollkommene Zersetzung, die Masse bräunt sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen, welche mechanisch einige feine Krystalle von Cyananilin mit überreissen. Eben so wenig als für sich, lässt sich die Base in einem Strome Wasserdampf verflüchtigen.

Die Lösungen des Cyananilins sind vollkommen neutral. Fichtenholz nimmt keine gelbe Farbe in den sauren Lösungen dieser Base an; Chlorkalk und verdünnte Chromsäurelösung sind gleichfalls ohne alle Einwirkung.

Das Cyananilin zersetzt sich sehr leicht. Löst man es in verdünnter Salzsäure und concentrirt die Lösung durch Abdampfen, so setzen sich Krystalle ab eines Gemenges von Salmiak, salzsaurem Anilin, Oxanilid (Diphenyl-Oxamid) und Oxanilamid (Phenyl-Oxamid). Die Bildung dieser Substanzen ist begreiflich, wenn man in Erwägung

---

1) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 129; LXXIII. p. 180.

zieht, dass das Cyananilin die Elemente des Anilins plus Cyan enthält, dass ferner das Cyan als neutrales, oxalsaures Ammoniak minus Wasser zu betrachten ist. Man hat in der That:

$$C_{28}H_{14}N_4 + 4\,HO - 2\,NH_3 = \text{Oxanilid},$$
$$C_{28}H_{14}N_4 + 4\,HO - 2\,C_{12}H_7N = \text{Oxamid},$$
$$C_{28}H_{14}N_4 + 4\,HO - \left.\begin{matrix} NH \\ C_{12}H_7N \end{matrix}\right\} = \text{Oxanilamid}.$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Cyananilin eben so wie die Salzsäure. Das Cyananilin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung entwickelt beim schwachen Erwärmen gleiche Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, bei stärkerem Erhitzen vermindert sich die Menge des Kohlenoxydes und es entwickelt sich schweflige Säure. Nach dem erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, aus Sulfanilsäure und schwefelsaurem Ammoniak bestehend.

Brom greift das Cyananilin lebhaft an; zuerst bildet sich wahrscheinlich Tribromcyananilin, aber die sich zugleich bildende Bromwasserstoffsäure zersetzt den grössten Theil des Cyananilins. Geht die Reaction bei Gegenwart von Alkohol vor sich, so scheiden sich Krystalle von Tribromanilin aus.

Man kann das Cyananilin mit wässriger oder weingeistiger Kalilösung stundenlang kochen, ohne dass es die mindeste Veränderung erleidet. Beim Schmelzen mit festem Kali entwickelt es aber Anilin und Ammoniak. Da diese Umwandelung erst bei einer Temperatur vor sich geht, bei welcher die Oxalsäure zerstört wird, so findet man in dem Rückstande kein oxalsaures Salz, sondern nur kohlensaures: ferner entwickelt sich ausser dem Ammoniak und Anilin auch noch Wasserstoffgas.

§ 1437. Die Darstellung der Cyananilinsalze ist in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Base mit einigen Schwierigkeiten verknüpft; die schwer löslichen Salze lassen sich leichter darstellen.

Das zweifach salzsaure Cyananilin, $C_{28}H_{14}N_4$, $2\,HCl$ ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure; es löst sich aber leicht in verdünnter, allein aus dieser Lösung kann das salzsaure Salz durch Abdampfen nicht gewonnen werden. Um es darzustellen, löst man Cyananilin in verdünnter, siedender Salzsäure und setzt zu der filtrirten Lösung ein gleiches Volumen Salzsäure; es setzt sich sodann nach wenigen Augenblicken eine reichliche Menge farbloser Krystalle

ab. Dieses zweifach salzsaure Salz lässt sich in trockner Gestalt unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt es sich dagegen sehr leicht [1]).

Das zweifach chlorplatinsaure Cyananilin enthält $C_{28}H_{14}N_4$, 2 (HCl, $PtCl_2$). Eine verdünnte Lösung von zweifach salzsaurem Cyananilin wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Mischt man aber eine ziemlich concentrirte und siedend gesättigte Lösung von Cyananilin in Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid, so erhält man beim Erkalten eine schöne Krystallisation orangegelber Nadeln des Platindoppelsalzes. Sie sind löslich in Wasser und Alkohol, lassen sich aber nicht aus diesen Flüssigkeiten umkrystallisiren; denn das Salz zersetzt sich sehr leicht und man erhält sodann Gemenge von chlorplatinsaurem Anilin und chlorplatinsaurem Ammoniak.

Das zweifach chlorgoldsaure Cyananilin, $C_{28}H_{14}N_4$, 2 (HCl, $AuCl_3$) ist ein orangegelber Niederschlag, der sich auf Zusatz von Goldchlorid zu einer weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes bildet.

Das zweifach bromwasserstoffsaure Cyananilin wird wie das zweifach salzsaure Salz erhalten und krystallisirt auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure noch leichter als jenes.

Das zweifach jodwasserstoffsaure Cyananilin, $C_{28}H_{14}N_4$, 2 NO_6H. Das Cyananilin löst sich leicht in verdünnter und siedender Salpetersäure; beim Erkalten scheidet sich das salpetersaure Salz in langen, weissen Nadeln ab, die man aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger löslich in Alkohol und Aether.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es ein krystallisirbares Salz.

Das zweifach schwefelsaure und zweifach oxalsaure Salz sind sehr leicht löslich und ihre Lösung wird durch Abdampfen zersetzt.

§ 1437 a. Cyananilid [2]), Phenyl-Cyanamid, $C_{14}H_6N_2 = N(C_{12}H_5)CyH$. Leitet man trocknes Chlorcyangas in eine wasser-

---

1) Hofmann hält die Cyananilinsalze für neutrale Salze und betrachtet folglich als Aequivalent des Cyananilins die Hälfte des von uns angenommenen.

2) Cahours und Cloëz (1854), Compt. rend. XXXVIII. p. 355; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 44; Pharm. Centralbl. 1854 p. 213.

freie ätherische Lösung von Anilin und kühlt das Gefäss durch gestossenes Eis ab, so bildet sich bald ein krystallinischer Niederschlag, der sich allmälig vermehrt und aus reinem salzsauren Anilin besteht. Wird die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade destillirt, so entweicht der Aether vollkommen und es bleibt eine zähe, beim Erkalten fest werdende Masse zurück. Dies ist das Phenyl-Cyanamid oder Cyananilid.

Diese Substanz ist röthlich gefärbt und besitzt das Aussehen des Colophoniums, dem sie bezüglich der Zerreiblichkeit, dem muschligen Bruche und der Durchsichtigkeit gleicht. In der Wärme wird sie unter Bildung verschiedener Producte vollständig zersetzt.

Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Setzt man zu der ätherischen oder alkoholischen Lösung Wasser, so bildet sich sogleich eine zähe Masse, die nach und nach in ein krystallinisches Product übergeht.

Erhitzt man ein Gemenge von salzsaurem Anilin und Phenyl-Cyanamid, nach gleichen Aequivalenten, in Alkohol gelöst, einige Zeit lang im Wasserbade, so erhält man ein krystallisirtes Product (salzsaures Melanilin), aus welchem Ammoniak Melanilin abscheidet:

$$\left.\begin{array}{c}\underbrace{N(C_{12}H_5)HH}_{\text{Anilin.}}\\ \underbrace{N(C_{12}H_5)CyH}_{\text{Cyananilid.}}\end{array}\right\} = \underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin.}}$$

§ 1438. Melanilin[1]), $C_{26}H_{13}N_3 = N(C_{12}H_5)H_2, N(C_{12}H_5)CyH$. Diese Base ist ein Product der Vereinigung von Cyananilid und Anilin. Man kann es direct erhalten durch die Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin.

Man leitet Chlorcyangas (aus Quecksilbercyanid und Chlor dargestellt und mit Chlorcalcium getrocknet) in wasserfreies Anilin. Die Reaction giebt sich sogleich durch beträchtliche Temperaturerhöhung zu erkennen, das Gas wird begierig absorbirt, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Farbe an und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse. Das Product wird von Zeit zu Zeit erhitzt, um es im flüssigen Zustande zu erhalten. Lässt man, wenn kein Gas mehr absorbirt wird, erkalten, so ist jede Spur von krystal-

1) Hofmann (1849), Ann. der Chemie und Pharm. LXVII. p. 129; LXXIV. p. 8 und 17.

linischer Structur verschwunden. Das harzähnliche, bräunliche Product ist das Melanilin. Man löst es in Wasser und setzt Kali hinzu. Dadurch wird die Base als blendend weisse, zähe Substanz gefällt, welche nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Man wäscht das rohe Melanilin mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol um. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Base in weissen Platten von vollkommener Reinheit. Bei Anwendung von Bromcyan erhält man gleichfalls Melanilin, Jodcyan giebt aber nur Jodanilin.

Die Melanilinkrystalle nehmen an der Luft leicht einen Stich ins Röthliche an. Sie sind geruchlos; ihre weingeistige Lösung besitzt einen bitteren, lange Zeit haftenden Geschmack. Sie schmelzen zwischen 120 und 130° zu einem Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 140 und 150° destillirt farbloses Anilin über, während eine durchsichtige, schwarz braungefärbte amorphe Masse in der Retorte zurückbleibt.

Dieser Rückstand scheint $C_{54}H_{25}N_7$ zu enthalten, d. h. 3 At. Melanilin minus 2 At. Anilin:

$$\underbrace{3\,C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin.}} = \underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + C_{54}H_{25}N_7.$$

Das Melanilin ist wenig löslich in kaltem Wasser, in siedendem löst sich eine etwas grössere Menge, welche beim Erkalten in kleinen Blättchen herauskrystallisirt. Aether, Alkohol, Holzgeist, Aceton, Schwefelwasserstoff, fette und flüchtige Oele lösen es leicht.

Es reagirt kaum auf Pflanzenfarben. Die Lösungen seiner Salze färben Fichtenholz nicht; sie erleiden durch Chromsäure nicht die eigenthümliche Färbung, welche die Anilinsalze charakterisirt. Auch Chlorkalk erzeugt keine violette Färbung.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Melanilin je nach der Dauer der Reaction entweder in eine Base, das Nitromelanilin, oder in eine eigenthümliche Säure, welche mit den Alkalien scharlachrothe Salze bildet.

Es fällt weder Eisenoxydul- noch Eisenoxydsalze; schwefelsaures Zinkoxyd wird davon etwas getrübt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid entstehen aus Doppelsalzen bestehende flockige Niederschläge. Es fällt ferner Platin- und Goldchlorid.

§ 1439. Das Melanilin löst sich leicht in den Säuren und bildet mit den meisten krystallisirbare Salze; die neutralen Salze sind ohne Wirkung auf Reagenspapiere. Ihre Lösungen sind sehr bitter und werden durch Ammoniak, besser noch durch Kali und Natron gefällt; die kohlensauren Salze fällen sie gleichfalls unter Kohlensäureentwickelung.

Das Melanilin steht hinsichtlich seiner basischen Eigenschaften dem Anilin sehr nahe, seine Lösung vermag kein Anilinsalz zu zerlegen, eben so wenig werden die Melanilinsalze von Anilin zersetzt.

Das *salzsaure Salz* ist das löslichste der Melanilinsalze. Die Lösung des Melanilins in Salzsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten nicht. Ueber Schwefelsäure oder im Wasserbade trocknet sie zu einem schwach gefärbten, durchsichtigen Gummi ein, welches nur sehr allmälig krystallisirt.

Das *chlorplatinsaure Salz* enthält $C_{26}H_{13}N_3$, HCl, $PtCl_2$. Platinchlorid bewirkt in der Lösung des salzsauren Melanilin einen hellgelben, etwas krystallinischen Niederschlag; das Filtrat liefert nach einiger Zeit orangegelbe, verworrene Krystalle. Niederschlag und Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung. Das chlorplatinsaure Salz löst sich in kleiner Menge in siedendem Wasser; es ist weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *chlorgoldsaure Melanilin* enthält $C_{26}H_{13}N_3$, HCl, $AuCl_3$. Mischt man Goldchlorid mit einer mittel concentrirten Lösung von salzsaurem Melanilin, so wird die Flüssigkeit dunkel, trübt sich nach und nach und scheidet schöne, goldgelbe Nadeln ab. Ist die Lösung des Melanilinsalzes sehr concentrirt, so fällt das Golddoppelsalz sogleich zu Boden. Es ist schwer löslich in Wasser.

Das *chlorquecksilbersaure Salz*. Quecksilberchlorid erzeugt in Melanilinlösungen einen weissen Niederschlag, der sich schnell in einigen Tropfen Salzsäure auflöst. Aus der Lösung setzen sich beim freiwilligen Verdunsten Nadeln ab.

Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_{26}H_{13}N_3$, HBr ist ein sehr lösliches, jedoch nicht so leicht lösliches Salz als das salzsaure Salz. Es krystallisirt leicht in sternförmig gruppirten Nadeln; es ist weniger löslich in Bromwasserstoffsäure als in Wasser.

Das *jodwasserstoffsaure Salz* enthält $C_{26}H_{13}N_3$, HJ. Eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure verwandelt das Melanilin in ein gelbes Oel, das sich am Boden ansammelt und nach einiger

Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Siedendes Wasser löst diese Krystalle auf, Alkohol gleichfalls. An der Luft zersetzen sie sich schnell unter Freiwerden von Jod.

Das *fluorwasserstoffsaure Salz* wird durch Auflösen von Melanilin in verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten. Es bildet deutliche, etwas röthliche Krystalle. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol.

Das *schwefelsaure Salz*, $2\,C_{26}H_{13}N_3,\ S_2O_6,\ 2\,HO$ krystallisirt in rhombischen, sternförmig gruppirten Blättchen; die Krystalle sind wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls löslich.

Die *phosphorsauren Verbindungen des Melanilins* sind leicht löslich und krystallisiren nur langsam.

Das *salpetersaure Salz*, $C_{26}H_{13}N_3,\ NO_6H$ krystallisirt am leichtesten unter allen Melanilinsalzen. Beim Erkalten einer siedenden Lösung scheidet es sich so vollständig in Nadeln ab, dass die Mutterlauge durch Ammoniak nicht mehr, durch Kali kaum noch getrübt wird. Diese geringe Löslichkeit gestattet, die Salpetersäure als Reagens auf Melanilin anzuwenden. Siedender Alkohol löst es auch, Aether kaum. Es verändert sich an der Luft nicht, es nimmt aber mit der Zeit eine rothe Färbung an.

Eine weingeistige Melanilinlösung giebt mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen weissen Niederschlag, der sich an den Wänden des Gefässes schnell in Form einer harzartigen Masse anlegt. Man erhält dieselbe Verbindung in harten, abgerundeten Krystalldrusen, wenn man alkoholische Lösungen von Melanilin und salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Die Flüssigkeit bleibt einige Stunden klar und setzt alsdann die Verbindung langsam ab.

Das *saure oxalsaure Salz*, $C_{26}H_{13}N_3,\ C_4O_6,\ 2\,HO$ erhält man durch Uebersättigen des Melanilins mit Oxalsäure; es gleicht im Aeusseren vollkommen dem schwefelsauren Salze. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich darin aber in der Siedehitze; in Aether sind sie fast unlöslich.

§ 1440. Chloromelanilin [1]) $C_{26}H_{11}Cl_2N_3 = C_{12}H_6ClN,\ C_{12}H_5Cl,\ CyH$. Zur Darstellung dieses Körpers benutzt man am zweckmässigsten eine Auflösung von salzsaurem Melanilin, die man

1) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 146.

nach und nach mit kleinen Portionen Chlorwasser vermischt, bis zuletzt ein Zeitpunkt eintritt, wo die durch Vermischen mit Chlorwasser jedes Mal sich trübende Flüssigkeit nach dem Umschütteln nicht wieder klar, der ausgeschiedene harzähnliche Körper nicht wieder gelöst wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Abdampfen und Abkühlen sternförmig vereinigte weisse Krystallnadeln des salzsauren Salzes ab. Aus der wässrigen Lösung schlägt Ammoniak die Base in blendend weissen Flocken nieder, welche aus Alkohol in Krystallblättchen anschiessen.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{26}H_{11}Cl_2N_3$, HCl, $PtCl_2$ ist ein schön orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Bromomelanilin, $C_{26}H_{11}Br_2N_3 = C_{12}H_6BrN$, $C_{12}H_5Br$ CyN. Die Einwirkung des Broms auf das Melanilin ist ähnlich der des Chlors. Das Bromomelanilin krystallisirt aus siedendem Alkohol in schönen, weissen Schuppen, die beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die Lösungen besitzen einen sehr bitteren Geschmack. Beim Erhitzen der Verbindung bis über ihren Schmelzpunkt entwickelt sich Bromanilin.

Das *salzsaure Salz*, $C_{26}H_{11}Br_2N_3$, HCl krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

Mischt man eine siedende Lösung dieses Salzes mit concentrirter Platinchloridlösung, so erhält man beim Erkalten goldgelbe Blättchen des *chlorplatinsauren Salzes*, $C_{26}H_{11}Br_2N_3$, HCl, $PtCl_2$.

Jodomelanilin[1]), $C_{26}H_{11}J_2N_3 = C_{12}H_6JN$, $C_{12}H_5JCyN$. Es gelingt nicht, das Jodomelanilin durch Behandeln des Melanilin mit Jod darzustellen, man erhält es dagegen leicht durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Jodanilin mit Chlorcyangas.

Es bildet sich auf diese Weise ein krystallinischer Niederschlag des *salzsauren* Salzes der Base. Dieses Salz gleicht vollständig dem salzsauren Chloromelanilin und Bromomelanilin; es ist wenig löslich in Wasser und setzt sich aus der siedenden Flüssigkeit als Oel ab, welches sich, jedoch nur langsam, in schöne, weisse Krystallsterne verwandelt. Ammoniak, oder besser Kali, fällt aus der Lösung dieses Salzes einen weissen Niederschlag von Jodomelanilin, der aus Alkohol krystallisirt.

Das *chlorplatinsaure Salz* enthält $C_{26}H_{11}J_2N_3$, HCl, $PtCl_2$.

---

1) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 152.

Nitromelanilin [1]), $C_{26}H_{11}(NO_4)_2N_3 = C_{12}H_6(NO_4)N, C_{12}H_5(NO_4)CyN$. Es entsteht durch Einwirkung von Chlorcyangas auf Nitranilin. Es bildet hellgelbe, krystallinische Blättchen, die sich wenig in Alkohol, noch weniger in Aether lösen. Es lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. In der Wärme verhält es sich wie die anderen Melaniline und entwickelt einen gelben Dampf von Nitranilin.

Das *salzsaure* und *chlorplatinsaure Salz* sind den entsprechenden Chloromelanilin- und Bromomelanilinsalzen analog zusammengesetzt.

Das *salpetersaure Salz* ist wenig löslich; das *schwefelsaure* und *oxalsaure Salz* sind löslicher.

§ 1441. Cyanomelanilin [2]), $C_{30}H_{13}N_5 = C_{26}H_{13}N_3, Cy_2$. Eine kalt gesättigte Auflösung von Melanilin in Weingeist absorbirt Cyangas in reichlicher Menge. Ueberlässt man die gesättigte Lösung in verkorkter Flasche sich selbst, so erscheinen bald gelbliche, seidenglänzende Krystalle, und nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer weichen Krystallmasse erstarrt. Der Geruch nach Cyan ist verschwunden, dagegen der der Blausäure bemerkbar. Man wäscht das Product in Alkohol und krystallisirt es darin um.

Das Cyanomelanilin bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen und in der Wärme Anilin und Cyanammonium abgeben, während ein harziger Rückstand bleibt, der bei höherer Temperatur verkohlt.

Es löst sich leicht in der Kälte in verdünnten Säuren; durch Kali und Ammoniak wird es aus dieser Flüssigkeit unverändert wieder abgeschieden. Es zersetzt sich jedoch mit der Zeit durch Säuren, so dass es daher schwer ist, vollkommen reine Cyanomelanilinsalze darzustellen.

Das Cyanomelanilin verwandelt sich unter dem Einflusse der Säuren noch schneller als das Cyanilin. Löst man die erstere Base in gewöhnlicher Salzsäure, so bildet sich eine kaum gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak die Base unverändert fällt, wenn man das Ammoniak sogleich zusetzt; hat die Lösung aber nur eine bis

1) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 156.

2) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 160; LXXIV. p. 1.

zwei Minuten gestanden, so trübt sie sich plötzlich und scheidet eine gelbliche, verworren krystallisirte Masse ab. Die Mutterlauge enthält Salmiak. Die gelbliche Substanz ist Oxamelanil:

$$\underbrace{C_{30}H_{13}N_5}_{\text{Cyanomelanilin.}} + 4\,HO = \underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Oxamelanil.}} + 2\,NH_3.$$

§ 1442. Oxamelanil, Melanoximid, $C_{30}H_{11}N_3O_4$. Diese Verbindung setzt sich als gelbliche Masse aus der einige Zeit sich selbst überlassenen Lösung des Cyanomelanilins in Salzsäure ab. Es ist kaum löslich in Wasser. Siedender Alkohol löst es nur schwierig und scheidet es in krystallinischen, selbst harzähnlichen Krusten; setzt man Kali oder Ammoniak zu einer weingeistigen Lösung dieses Körpers, so erstarrt die Masse aus Krystallen von Melanilin, während die Mutterlauge Oxalsäure enthält.

Kocht man Oxamelanil mit Salzsäure, so bildet sich auch Oxalsäure und Melanilin; zugleich bilden sich aber auch andere, noch nicht untersuchte Producte.

Das Oxamelanil verhält sich als schwache Säure; seine weingeistige Lösung giebt, besonders nachdem sie mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt worden ist, mit Silbersalzen einen gelblichen Niederschlag.

Bei der trocknen Destillation giebt das Oxamelanil Carbanil oder cyansaures Phenyloxyd (§ 219, Bd. I., S. 450).

Das Oxamelanil enthält die Elemente des zweifach oxalsauren Melanilins minus Wasser:

$$\underbrace{C_{26}H_{13}N_3,\ C_4H_2O_8}_{\text{Zweifach oxalsaures Melanilin.}} - 4\,HO = \underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Oxamelanil.}}.$$

Methyl-, Aethyl-.... Derivate des Anilins.

§ 1443. Das Anilin (Phenylamin) kann durch doppelte Zersetzung 1 oder 2 At. Wasserstoff gegen Methyl, Aethyl oder homologe Radikale eintauschen und dadurch neue Basen bilden. Mit Aethyljodür und Anilin z. B. erhält man jodwasserstoffsaures Aethyl-Anilin oder Aethyl-Phenylammoniumjodür:

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\J\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethyljodür.}}$$

$$= N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4\ H_5 \\ H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\}$$

Aethyl-Anilin. Jodwasserstoffsäure.

Lässt man auf das Aethyl-Anilin eine neue Portion Aethyljodür einwirken, so erhält man jodwasserstoffsaures Diäthyl-Anilin, oder Diäthyl-Phenyl-Ammoniumjodür.

Durch die Einwirkung endlich einer dritten Portion Aethyljodür auf Diäthyl-Anilin erhält man Triäthylammoniumjodür, d. h. Ammonium, in welchem die 4 At. Wasserstoff durch ihr Aequivalent an Aethyl oder Phenyl ersetzt worden sind.

Diese Verbindungen sind vollkommen denjenigen ähnlich, die man mit dem Methylamin (§ 829) aus dem Aethylamin erhält.

Wir beschreiben unter dem Namen *Phenylammoniumverbindungen* (§ 1454) die den Teträthylammoniumverbindungen entsprechenden Producte.

§ 1444. Methyl-Anilin[1]), Methyl-Phenylamin, $C_{14}H_9N = N(C_{12}H_5)(C_4H_3)H$. Diese Base bildet sich in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure (Bromwasserstoffsäure) bei der Einwirkung von überschüssigem Aethyljodür (oder Aethylbromür) auf Anilin. Man scheidet es aus dieser Verbindung durch Kali ab.

Das Methyl-Anilin ist ein riechendes, bei 192° siedendes Oel, das unterchlorigsaure Salze violett färbt, obgleich weniger intensiv als das Anilin.

Seine Salze sind weniger leicht löslich als die des Aethyl-Anilins.

Das *chlorplatinsaure Salz* fällt als durchsichtiges Oel, welches schnell zu blassgelben, sehr veränderlichen Krystallen erstarrt.

Das *oxalsaure Salz* krystallisirt sehr leicht, zersetzt sich aber sehr schnell unter Bildung von Anilin.

Bei der Einwirkung von Chlorcyangas auf eine Lösung von Methyl-Anilin in Aether erhält man *Methyl-Cyananilin* (Cahours und Cloëz).

§ 1445. Aethyl-Anilin[2]), Aethyl-Phenylamin, $C_{16}H_{11}N =$

1) Hofmann (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 150.
2) Hofmann, a. a. O.

$N(C_{12}H_5)(C_4H_5)H$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Aethylbromür auf Anilin.

In der Kälte wirkt das Aethylbromür nicht auf das Anilin ein, wenn man aber das Gemenge im Sieden erhält, so erstarrt es beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Die Krystalle sind je nach den Verhältnissen des Gemenges verschieden zusammengesetzt: wendet man das Anilin im grossen Ueberschusse an, so sind sie prismatisch und bestehen aus bromwasserstoffsaurem Anilin. Ist dagegen das Aethylbromür im Ueberschuss genommen worden, so bilden die Krystalle flache vierseitige Tafeln, in der Regel von sehr beträchtlicher Grösse und enthalten bromwasserstoffsaures Aethyl-Anilin.

Das Aethyl-Anilin wird aus dem bromwasserstoffsauren Salze vermittelst concentrirter Kalilauge abgeschieden. Es ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, welches am Lichte und an der Luft sich schnell bräunt. Sein Geruch ist dem des Anilins gleich, sein Siedepunkt ist bis 204° (der des Anilins bei 182°) und sein spec. Gewicht nur 0,954 bei 18° (der des Anilins ist 1,020 bei 16°).

Das Aethyl-Anilin zeigt nicht die charakteristische Reaction mit Chlorkalk, welche dem Anilin angehört. Seine Säurelösung färbt Tannenholz und Hollundermark gelb, obwohl weniger intensiv als das Anilin; trockene Chromsäure entflammt es.

Das Brom giebt mit dem Aethyl-Anilin zwei krystallinische Verbindungen, von denen die eine basisch ist; die andere neutrale entspricht wahrscheinlich dem Tribromanilin.

Leitet man Cyangas in eine weingeistige Lösung von Aethyl-Anilin, so bildet sich nach einiger Zeit ein geringer gelber Niederschlag, welcher augenscheinlich Cyanäthyl-Anilin ist, dem Cyanilin und dem Cyanocumidin entsprechend. Diese neue Base löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird aus der Lösung durch Ammoniak als Pulver gefällt. Sein salzsaures Salz ist eben so wie das salzsaure Cyananilin in Salzsäure unlöslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure erhält man es in feinen Krystallen. Das Cyanäthyl-Anilin bildet auch ein sehr leicht lösliches chlorplatinsaures Salz.

Das Aethyl-Anilin absorbirt Chlorcyangas schnell und unter grosser Wärmeentwickelung; beim Erkalten erstarrt die Substanz zu einer harzähnlichen Masse, aus salzsaurem Salze und einem neutralen Oele bestehend, das sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Die

aus dem salzsauren Salze abgeschiedene Base ist ölartig und neutral.

Schwefelkohlenstoff entwickelt Schwefelwasserstoff, das Gemenge setzt aber keine Krystalle ab.

Kohlenoxychlorür wirkt mit Heftigkeit auf das Aethyl-Anilin ein: es bildet sich eine flüssige Verbindung, so wie salzsaures Aethyl-Anilin.

§ 1446. Die *Aethyl-Anilinsalze* sind im hohen Grade löslich, besonders im Wasser. Aus der wässrigen Lösung lassen sie sich nicht leicht in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Aus Alkohol dagegen, worin sie weniger löslich sind, krystallisiren verschiedene Salze mit grosser Leichtigkeit.

Das *salzsaure* und das *oxalsaure Salz* krystallisiren in strahligen Massen, wenn man ihre Lösungen beinahe bis zur Trockne eindampft.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{16} H_{11} N, H Cl, Pt Cl_2$ ist leicht löslich. Auf Zusatz von sehr concentrirtem Platinchlorid zu der gesättigten Lösung des salzsauren Aethyl-Anilins scheidet es sich in Gestalt eines tief orangegelben Oeles aus, welches häufig erst nach einem halben Tage krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung mässig verdünnter Lösungen setzt sich das Salz nach einigen Stunden in prächtigen, gelben, oft zolllangen Krystallen ab.

Goldchlorid und *Quecksilberchlorid* geben mit Aethyl-Anilinlösungen gelbe, ölige Niederschläge, die sich sehr schnell zersetzen.

Das *schwefelsaure* und *salpetersaure Salz* konnte nicht in fester Form dargestellt werden.

Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_{16} H_{11} N, H Br$ ist leicht löslich in Wasser; es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in schönen, grossen Tafeln. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es in schönen Nadeln; wird es schnell erhitzt, so verwandelt es sich in Anilin und Aethylbromür.

§ 1447. Methyl-Aethyl-Anilin[1]), $C_{18} H_{13} N = N (C_{12} H_5) (C_4 H_3) (C_4 H_5)$. Man erhält diese Base durch Behandeln von Aethyl-Anilin mit Methyljodür während zweier Tage im Wasserbade. Es bilden sich Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes, aus welchem Kali das Methyl-Aethyl-Anilin ausscheidet. Diese Base besitzt den

1) Hofmann (1850); Ann. der Chemie und Pharm. LXXIV. p. 136.

Geruch des Aethyl-Anilins, wird aber durch Chlorkalk nicht gefärbt.

Die Methyl-Aethyl-Anilinsalze sind leicht löslich und zum grossen Theile nicht krystallisirbar.

Das *chlorplatinsaure Salz* fällt als nicht erstarrendes Oel.

§ 1448. Diäthyl-Anilin [1]), Diäthyl-Phenylamin, $C_{20}H_{15}N = N(C_{12}H_5)(C_4H_5)_2$. Die Einwirkung des Aethylbromürs auf das Aethylanilin gleicht der auf Anilin. Die Reaction ist nur weniger energisch; ihr Resultat ist bromwasserstoffsaures Diäthyl-Anilin. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht man 5—6 Tage zur Beendigung der Reaction, in der Wärme findet sie schneller statt.

Die physikalischen Eigenschaften des Aethyl-Anilins sind durch das Einschieben eines neuen Aethylatomes nur wenig modificirt worden. Die Dichte des Diäthyl-Anilins ist 0,939 bei 18°, sein Siedepunkt ist bei 213,5°, folglich höher als der des Aethyl-Anilins. Das Diäthyl-Anilin unterscheidet sich ferner noch dadurch, dass es an der Luft nicht gefärbt wird; in dem Verhalten gegen Fichtenholz und Chlorkalk verhält es sich aber wie das Aethyl-Anilin.

Von Aethylbromür wird es nicht angegriffen.

Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_{20}H_{15}Br, HBr$ gleicht dem entsprechenden Aethyl-Anilinsalze. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in vierseitigen Tafeln. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es; bei starkem Erhitzen verwandelt es sich in ein farbloses Oelgemisch, bestehend aus gleichen Atomen Aethylbromür und Aethyl-Anilinbromür.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{20}H_{15}N, HCl, PtCl_2$ gleicht dem entsprechenden Aethyl-Anilinsalze. Setzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid zu salzsaurem Diäthyl-Anilin, so scheidet sich das Platindoppelsalz als dunkelorangegelbes Oel ab, das schnell zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt. Beim Vermischen mässig verdünnter Lösungen setzen sich nach einiger Zeit gelbe, kreuzförmig vereinigte Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel weniger löslich in Wasser und Alkohol als das Aethylanilinsalz.

§ 1449. Aethyl-Chloranilin [2]), $C_{16}H_{10}ClN = N(C_{12}H_4Cl)$

---

1) Hofmann (1850), a. a. O.

2) Hofmann (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 143.

$(C_4 H_5) H$. Diese Base scheint sich zu bilden, wenn man Chloranilin mit Aethylbromür einige Tage lang bei 100° erhitzt.

Es ist ein gelbes Oel von anisähnlichem Geruche, das bei hoher Temperatur siedet.

Das *schwefelsaure* und *oxalsaure Salz* sind krystallisirbar.

Das *chlorplatinsaure Salz* krystallisirt nicht.

Diäthyl-Chloranilin [1]), $C_{20} H_{14} Cl N = N (C_{12} H_4 Cl) (C_4 H_5)_2$. Es wird mittelst Aethyl-Chloranilins und Aethylbromürs dargestellt. Es ist ein in Salzsäure lösliches Oel; diese Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangegelben krystallinischen Niederschlag.

Aethyl-Bromanilin [2]), $C_{16} H_{10} Br N = N (C_{12} H_4 Br) (C_4 H_5) H$. Diese Base wird aus Bromanilin und Aethylbromür dargestellt. Es gleicht dem Aethyl-Chloranilin.

Das *chlorplatinsaure Salz* erscheint als ein zähes Oel.

Aethyl-Nitranilin [3]), $C_{16} H_{10} N_2 O_4 = N (C_{12} H_4, N O_4) (C_4 H_5) H$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Aethylbromür auf Nitranilin. Letzteres löst sich schnell in dem Aethylbromür auf; aus der Lösung setzen sich blassgelbe, grosse Krystalle ab. Die Einwirkung findet bei der Temperatur des siedenden Wassers schnell statt.

Setzt man zu dem so erhaltenen bromwasserstoffsauren Salze ein Alkali, so scheidet sich das Aethyl-Nitranilin als braunes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich sehr leicht in Aether und Alkohol, weniger leicht in siedendem Wasser löst, aus welchem sie sich in sternförmigen Gruppen krystallisirt abscheidet.

Die *Aethyl-Nitranilinsalze* sind farblos, von zuckerähnlichem Geschmacke, eben so oder noch leichter löslich in Wasser als die Nitranilinsalze.

Das *chlorplatinsaure Salz* krystallisirt in Blättchen.

Aethyl-Cyanilin [4]), $C_{18} H_{10} N_2 = N (C_{12} H_5) (C_4 H_5) Cy = N (C_{12} H_4 Cy) (C_4 H_5) H$. Diese Substanz bildet sich neben salzsaurem Aethyl-Anilin bei der Einwirkung von Chlorcyangas auf eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether.

---

1) Hofmann (1850), a. a. O.

2) Hofmann (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 145.

3) Hofmann (1850), ibid. LXXIV. p. 146.

4) Cahours und Cloëz (1854), Compt. rend. XXXVIII. p. 355.

Sie ist flüssig und wasserhell, ohne Zersetzung flüchtig und siedet bei 271°.

Sie verhält sich als schwache Base. Ihr *salzsaures Salz* bildet mit Platinchlorid eine Verbindung, welche in sehr schönen, grossen, orangerothen Prismen krystallisirt.

§ 1450. Amyl-Anilin [1]), Amyl-Phenylamin, $C_{22}H_{17}N = N(C_{12}H_5)(C_{10}H_{11})H$. Erhitzt man Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Amylbromür im Wasserbade, so erhält man bromwasserstoffsaures Amyl-Anilin, welches in dem überschüssigen Amylbromür gelöst bleibt; man verjagt letzteres durch Destillation und zersetzt den Rückstand durch Kali.

Das Amyl-Anilin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur einen angenehmen Rosengeruch besitzt, beim Erhitzen aber stark nach Fuselöl riecht. Es siedet bei 258° oder 54° $= 3 \times 18°$ höher als das homologe Aethylanilin. Es ist löslich in Aether.

Es bildet *Salze*, die in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure fast unlöslich sind. Mit Wasser erhitzt, schmelzen sie und sammeln sich auf dessen Oberfläche zu einer klaren Schicht, die nur langsam krystallinisch erstarrt. Sie haben einen eigenthümlichen Fettglanz, welcher die krystallinischen Amylverbindungen charakterisirt.

Das *chlorplatinsaure Salz* ist eine gelbe, salbenartige Masse, welche nur langsam und in der Regel erst, nachdem sich ein Theil zersetzt hat, krystallisirt.

Durch die Einwirkung von Chlorcyangas auf eine ätherische Lösung von Amyl-Anilin, bildet sich Amyl-Cyananilin (Cahours und Cloëz).

Methyl-Amyl-Anilin [2]), Methylamyl-Phenylamin, $C_{24}H_{19}N = N(C_{12}H_5)(C_2H_3)(C_{10}H_{11})$. Angenehm riechendes Oel, das man bei der Destillation von Methyl-Aethyl-Amyl-Phenyl-Ammoniak erhält.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{24}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ ist ein krystallinischer Niederschlag.

---

1) Hofmann (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 133.
2) Hofmann (1851), ibid. LXXIX. p. 15.

§ 1451. Aethyl-Amyl-Anilin [1]), Amyl-Aethyl-Phenylamin, $C_{26}H_{21}N = N(C_{12}H_5)(C_4H_5)(C_{10}H_{11})$. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Aethylbromür auf Amyl-Anilin. Man erhält sie auch mit Amylbromür und Aethyl-Anilin.

Ein farbloses bei 262° siedendes Oel. Das *salzsaure* und das *bromwasserstoffsaure Salz* sind krystallisirbar.

Das *chlorplatinsaure Salz* bildet eine salbenähnliche, orangegelbe Masse, die schnell fest wird. Es enthält $C_{26}H_{21}N$, HCl, $PtCl_2$ und schmilzt bei 100°.

Diamyl-Anilin [2]), Diamyl-Phenylamin, $C_{32}H_{27}N = N(C_{12}H_5)(C_{10}H_{11})_2$. Eine Mischung von Amyl-Anilin und Amylbromür, der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt, erstarrt nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse von bromwasserstoffsaurem Diamyl-Anilin.

Die so erhaltene Base gleicht der vorstehenden, besonders was den Geruch anbelangt, ausserordentlich.

Das Diamyl-Anilin siedet zwischen 275 und 280°.

Seine *Salze* sind in Wasser dergestalt unlöslich, dass man im ersten Augenblicke veranlasst sein könnte, der öligen Substanz alle Basicität abzusprechen, da dieselbe in Salzsäure und Schwefelsäure gänzlich unlöslich ist: die öligen Tropfen aber, welche auf der sauren Lösung schwimmen, sind die Salze selbst und erstarren nach einiger Zeit zu schönen Krystallen.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{32}H_{27}N$, HCl, $PtCl_2$ scheidet sich als gelbes, öliges Liquidum aus, welches schnell zu einer ziegelrothen Krystallmasse erstarrt. Bei Anwendung der weingeistigen Lösung, erhält man das Salz sogleich krystallinisch.

§ 1452. Cetyl-Anilin [3]), Cetyl-Phenylamin, $C_{44}H_{39}N = N(C_{12}H_5)(C_{32}H_{33})H$. Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Cetyljodür auf überschüssiges Anilin; die Umwandelung geht, besonders beim Erhitzen der Substanz im Wasserbade, leicht vor sich; sie ist als beendigt anzusehen, sobald sich keine Krystalle mehr bilden. Man entfernt das jodwasserstoffsaure Anilin mittelst Wasser und Aether, verwandelt das Cetyl-Anilin in salzsaures Salz, das man

---

1) Hofmann (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 156.
2) Hofmann (1850), ibid. LXXIV. p. 155.
3) Fridau (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 29.

sodann mit Kali zersetzt. Man krystallisirt das Cetyl-Anilin aus siedendem Alkohol um.

Es erscheint in silberglänzenden Blättchen, die bei 42° schmelzen und bei 28° zu einer warzigen krystallinischen Masse erstarren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, fällt Metalllösungen nicht und wirkt auf Pflanzenfarben nicht.

Das *salzsaure Salz* krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Das *chlorplatinsaure Salz* wird beim Mischen von salzsaurem Cetyl-Anilin mit Platinchlorid in weingeistiger Lösung nicht gefällt; auf Zusatz von Wasser zu dem Gemisch fällt es in Gestalt röthlichgelber, krystallinischer Flocken.

Das *schwefelsaure Salz* scheint das löslichste der Cetyl-Anilinsalze zu sein; man kann es jedoch vollständig durch Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Lösung abscheiden.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt in glänzenden Nadeln; beim Abdampfen der weingeistigen Lösung schwärzt sich dieselbe etwas.

Das *oxalsaure Salz* bildet farblose, verworrene und verfilzte Nadeln.

§ 1453. Dicetyl-Anilin[1]), $C_{76}H_{71}N = N(C_{12}H_5)(C_{32}H_{33})_2$. Man setzt ein Gemenge von Cetyl-Anilin und Cetyljodür nach gleichen Aequivalenten einer Temperatur von 110° aus; die Reaction findet leicht statt und es bildet sich salzsaures Dicetyl-Anilin, welches beim Erkalten krystallisirt. Man behandelt das Salz mit etwas warmem Alkohol, um eine färbende, fremde Substanz hinwegzunehmen und zersetzt es vollständig durch eine siedende, weingeistige Lösung von Aetzkali; man kocht die frei gewordene Base mit Alkohol, verwandelt sie in salzsaures Salz und krystallisirt das salzsaure Salz aus Alkohol um, bis es völlig weiss geworden ist.

Das Dicetyl-Anilin ist dem Cetyl-Anilin sehr ähnlich; es schmilzt jedoch leichter und die geschmolzene Masse erstarrt nur sehr langsam, wenn man sie nicht der Kälte aussetzt.

Es ist schwer löslich in Alkohol, selbst in siedendem und setzt sich daraus in Gestalt krystallinischer Warzen ab.

Das *salzsaure Salz* ist körnig.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{76}H_{71}N, HCl, PtCl_2$, mit Platin-

---

1) Fridau (1852), a. a. O.

chlorid und einer weingeistigen Lösung von salzsaurem Dicetyl-Anilin erhalten, bildet einen weisslichen, in der Wärme in Alkohol und Aether leicht löslichen Niederschlag; die weingeistige Lösung wird schnell verändert.

Das *jodwasserstoffsaure Salz* scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in Form von Krystallwarzen ab.

§ 1451. Phenyl-Ammoniumverbindungen [1]). Das Triäthyl-Phenyl-Ammoniumoxydhydrat, $C_{24}H_{21}NO_2 = N(C_{12}H_5)(C_4H_5)_3O, HO$ giebt eine bittere, alkalische Lösung, welche zur Trockne abgedampft und der Destillation unterworfen, Wasser, ölbildendes Gas und Diäthyl-Anilin liefert:

$$\underbrace{C_{24}H_{21}NO_2}_{\text{Triäthyl-Phenyl-Ammoniumoxydhydrat.}} = 2\,HO = \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} + \underbrace{C_{20}H_{15}N}_{\text{Diäthyl-Anilin.}}$$

Man erhält es durch Digestion von Triäthyl-Phenyl-Ammoniumjodür mit Wasser und Silberoxyd.

Das *Chlorür* krystallisirt ziemlich leicht.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{24}H_{20}NCl, PtCl_2$ ist ein hellgelber, amorpher, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether nicht löslicher Niederschlag.

Das *Jodür* erhält man, indem man ein Gemisch von Diäthyl-Anilin und Aethyljodür in einer zugeschmolzenen Röhre zwölf Stunden lang im Wasserbade erhitzt; es bildet sich so eine Krystallmasse, aus welcher man durch Destillation das überschüssige Aethyljodür oder Diäthyl-Anilinjodür entfernt.

Das *schwefelsaure*, *salpetersaure* und *oxalsaure Salz* krystallisiren ziemlich leicht.

§ 1454 a. Das Methyl-Aethyl-Amyl-Phenyl-Ammoniumoxydhydrat $C_{28}H_{25}NO_2 = N(C_{12}H_5)(C_2H_3)(C_4H_5)(C_{10}H_{11})O, HO$ bildet sich auf dieselbe Weise, wie die vorstehende Base. Bei der Destillation zersetzt es sich in Wasser, ölbildendes Gas und Methyl-Amyl-Anilin:

$$\underbrace{C_{28}H_{25}NO_2}_{\text{Methyl-Aethyl-Amyl-Phenyl-Ammoniumoxydhydrat.}} = 2\,HO + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}} + \underbrace{C_{24}H_{19}N}_{\text{Methyl-Amyl-Anilin.}}$$

1) Hofmann (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 11.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{28}H_{24}NCl, PtCl_2$ ist ein heller, nicht krystallinischer Niederschlag.

Das *Jodür* bildet sich, wenn man ein Gemenge von Aethyl-Amyl-Anilin und Methyljodür im Wasserbade in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Es ist ein krystallisirtes, in Wasser lösliches Salz.

Kohlensaures Phenyloxyd.

§ 1455. Die Salicylsäure lässt sich betrachten als kohlensaures Phenyl-Wasserstoffoxyd.

Siehe § 1572: *Salicylgruppe.*

Phenylcyanür.

Syn.: Benzonitril.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5N = C_{12}H_5, Cy$.

§ 1455 a. Das Benzonitril ist schon (§ 206, Bd. I., S. 431) bei Gelegenheit der cyanwasserstoffsauren Aether beschrieben worden. Folgende Thatsachen sind dieser Beschreibung noch beizufügen.

Das Phenylcyanür bildet sich auch beim Erhitzen von Benzamid mit einer äquivalenten Menge wasserfreier Benzoësäure:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid.}} + \underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}} = 2\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure-hydrat.}} + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenylcyanür.}}$$

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine schwach ammoniakalisch gemachte alkoholische Lösung von Phenylcyanür, so erhält man geschwefeltes Benzamid (§ 1561):

$$\underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenylcyanür.}} + 2HS = \underbrace{C_{14}H_7NS_2}_{\text{Geschwefeltes Benzamid.}}$$

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Phenylcyanür in Nitrophenylcyanür.

Mit Kalium erhitzt, giebt das Phenylcyanür neben anderen Producten auch Cyankalium [1]).

1) Bingley (1854), Chemic. Gaz. 1854 p. 329; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 329.

Nitroderivate des Phenylcyanürs.

§ 1455 b. **Nitrophenylcyanür**, Nitrobenzonitril[1]), $C_{14}H_4N_2O_4 = C_{12}H_4(NO_4)$, Cy. Erhitzt man gelinde Phenylcyanür mit rauchender Salpetersäure, und verdünnt man sodann die Lösung mit Wasser, so schlägt sich ein fester, weisser Körper, das Nitrophenylcyanür nieder.

Derselbe löst sich in siedendem Wasser in ziemlicher Menge und setzt sich daraus beim Erkalten in kleinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln ab. Er löst sich gleichfalls in Säuren; durch Wasser wird er aus dieser Lösung gefällt. Beim Erhitzen giebt er einen stark zum Husten reizenden Dampf aus und hinterlässt Kohle.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien verwandelt er sich unter Ammoniakentwickelung in nitrobenzoësaures Kali.

II. *Chinongruppe.*

§ 1456. In dieser Gruppe ist die *Chinasäure* mit ihren Zersetzungsproducten abgehandelt worden:

Chinasäure	$C_{28}H_{22}O_{22}$,
Chinon	$C_{12}H_4O_4$,
Hydrochinon	$C_{12}H_6O_4$,
Chinonsäure	$C_{12}H_4O_8$,
Chinonamid	$C_{12}H_6N_2O_4$,
Chinonaminsäure	$C_{12}H_5NO_6$.

Mehrere der vorstehenden Verbindungen (namentlich das übergechlorte Chinon (§ 1461), bilden sich auch bei der Metamorphose der phenyligen Säure, der Oxyphensäure, des Phenylamins, der Salicyl- und Indigoverbindungen u. s. w.

Das Chinon repräsentirt wahrscheinlich ein zweiatomiges Hydrür, d. h. ein Hydrür von zwei Wasserstoffatomen derivirend und einer zweibasischen Säure entsprechend. In dieser Hypothese wäre die Gruppe $C_{12}H_2O_4$ (die man *Chinoyl* nennen könnte) äquivalent H_2:

$$\text{Chinon} \left.\begin{matrix} C_{12}H_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ äquivalent } \begin{matrix} H_2 \\ H_2. \end{matrix}$$

Die Chinonsäure wäre demzufolge Chinoylhydrür und entspräche als zweibasische Säure, zwei Molekülen Wasser (H_2O_2 ein jedes Molekül); die Amide wären Chinoyl-Ammoniak etc.

1) Gerland, Handwörterb. der Chemie; Supplem. p. 514.

Chinasäure.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{22} O_{22} + 2 Aq. = C_{28} H_{20} O_{20}, 2 HO + 2 Aq.$

§ 1457. Die Chinasäure[1]) findet sich in verschiedenen Chinarinden in Verbindung mit Kalk, Chinin und Cinchonin. Sie wurde zum ersten Male von Hofmann im Jahre 1790 beschrieben, der sie aus dem schon von Hermbstädt und anderen Chemikern gekannten Kalksalze der Chinarinde abschied. Vauquelin[2]) isolirte diese Säure seinerseits, ohne die Arbeiten Hofmann's über diesen Gegenstand zu kennen, im Jahre 1806. Henry und Plisson[3]), Baup[4]), Liebig[5]) und Woskresensky[6]) haben die Zusammensetzung und die Salze der Chinarinde erforscht.

Aus der Chinarinde erhält man sie auf folgende Art: Die Rinde wird so lange mit kaltem Wasser ausgezogen, als dieses noch etwas auszieht. Die Lösung wird zuerst mit ganz wenigem Kalkhydrat versetzt, damit die vegetabilischen Basen der Rinde ausgefällt werden, die man aus einem Filter sammelt, um sie für sich zu gewinnen (sowie man auch nicht vergessen darf, dass eine Portion der Basen in der Rinde bleibt, die deshalb nicht unbenutzt wegzuwerfen ist). Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man noch mehr Kalkhydrat, so dass die darin enthaltene Chinagerbsäure in Gestalt eines basischen Salzes niedergeschlagen wird; in der Flüssigkeit, die nun bedeutend ihre Farbe verloren hat, bleibt chinasaurer Kalk, der nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz nach einigen Tagen, besonders in der Kälte, anschiesst. Wenn sich kein Salz mehr absetzt, so vermischt man die Mutterlauge mit etwa so vielem kaltem Wasser, dass sie von den Krystallen abfliessen kann, die man noch in kaltem Wasser abspült und dann in warmem Wasser löst. Nachdem man diese Auflösung mit Kohle entfärbt hat, dampft man sie

---

1) Hofmann (1790), Crell's Ann. II. p. 314.

2) Vauquelin, Ann. de Chim. LIX. p. 162.

3) Henry und Plisson, Journ. de Pharm. XIII. p. 268; XV. p. 399; Ann. de Chim. et de Phys. XLI. p. 325; Berzelius' Jahresber. X. p. 186.

4) Baup, Ann. de Chim. et de Phys. LI. p. 57; Poggend. Ann. XXIX. p. 64; Ann. der Chemie und Pharm. VI. p. 1.

5) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. V. p. 14.

6) Woskresensky, ibid. XXVII. p. 257; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 419.

bis zur Krystallisation ab, worauf der chinasaure Kalk fast farblos anschiesst.

Pelletier und Caventou[1]) schreiben vor, den weingeistigen Auszug der Chinarinde mit reiner Talkerde zu kochen, von der man so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit die dunkle Farbe verloren hat und nur noch gelb ist. Nachdem man sie bis zur Syrupsconsistenz abgedampft hat, wird sie einige Tage lang stehen gelassen, während dessen eine körnige Krystallisation entsteht. Diese wird mit Alkohol ausgezogen, welcher die chinasaure Magnesia fast farblos zurücklässt. Dieses Salz wird in Wasser gelöst, die Magnesia mit Kalkhydrat niedergeschlagen, deren Ueberschuss nachher mit Kohlensäure abgeschieden wird und das Kalksalz zur Krystallisation abdampft.

Bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins behandelt man die Chinarinde mit sehr verdünnter Schwefelsäure und schlägt jene Basen durch Kalk nieder; in der Flüssigkeit bleibt dann chinasaurer Kalk aufgelöst. Man filtrirt erstere, dampft sie ab und trocknet im Wasserbade ein; hierauf behandelt man die Masse mit Alkohol, um die darin löslichen Substanzen zu entfernen; was zurückbleibt, löst man wieder in Wasser und entfärbt diese Auflösung durch Digestion entweder mit Bleioxyd oder mit Thierkohle. Nach dem Abdampfen erhält man den chinasauren Kalk krystallisirt.

Die Trennung der Chinasäure von dem Kalk kann entweder durch Oxalsäure oder durch basisch essigsaures Bleioxyd geschehen. Bei Anwendung der Oxalsäure muss man beide Substanzen in genau abgewogenen Atomenverhältnissen anwenden. Da indessen das erhaltene Kalksalz gewöhnlich etwas chinasaures Kali enthält, so kann die so dargestellte Chinasäure sowohl Oxalsäure als Kali enthalten. Daher ist es besser, den chinasauren Kalk mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd zu fällen. Man wäscht den Bleiniederschlag und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas.

Die Lösung der Chinasäure wird dann abfiltrirt und vorsichtig bei gelinder Wärme abgedampft; zur vollständigen Concentration lässt man sie zuletzt freiwillig verdunsten, aber trotz aller Vorsicht wird sie dabei dennoch gelb. Die Flüssigkeit erstarrt endlich zu Krystallen; man trennt dieselben von der Mutterlauge, löst sie wie-

1) Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XV. p. 340.

der in einer sehr kleinen Menge siedenden Wassers und lässt die Flüssigkeit im Trockenapparate stehen; man erhält alsdann farblose Krystalle.

Die Chinasäure krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen ∞ P. O P mit den untergeordneten Flächen n P ∞ und (n P ∞); zuweilen herrscht O P vor, so dass die Krystalle das Ansehen von Tafeln annehmen; Neigung von ∞ P : ∞ P = 146° 48′, von ∞ P : O P = 125° 45′. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack. Sie schmilzt beim Erhitzen bei + 155° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Eintrocknen in eine amorphe, durchscheinende Masse übergeht; an der feuchten Luft wird sie weich und pechartig, ohne jedoch zu zerfliessen. Sie löst sich langsam in $2^1/_2$ Th. kaltem Wasser und in einer weit geringeren Menge siedendem Wasser. Die Lösung lässt sich abdampfen, ohne dass die Säure gelb wird, wenn sie vollkommen rein ist. Sie ist sehr wenig löslich in Alkohol von 0,94, während sie sich sehr leicht in gewöhnlichem Alkohol auflöst. Sie löst sich fast nicht in kaltem Aether.

Die Krystalle der Chinasäure enthalten Krystallwasser. Bei 100° erleiden sie keinen Gewichtsverlust, bei 155° aber schmelzen sie und entwickeln 5 Proc. = 2 At. Wasser (Woskresensky). Die Säure erträgt sodann eine Wärme von 240°, ohne sich zu schwärzen.

Unterwirft man Chinasäure der trocknen Destillation, so schmilzt sie und beginnt bei 280° etwa sich zu bräunen, wobei sie auch zu sieden anfängt; es entwickelt sich Wasser, so wie ein mit blassblauer Flamme brennendes Gas. Erhitzt man stärker, so sublimiren gelbliche Krystalle, welche nach und nach schmelzen und als eine ölartige Flüssigkeit überdestilliren. Diese erstarrt beim Erkalten zu einer körnigen, leicht schmelzbaren Masse, welche aus Benzoesäure, phenyliger Säure, Salicylwasserstoff, Benzol, Hydrochinon (§ 1463) und einer nicht untersuchten theerartigen Substanz besteht. Es bleibt ein schwarzer, aufgeblähter Rückstand (Wöhler).

Concentrirte Schwefelsäure löst Chinasäure unter Gasentwickelung auf; beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure und die Flüssigkeit wird grasgrün; sodann wird die Masse braun und dick.

Salpetersäure verwandelt die Chinasäure in Oxalsäure und in eine andere Säure, die noch nicht näher bestimmt wurde.

Ein Gemenge von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure greift

die Chinasäure in der Wärme an und bildet Chinon (§ 1460), das sich verflüchtigt. Diese Reaction lässt sich zur approximativen Schätzung der in den Chinarinden enthaltenen Chinasäuremenge benutzen (siehe § 1458).

Erhitzt man Chinasäure mit einem Gemenge von Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Kochsalz, so erhält man gechlorte Derivate des Chinons.

Metallderivate der Chinasäure. Chinasaure Salze.

§ 1458. Nach der von uns angenommenen Zusammensetzung ist die Chinasäure eine zweibasische Säure[1]; ihre neutralen Salze lassen sich in trockner Gestalt durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{28} H_{20} M_2 O_{22} = C_{28} H_{20} O_{20}, 2 M O.$$

Die meisten chinasauren Salze sind in Wasser löslich, in wasserfreiem Alkohol unlöslich. Die Lösungen krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten und trocknen in der Wärme zu gummiartigen Massen ein, welche auf Zusatz von etwas Wasser ein salzähnliches Aussehen annehmen. Man kennt keine sauren chinasauren Salze.

Die chinasauren Salze sind leicht an der charakteristischen Bildung des Chinons zu erkennen: es genügt zu dem Ende, eine kleine Menge des chinasauren Salzes mit fein gepulvertem Mangansuperoxyd und etwas Schwefelsäure zu destilliren; das Chinon giebt sich sogleich durch seinen reizenden Geruch und dadurch zu erkennen, dass es sich an den kälteren Theilen in Gestalt eines gelben, krystallinischen Sublimates verdichtet.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass man nach Stenhouse[2] diese Chinasäure in 8 Gr. Chinarinde auf diese Weise entdecken kann: man kocht die Rinde mit Kalkmilch, dampft die filtrirte alkalische Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand in einer kleinen

---

1) Die Analyse der chinasauren Salze bedarf der Wiederholung, denn das krystallisirte Silbersalz enthält nach der angenommenen Formel 2 At. Wasser und es ist nicht durch den Versuch ermittelt worden, ob dieses Wasser ausgetrieben werden kann. Die Zusammensetzung des basisch chinasauren Bleioxydes ist auch eigenthümlich. Woskresensky hat nur das Silbersalz und das basische Blei- und Kupfersalz vollständig analysirt. Gerhardt hat die Zusammensetzung der übrigen Salze nach Liebig's Bestimmungen berechnet.

2) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 100.

Schale mit Schwefelsäure und Braunstein: sogleich verräth der Geruch des Chinons die Gegenwart der Chinasäure.

§ 1459. Chinasaures Ammoniak. Es ist zerfliesslich und verliert beim Abdampfen einen Theil seines Ammoniaks.

Chinasaures Kali. Es ist bitter und zerfliesslich.

Chinasaures Natron. Es krystallisirt in hexagonalen Prismen, welche 14,5 Proc. Krystallwasser enthalten. Es löst sich in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 15°.

Chinasaurer Baryt, $C_{28} H_{30} Ba_2 O_{22} + 12$ Aq. Man bringt eine Lösung von Chinasäure mit kohlensaurem Baryt zusammen. Baup erhielt ihn in spitzen, doppelt sechsseitigen Prismen. Er ist leicht löslich in Wasser, aber sehr wenig löslich in Alkohol von 0,83. Er enthält 17,4 Proc. Krystallwasser.

Chinasaurer Strontian, $C_{28} H_{20} Sr_2 O_{22} + 20$ Aq. Er krystallisirt in Tafeln, die mit denen der Kalksalze isomorph zu sein scheinen, von welchen er sich jedoch durch die leichte Verwitterung, der er ausgesetzt ist, und durch das perlmutterglänzende Ansehen, das er an der Luft annimmt, unterscheidet. Er löst sich eben so schwer als das Kalksalz; er braucht zu seiner Lösung 2 Th. Wasser von 12° und eine viel geringere Menge in der Wärme. Er enthält 27,95 Proc. Wasser = 20 Atomen, von welchen er $^3/_{10}$ beim Verwittern verliert.

Chinasaurer Kalk, $C_{28} H_{20} Ca_2 O_{22} + 20$ Aq. Dieses Salz kommt häufig in einigen Chinasorten vor und krystallisirt in rhomboïdalen Blättchen von 78° und 112°, welche oft durch Abstumpfung der beiden spitzigen Winkel sechseckig werden. Die Krystalle lassen sich leicht in glänzende Blättchen zertheilen. Das Salz löst sich in 6 Th. Wasser von 16°; seine Löslichkeit nimmt schnell zu oder ab, je nach der Temperatur; in Alkohol ist es fast unlöslich. Nach Baup enthält es 29,5 Proc. = 20 At. Krystallwasser, das es bei 100° (Theorie 30,8 Proc.) verliert; man kann es bis 130° erhitzen, ohne dass es noch mehr Wasser verliert.

Baup hat vorgeschlagen, den chinasauren Kalk im Grossen als Nebenproduct bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins zu gewinnen. Man infundirt in der Kälte gelbe Chinarinde mit Wasser; nach zwei oder drei Tagen giesst man die Flüssigkeit ab, fällt das rohe Chinin mit Kalkmilch, scheidet den Niederschlag vermittelst eines Filters, setzt von Neuem überschüssige Kalkmilch hinzu, be-

seitigt den zweiten Niederschlag als unnütz und dampft sodann ab. Man kann, wenn man will, die Flüssigkeit vor dem Abdampfen mit Schwefelsäure sättigen und den schwefelsauren Kalk, der sich abgesetzt hat, wenn nöthig, durch Decantiren der Flüssigkeit trennen. Die zur dicken Syrupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit erstarrt nach einigen Tagen im Winter zu einer Krystallmasse, die man nur mit einer geringen Menge kalten Wassers anzurühren und auszupressen hat, um einen chinasauren Kalk zu erhalten, der durch Kohle und wiederholtes Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Nach dieser Maceration der Chinarinde erschöpft man dieselbe auf die gewöhnliche Weise behufs der Gewinnung des Chinins.

Chinasaure Magnesia. Sie ist leicht löslich und bildet blumenkohlähnliche Auswüchse.

Chinasaure Yttererde. Ein lösliches Salz, das zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet.

Chinasaures Manganoxydul krystallisirt in rosenfarbenen Lamellen.

Chinasaures Zinkoxyd bildet Blättchen, oft warzenförmig zusammengehäuft.

Chinasaures Nickeloxydul. Grüne, gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse.

Chinasaures Eisenoxyd. Das Eisenoxyd erscheint als röthlich gelbe, gummiartige, in Wasser lösliche Masse.

Chinasaures Kupferoxyd. Man kennt zwei Verbindungen.

α) Das *neutrale Salz*, $C_{28} H_{20} Cu_2 O_{22} + 10 Aq$. Es erscheint in blassblauen, verwitternden Nadeln. Man erhält es durch Digestion einer Lösung von Chinasäure mit Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd, so dass die Säure prädominirt. Wenn sich während des Abdampfens ein grünes Salz absetzen sollte, so muss dasselbe sogleich entfernt werden. Das chinasaure Kupferoxyd scheidet sich beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallinisch aus. Man löst es in Wasser, das etwas Chinasäure enthält, und krystallisirt es wiederholt um, um es vollkommen rein zu haben. Endlich wäscht man es mit etwas kaltem Wasser und bringt es einige Zeit auf Fliesspapier unter eine befeuchtete Glocke.

Eine kalt bereitete Lösung dieses neutralen Salzes zersetzt sich bald ohne anderen Grund als die geringe Löslichkeit des sich bilden-

den basisch chinasauren Salzes; diese partielle Zersetzung wird durch Erwärmen beschleunigt; um sie zu verhüten, ist ein geringer Säureüberschuss in den Lösungen nothwendig, wenn man das Salz umkrystallisiren will. Daher die Schwierigkeit, es vollkommen rein zu erhalten.

Das neutrale chinasaure Kupferoxyd löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 3 Th. Wasser. Es enthält nach Baup 16,88 Proc. = 10 At. Wasser, von denen 4 während des Verwitterns fortgehen.

β) Das *basische Salz* [1]), $C_{28} H_{20} Cu_2 O_{22}$, $2 CuO + 8 Aq$. Es lässt sich direct durch Erhitzen einer verdünnten Lösung von Chinasäure mit überschüssigem Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd, oder durch doppelte Zersetzung eines chinasauren Salzes mit Hülfe von essigsaurem Kupferoxyd darstellen.

Nach Liebig bereitet man es am besten aus chinasaurem Baryt, den man in vielem Wasser löst und genau durch schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt, wobei eine Lösung von neutralem chinasaurem Kupferoxyd erhalten wird, die man mit ein wenig Barytwasser versetzt, jedoch nur mit so viel, dass die Auflösung eben gefällt zu werden anfängt und dann abdampft. Dabei schiesst das basische Salz an. Es krystallisirt in sehr kleinen, glänzenden, schön grünen, an der Luft unveränderlichen Krystallen. Es löst sich in 1150 bis 1200 Th. Wasser von 18°; siedendes Wasser löst es in noch grösserer Menge und scheidet es beim Erkalten krystallisirt ab. Bei 120° verliert es 8 At. = 12,8 Proc. Krystallwasser; über 140° wird es zersetzt.

Chinasaures Bleioxyd. Man kennt zwei Bleisalze.

α) Das *neutrale Salz*, $C_{28} H_{20} Pb_2 O_{22} + 4 Aq$. bildet kleine, spiessige Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Es enthält 5,8 Proc. = 4 At. Krystallwasser.

β) Das *basische Salz*, $C_{28} H_{18} Pb_4 O_{22}$, $4 PbO$ (bei 200°). Dieses Salz erscheint als weisser, voluminöser Niederschlag, wenn man ein chinasaures Alkali mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, oder zu der Lösung des neutralen Bleisalzes etwas Ammoniak setzt. Es ist löslich in basisch essigsaurem Bleioxyd und zieht schnell

---

1) Kremers (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 92; Pharm. Centralbl. 1850 p. 187; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 313.

Kohlensäure aus der Luft an; es ist unlöslich in siedendem Wasser.

Woskresensky fand in dem bei 200° getrockneten Salze:

	Analyse.		Theorie[1]).
Kohlenstoff	13,60	15,02	13,70
Wasserstoff	1,25	1,49	1,46
Bleioxyd	73,36	„	73,08

Chinasaures Quecksilberoxyd. Das Quecksilbersalz ist farblos, nicht krystallisirbar und giebt beim Austrocknen einen röthlichgelben, in Wasser wenig löslichen Rückstand.

Chinasaures Silberoxyd, $C_{28} H_{20} Ag_2 O_{22} + 2 Aq$. Mischt man ein lösliches, chinasaures Salz mit salpetersaurem Silberoxyd, so schwärzt sich die Flüssigkeit und scheidet bald metallisches Silber ab. Es lässt sich jedoch das Silbersalz erhalten, wenn man eine schwache Lösung von Chinasäure mit frisch gewaschenem und noch feuchtem kohlensaurem Silberoxyd sättigt. Beim Abdampfen im leeren Raume erhält man vollkommen weisse, warzenförmige Krystalle, die sich im Lichte leicht schwärzen.

Es ist durch den Versuch nicht ermittelt worden, ob das chinasaure Silberoxyd in der Wärme die Atome Krystallwasser verlieren kann, die in der von uns angenommenen Formel figuriren.

Chinon.

Syn.: Chinoyl.

Zusammensetzung: $C_{12} H_4 O_4$.

§ 1460. Diese Verbindung[2]) bildet sich bei der Oxydation des Hydrochinons; man erhält sie auch beim Behandeln von Chinasäure mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Erhitzt man Chinasäure oder ein chinasaures Salz mit ungefähr 4 Th. Mangansuperoxyd und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, so bläht sich die Masse auf und

---

1) Woskresensky nimmt die Formel $C_{14} H_8 Pb_2 O_{10}$, 2 Pb O an. Theorie 13,90 Kohlenstoff, 1,32 Wasserstoff, 74,17 Bleioxyd.

2) Woskresensky (1838), Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 168; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 419; XXXIV. p. 251; Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 148; Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 190; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 153; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 314.

es entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu glänzenden, goldgelben Nadeln von Chinon verdichten. Man presst das Product zwischen Fliesspapier aus und reinigt es durch Sublimation:

$$\underbrace{C_{28}H_{22}O_{22}}_{\text{Chinasäure.}} + O_8 = 2\,\underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Chinon.}} + 2\,C_2O_4 + 14\,HO.$$

Dieser Körper ist schwerer als Wasser und schmilzt bei der Temperatur des siedenden Wassers zu einer gelben Flüssigkeit. Im Augenblicke des Sublimirens verbreitet es einen zu Thränen reizenden Geruch. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether; diese Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Mit Aether zusammengebracht, zersetzt es sich schnell zu einer rothen Flüssigkeit.

Trocknes Chlorgas verwandelt es in eine gelbe, flüchtige Verbindung (Trichlorchinon), ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chloranil (übergechlortes Chinon). Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; verdünnte Schwefelsäure scheidet braune Flocken ab; verdünnte Salpetersäure und Salzsäure lösen es zu einer gelben Flüssigkeit.

Concentrirte Salzsäure färbt das Chinon dunkelbraun und löst es zu einer anfangs rothbraunen, sodann farblosen Flüssigkeit, welche Chlorhydrochinon (§ 1466) enthält. Chlorwasserstoffgas bildet mit dem Chinon gleichfalls Chlorhydrochinon.

Das Chinon fällt neutrale Lösungen von Silber, Blei und Kupfer nicht; mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht eine hellgelbe, gallertartige Masse.

Eine Lösung von Chinon wird mit Ammoniak oder Kali versetzt dunkelbraun und hinterlässt nach dem Abdampfen eine schwarze Masse, die sich in siedendem Wasser wieder auflöst; diese Lösung wird durch Säuren, sowie durch metallische Basen braun gefällt [1]).

Der Einwirkung reducirender Substanzen ausgesetzt, wie der schwefligen Säure, des Zinnchlorürs etc., giebt das Chinon zuerst einen grünen Körper (eine Verbindung von Chinon und Hydrochinon) und verwandelt sich endlich in farbloses Hydrochinon.

---

1) Der getrocknete Niederschlag löst sich nur schwierig in Wasser und Alkohol. Woskresensky fand darin 56,7 Kohlenstoff, 3,3—3,6 Wasserstoff. Diese Zahlen ähneln denen, die man mit der schwarzen Substanz (*Melaninsäure*, § 1575) erhält, welche sich bei der Zersetzung des Kaliumsalicylürs an feuchter Luft bildet.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Chinon, so färbt sie sich sogleich roth, trübt sich sodann und setzt in grosser Menge einen flockigen Körper ab, der nach dem Trocknen eine leichte, olivengrüne, etwas nach Mercaptan riechende Masse bildet; eine andere geschwefelte Verbindung bleibt in der Lösung[1]).

Leitet man Tellurwasserstoffgas in eine Chinonlösung, so setzt sie sogleich Tellur ab und enthält sodann Hydrochinon. Jodwasserstoffsäure verhält sich ähnlich und scheidet Jod ab.

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure sind ohne Einwirkung auf das Chinon.

Gechlorte und gebromte Derivate des Chinons.

§ 1461. Erhitzt man Chinasäure mit einem Gemenge von Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Kochsalz, so findet heftige Einwirkung statt und man erhält ein gelbes, krystallinisches Sublimat, bestehend aus mehr oder weniger gechlorten Chinonen. Man trennt diese Körper durch Benutzung der Verschiedenheit ihrer Löslichkeit in Alkohol.

Die gechlorten Chinone ähneln um so mehr dem Chinon, je weniger Chlor sie enthalten; das einfach und das zweifach gechlorte Chinon krystallisiren noch in Prismen, das dreifach gechlorte und das übergechlorte Chinon krystallisiren in Schuppen. Reducirende Agentien und namentlich schweflige Säure verwandeln die gechlorten Chinone in gechlorte Hydrochinone.

Gechlortes Chinon[2]), Chlorchinon, $C_{12}H_3ClO_4$. Man destillirt 1 Th. chinasaures Kupferoxyd oder ein anderes chinasaures Salz (höchstens 25 Gr.) mit 4 Th. eines Gemenges von 3 Th. Kochsalz, 2 Th. Braunstein und 4 Th. Schwefelsäure (mit der dreifachen Menge Masser verdünnt). Man wendet einen Ballon an, der mittelst eines langen Glasrohres mit einem Recipienten in Verbindung steht; das Glasrohr ist während der Dauer der Operation mit feuchter Leinwand umwickelt. Im Anfange bläht sich das Gemenge beträchtlich

---

1) Die Natur dieser verschiedenen geschwefelten Verbindungen (*braunes Sulfhydrochinon, grünes Sulfohydrochinon*) ist nicht gehörig bekannt. S. Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 157; LXIX. p. 295.

2) Städeler (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 300; Pharm. Centralbl. 1849 p. 291; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 316.

auf, unter Entwickelung von Kohlensäure und etwas Chlor. Man unterhält das Sieden, so lange als noch ein Oel übergeht, das beim Erkalten erstarrt. In dem Verbindungsrohre setzen sich Krystalle von übergechlortem Chinon (Chloranil) ab.

Man bringt das feste Oel auf ein Filter, wäscht es wiederholt mit kaltem Wasser, trocknet und pulvert es, behandelt es in der Kälte mit kleinen Mengen Alkohol von 85 Proc., so lange die Flüssigkeit noch eine dunkelgelbe Färbung annimmt und fällt mit Wasser. Kalter Alkohol löst das einfach und dreifach gechlorte Chinon auf, während der grösste Theil des zweifach gechlorten Chinons (mit etwas dreifach und übergechlortem Chinon) ungelöst zurückbleibt. Man vermischt die weingeistige Lösung mit dem dreifachen Volumen Wasser; es werden dadurch Schuppen oder Nadeln niedergeschlagen, die man in der Wärme in einer kleinen Menge mittelstarkem Alkohol löst; beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich zuerst breite Schuppen des dreifach gechlorten Chinon ab; sobald man diese Krystalle sich mit Nadeln von gechlortem Chinon mischen sieht, filtrirt man und fällt die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser; das gefällte gechlorte Chinon wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Das gechlorte Chinon krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die sich sehr leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure, auch leicht in siedendem Wasser lösen. Es schmilzt bei 100° zu einem dunkelgelben Oele von aromatischem Geruch und beissendem Geschmack. Es färbt gleich den Goldsalzen die Haut purpurroth. Seine wässrige Lösung wird durch Sieden schon zum Theil zersetzt.

Es löst sich leicht in der Kälte in schwefliger Säure und bildet gechlortes Hydrochinon.

Zweifach gechlortes Chinon [1]), Dichlorchinon, $C_{12}H_2Cl_2O_4$. Es bildet sich neben den anderen gechlorten Chinonen bei der Behandlung der chinasauren Salze mit einem Gemenge von Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Kochsalz. Es bildet den im Alkohol schwer löslichen Theil des ölartigen Productes. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol.

Man erhält es in citronengelben, aus einer Mischung von Alkohol und Aether in grösseren und dunkleren glasglänzenden Krystallen, stark geschobenen Prismen mit schiefen Endflächen, die gegen 150°

1) Städeler (1849), a. a. O.

schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Die Krystalle lösen sich in schwacher Kalilauge mit rothbrauner Farbe auf. Salzsäure scheidet daraus Prismen einer eigenthümlichen Säure.

In verdünntem Ammoniak löst es sich nur schwierig, die anfangs gelbe Lösung wird bald roth und dann schwarzbraun; beim Verdunsten scheiden sich Salmiakkrystalle und eine huminähnliche Substanz ab.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen das zweifach gechlorte Chinon besonders in der Wärme auf; aus der Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab.

Schweflige Säure verwandelt es in der Siedehitze in zweifach gechlortes Hydrochinon oder eine Verbindung von zweifach gechlortem Chinon und zweifach gechlortem Hydrochinon.

Dreifach gechlortes Chinon [1]), Trichlorchinon, $C_{12}H Cl_2 O_4$. Es bildet sich direct bei der Einwirkung des Chlors auf das Chinon, so wie bei der Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz auf die chinasauren Salze.

Die Einwirkung des Chlors auf das Chinon ist im ersten Augenblicke so heftig, dass man die Substanz bei Beginn der Operation sorgfältig abkühlen muss; gegen das Ende befördert man dagegen die Einwirkung dadurch, dass man das Gefäss mit siedendem Wasser umgiebt. Das Product verflüchtigt sich sodann mit den Salzsäuredämpfen und scheidet sich an den kälteren Theilen des Apparates in gelben, glänzenden Krystallen ab. Man reinigt dieselben durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol.

Das Trichlorchinon bildet kleine gelbe Prismen, die bei 160° schmelzen und schon bei niederer Temperatur sublimiren; es färbt die Haut nicht, ist ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, löslich in warmem Alkohol. Kalilösung färbt es grün und giebt eine braune Lösung, aus welcher sich in der Ruhe lange Nadeln eines rothen Salzes absetzen; die wässrige Lösung dieses Kalisalzes giebt mit Salzsäure rothe Nadeln einer eigenthümlichen Säure.

Starkes Ammoniak färbt es grün, nach und nach wird die Lö-

---

1) Woskresensky (1839), Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 419; Städeler, a. a. O.

sung rothbraun und scheidet in der Ruhe kleine, harte, dunkelbraune Krystalle ab.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unverändert auf.

Schweflige Säure verwandelt es in Trichlorhydrochinon.

Eine weingeistige Lösung von Trichlorchinon fällt weder essigsaures Bleioxyd, noch salpetersaures Silberoxyd.

Uebergechlortes Chinon [1]), Perchlorchinon, Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$. Das Chloranil bildet sich bei der Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf folgende Substanzen: Chinon, phenylige Säure, Oxyphensäure, Anilin, Trichlorphenylsäure, Salicin, Salicylwasserstoff, Salicylsäure, Nitrosalicylsäure, Isatin, Chlorisatin und Bichlorisatin (Benzol, Binitrobenzol, Bittermandelöl, Benzoësäure und Nitrobenzoësäure, Phloridzin, Cumarin und Zimmtsäure geben kein Chloranil).

Die beste Methode, Chloranil darzustellen, besteht darin, Salicin in viel warmem Wasser aufzulösen, Salzsäure hinzuzusetzen und in kleinen Portionen festes chlorsaures Kali zuzufügen, wobei das Gemenge etwas erwärmt wird. Der Zusatz des Salzes verursacht stets eine sehr lebhafte Reaction. Es bildet sich ein gelblichrothes, schweres Oel, das beim Erkalten erstarrt. Man lässt es erkalten, bringt es auf ein Filter, wäscht es aus und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um.

Eben so lässt sich das Chloranil aus phenyliger Säure, Oxyphensäure (Brenzcatechin), Chinon oder Isatin darstellen.

Das Chloranil erscheint in blassgelben, metallisch und perlmutterähnlich glänzenden Krystallen. Es sublimirt vollständig, ohne zu schmelzen und einen Rückstand zu lassen, wenn man vorsichtig erwärmt; bei plötzlichem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich zum Theil. Es ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in kaltem Alkohol; in siedendem Alkohol löst es sich mit blassgelber Farbe und krystallisirt beim Erkalten in irisirenden, dem Bleijodid ähnlichen Blättchen. In Aether löst es sich noch leichter als in Alkohol.

Salpetersäure ist selbst in der Siedehitze ohne Einwirkung auf

---

1) Erdmann (1842), Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 273 und 279; Hofmann, Ann. der Chemie und Pharm. (1844) LII. p. 55; Fritzsche, Journ. für prakt. Chem. XXXI. p. 218; R. Wagner, ibid. LV. p. 70.

das Chloranil; eben so verhalten sich Schwefelsäure und Salzsäure.

Schweflige Säure verwandelt das Chloranil in übergechlortes Hydrochinon.

In der Wärme löst sich das Chloranil leicht in verdünnter Kalilauge zu einer purpurrothen Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Erkalten Blättchen von bichlorchinonsaurem Kali abscheiden. Es löst sich leicht in einer Lösung von Kaliummonosulfuret zu einer gelben Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell braun und endlich schwarz färbt und ein schwarzes, körniges Pulver abscheidet. Behandelt man die gelbe Lösung des Chloranils in Schwefelkalium sogleich nach ihrer Darstellung mit Salzsäure, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether, sowie in Aetzkali löst.

Erhitzt man Chloranil mit wässrigem Ammoniak, so verwandelt es sich in bichlorchinonaminsaures Ammoniak. Bei gelindem Erhitzen mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit erhält man das nämliche Salz, so wie Bichlorchinonamid.

Uebergebromtes Chinon [1]), Perbromchinon, Bromanil, $C_{12} Br_4 O_4$. Wenn man nach Stenhouse Brom auf Pikrinsäure einwirken lässt, so zerfällt die Pikrinsäure zunächst in Bromanil und Bromopikrin [2]):

$$\underbrace{2 C_{12} H_3 (N O_4)_3 O_2}_{\text{Pikrinsäure.}} + 28 Br = \underbrace{C_{12} Br_4 O_4}_{\text{Bromanil.}} + \underbrace{6 C_2 Br_3 (N O_4)}_{\text{Bromopikrin.}} + 6 H Br.$$

Das Bromopikrin wird durch Destillation abgeschieden. Der Rückstand in der Retorte besteht wesentlich aus Bromanil und Pikrinsäure. Letztere zieht man mit heissem Wasser aus und das zurück-

---

1) Stenhouse (1854), Phil. Magaz. VIII. p. 36; Ann. der Chem. u. Pharm. XCI. p. 309; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 464; Pharm. Centralbl. 1854 p. 619.

2) Das Bromopikrin $C_2 Br_3 (N O_4)$ ist dem Chloropikrin (vergl. Bd. I., p. 677) analog zusammengesetzt und *übergebromtes Nitromethylbromür*. Es ist eine farblose Flüssigkeit, weit schwerer als Wasser, riecht dem Chloropikrin sehr ähnlich; seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion. Ohne Zersetzung ist es für sich nicht destillirbar, selbst in Kohlensäuregas nicht. Seine alkoholische Lösung wird erst nach längerer Zeit durch Silberoxyd zersetzt.

bleibende Bromanil befreit man mittelst kalten Alkohols von einem rothen Harze. Das aus Alkohol zweimal umkrystallisirte Bromanil ist rein.

Es bildet prachtvoll goldglänzende Krystallschuppen, im Ansehen dem Chloranil oder dem Jodblei äusserst ähnlich. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt sehr leicht in schwefelgelben Krystallen. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kaltem Alkohol und Aether, in siedendem Alkohol dagegen in beträchtlicher Menge.

Ammoniakderivate des Chinons.

§ 1462. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniakgas durch ein mit Chinon angefülltes Rohr, so färbt sich die Substanz nach und nach grünlich; es eliminirt sich Wasser und nach wenigen Augenblicken erhält man eine schöne, smaragdgrüne Krystallmasse (*Chinonamid*)[1]. In Wasser gelöst, zersetzt sich dieses Product sehr schnell und bildet eine fast schwarze Lösung.

Es enthält vielleicht $C_{12}H_5NO_2 + Aq.$ nach der Gleichung:

$$C_{12}H_4O_4 + NH_3 = C_{12}H_5NO_2 + 2HO.$$

Es gab bei der Analyse:

	Woskresensky.		*Theorie.*
Kohlenstoff	63,17	62,95	62,1
Wasserstoff	4,70	4,96	5,1

Hydrochinon.

Syn.: Farbloses Hydrochinon, Pyrochinol.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_4$.

§ 1463. Dieser mit der Oxyphensäure (dem Brenzcatechin) isomere Körper[2] bildet das Hauptproduct der trocknen Destillation der Chinasäure. Es entsteht ferner bei der Einwirkung reducirender Körper (Zinnchlorür, schweflige Säure) auf Chinon.

Destillirt man Chinasäure bei gelinder Wärme, so erhält man einen festen und einen flüssigen Theil, welcher Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$, Salicylwasserstoff $C_{14}H_6O_4$, phenylige Säure $C_{12}H_6O_2$, Benzol

1) Woskresensky (1845), Journ. für prakt. Chem. XXXIV. p. 251.
2) Wöhler (1844), Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 354; LI. p. 150.

$C_{12}H_6$ und Hydrochinon $C_{12}H_6O_4$ enthält. Folgende Gleichungen geben von der Bildung dieser Producte Rechenschaft:

$$\underbrace{C_{28}H_{22}O_{22}}_{\text{Chinasäure.}} = 2\,\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylige Säure.}} + 2\,C_2O_4 + 10\,HO.$$

$$C_{28}H_{22}O_{22} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Hydrochinon.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure oder Salicylwasserstoff.}} + C_2O_4 + 10\,HO.$$

$$C_{14}H_6O_4 = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}}.$$

Man trennt diese Producte auf folgende Weise: man löst die Masse in einer kleinen Menge heissen Wassers und entfernt vermittelst eines Filters die sich abscheidende theerartige Substanz; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Benzoësäure aus; die filtrirte Flüssigkeit wird darauf der Destillation unterworfen, so lange als noch eine ölige Substanz übergeht; das condensirte Oel wird mit Kali gemischt, in dem es sich fast gänzlich löst und darauf destillirt, so lange als das übergehende Wasser durch Benzol milchig aussieht.

Die Kalilösung ist braun; man sättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt sie; dabei geht phenylige Säure und Salicylwasserstoff über.

Die braune Flüssigkeit endlich, von welcher die öligen Substanzen getrennt worden sind, giebt beim Abdampfen neue Mengen von Benzoësäure und endlich Hydrochinon, das man durch Umkrystallisiren reinigt.

Das einfachste Verfahren, Hydrochinon darzustellen, besteht darin, in eine warm gesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt sein kann, schwefligsaures Gas zu leiten, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist:

$$\underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Chinon.}} + S_2O_4 + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Hydrochinon.}} + S_2O_6.$$

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Prismen mit schief aufgesetzter Endfläche, die sich leicht in Wasser und Alkohol, vorzüglich in der Wärme lösen. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nicht auf Lakmuspapier. In einem Glasrohr erhitzt, schmilzt es schon bei gelinder Wärme und erstarrt beim Ab-

kühlen krystallinisch. Zwischen zwei Schalen erhitzt, sublimirt es in glänzenden Krystallblättern; bei plötzlichem stärkerem Erhitzen zersetzt es sich zum Theil und giebt Chinon und eine grüne Verbindung von Chinon und Hydrochinon.

Das Hydrochinon ist besonders durch sein Verhalten zu oxydirenden Agentien charakterisirt. Mischt man zu seiner Lösung Eisenchlorid, so nimmt dieselbe sogleich eine röthlichschwarze Färbung an und erfüllt sich in wenigen Augenblicken mit prächtigen grünen, metallglänzenden Nadeln. Chlor, salpetersaures Silberoxyd und chromsaures Kali verhalten sich ähnlich; das Silbersalz setzt zu gleicher Zeit Metall; und das chromsaure Kali zugleich grünes Chromoxyd ab. Diese grünen Krystalle sind die schon erwähnte Verbindung von Chinon und Hydrochinon $C_{12} H_4 O_4$, $C_{12} H_6 O_4$.

Die wässrige Lösung von Hydrochinon färbt essigsaures Kupferoxyd gelb und scheidet daraus in der Wärme Kupferoxydul ab, während sich zugleich Chinon verflüchtigt.

Ammoniak ertheilt ihm eine rothbraune Färbung und giebt beim Abdampfen eine braune, huminähnliche Masse. Kali verhält sich ähnlich.

Das Hydrochinon löst sich in einer warmen, mässig concentrirten Lösung von *essigsaurem Bleioxyd* und giebt beim Erkalten farblose, schiefe, rhombische Prismen: $C_{12} H_6 O_4$, $2 C_4 H_3 Pb O + 3$ Aq. Diese Krystalle verlieren über Schwefelsäure 5,23 Proc. Wasser (fast 3 Atome).

§ 1464. Sulfhydrate des Hydrochinons [1]). Es sind zwei Verbindungen des Hydrochinons mit dem Schwefelwasserstoff beschrieben worden.

α) $4 C_{12} H_6 O_4$, $2 HS$. Man erhält diese Verbindung in kleinen, farblosen, platten Prismen, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine bei 40° gesättigte und auf dieser Temperatur erhaltene Lösung von Hydrochinon leitet.

β) $3 C_{12} H_6 O_4$, $2 HS$. Wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine kalte und gesättigte Lösung von Hydrochinon leitet, so bilden sich kleine, farblose, glänzende Krystalle; löst man diese durch gelindes Erwärmen, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder in der Flüssigkeit auf, so schiessen sie beim lang-

1) Wöhler (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 294.

samen Erkalten in grösseren, sehr regelmässigen Rhomboëdern an. In trockner Gestalt lassen sich diese Krystalle unverändert aufbewahren; Wasser entwickelt aber daraus Schwefelwasserstoff, und wenn man die Lösung sieden lässt, wird Hydrochinon regenerirt.

§ 1465. Verbindung von Hydrochinon und Chinon[1]), sogenanntes grünes Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$, $C_{12}H_4O_4$. Setzt man zu einer Lösung von Hydrochinon eine Lösung von Chinon, so fallen grüne Krystalle einer Verbindung beider Körper nieder.

Dieselben grünen Krystalle erhält man durch Behandeln von Hydrochinon mit Chlorwasser, Eisenchlorid, Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder chromsaurem Kali. Bei Anwendung des Silbersalzes erhält man zugleich metallisches Silber, des chromsauren Kalis zugleich grünes Chromoxyd.

Das Chinon liefert die nämliche Verbindung, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefligsaurem Gase mischt, wobei sorgfältig ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist, um nicht das Chinon in farbloses Hydrochinon überzuführen.

Dieselbe Verbindung entsteht beim Mischen einer Chinonlösung mit Zinnchlorür. Sie bildet sich ferner, wenn man Krystalle von Eisenvitriol oder metallisches Zink in die mit Schwefelsäure angesäuerte Chinonlösung bringt oder durch letztere den galvanischen Strom leitet.

Diese Verbindung ist eine der schönsten der organischen Chemie. Stets, wenn sie in einer Flüssigkeit sich bildet, wird sie krystallisirt erhalten. Sie erscheint in langen, platten, dem Murexid (§ 292) ähnlichen Nadeln, deren Farbe sich am besten mit dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern vergleichen lässt. Sie besitzt einen styptischen Geschmack, schmilzt leicht theilweise und verflüchtigt sich, wobei ein Theil des Chinons in gelben Krystallen sublimirt.

Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, in grösserer Menge löslich in warmem. Beim Sieden der Lösung entwickelt sich Chinon und die braune Flüssigkeit enthält Hydrochinon, so wie eine theerähnliche, von einer secundären Zersetzung herrührende Substanz. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe, in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe, die nach und nach an der Luft

1) Wöhler (1843), Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 354; LI. 152.

braun wird, so dass beim Abdampfen eine braune amorphe Masse zurückbleibt.

Ihre weingeistige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls nicht, auf Zusatz von Ammoniak wird das Silber aber sogleich reducirt.

Schweflige Säure löst sie leicht und verwandelt sie in farbloses Hydrochinon.

Gechlorte und gebromte Derivate des Hydrochinons.

§ 1466. Die gechlorten Hydrochinone bilden sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf die gechlorten Chinone. Sie gleichen dem Hydrochinon um so mehr, je weniger Chlor sie enthalten. In keinem dieser Körper wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd angezeigt.

Sie besitzen schwach saure Eigenschaften: in weingeistiger Lösung fällen sie essigsaures Bleioxyd weiss. Ammoniakzusatz vermehrt den Niederschlag.

Gechlortes Hydrochinon [1]), Chlorhydrochinon, $C_{12}H_5ClO_4$. Es bildet sich aus Chlorchinon und schwefliger Säure, sowie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon.

Das Chinon nimmt beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure sogleich eine schwärzlichgrüne Färbung an; nach und nach löst es sich in der Säure auf und giebt eine rothbraune Lösung, die nach vollendeter Reaction farblos wird.

Nach dem Abdampfen erhält man eine Krystallmasse.

Das Chlorhydrochinon krystallisirt in strahlig vereinigten, farblosen Prismen von schwachem Geruch, süsslichem und zugleich brennendem Geschmack, die leicht schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es sublimirt in farblosen, glänzenden Blättern, wobei es sich aber zum Theil zersetzt und einen Kohlerückstand hinterlässt; dieselbe Zersetzung erleidet der Körper, wenn man die Sublimation in einer Kohlensäureatmosphäre vornimmt.

Das Chlorhydrochinon ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und schmilzt schon, sobald es mit Aetherdämpfen zusammenkommt.

---

1) Wöhler (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 155; Städeler, ibid. LXIX. p. 306.

Mischt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird das Silber zu Metall reducirt und die Lösung riecht nach Chinon. Eisenchlorid ertheilt der Flüssigkeit eine dunkelrothbraune Farbe; sie trübt sich später und scheidet dunkelrothbraune Oeltröpfchen aus, die sich nach einiger Zeit in schwarzgrüne Prismen verwandeln. Mit Ammoniak bildet sie eine dunkelblaue Lösung, die nach und nach grün, gelb und endlich rothbraun wird.

Zweifach gechlortes Hydrochinon[1]), Bichlorhydrochinon, $C_{12}H_4Cl_2O_4$. Man erhitzt Bichlorchinon mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure und wäscht die beim Erkalten der farblosen Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle mit kaltem Wasser.

Das Bichlorhydrochinon krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Krystallen, die bei 164° schmelzen und schon bei 120° zu sublimiren beginnen. Sie röthen Lackmus und besitzen einen beissenden Geschmack. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem; eben so in Alkohol, Aether und warmer Essigsäure.

Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Bichlorhydrochinon weiss gefällt.

Es ist wenig löslich in siedender Salzsäure, löst sich in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten heraus. Durch Salpetersäure wird es in Bichlorchinon verwandelt; dieselbe Umwandelung findet statt, wenn man die siedende Lösung mit der hinreichenden Menge Eisenchlorid behandelt; wenn man aber von letzterem nur so viel zusetzt, als die Flüssigkeit sich noch dunkler färbt, so scheiden sich kleine, violette oder schwarzgrüne Krystalle einer Verbindung von Hydrochinon mit Bichlorchinon ab.

Es löst sich in schwachem Kali; die Lösung ist farblos und nimmt an der Luft eine grüne, sodann rothe Färbung an und setzt ein violettes Pulver ab.

Es löst sich auch in Ammoniak zu einer gelben Lösung, die an der Luft roth wird und darauf einen bräunlichen Niederschlag giebt, der eine krystallinische und eine amorphe Substanz enthält.

---

1) Städeler (1849), Ann. der Chemie und Pharm. LXIX. p. 321; Pharm. Centralbl. 1849 p. 293.

Dreifach gechlortes Hydrochinon [1]), Trichlorhydrochinon, $C_{12}H_3Cl_3O_4$. Aus der warm bereiteten Lösung des Trichlorchinons in schwefliger Säure setzen sich beim Erkalten kleine Krystalle, oder beim Abdampfen im Wasserbade ein schweres, beim Erkalten krystallisirendes Oel ab. Ein Theil der Substanz bleibt in Lösung und setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raume über Schwefelsäure ab. Man wäscht das Product mit kaltem Wasser.

Das Trichlorhydrochinon krystallisirt in farblosen Schuppen oder Prismen, welche etwas über 130° schmelzen und zu irisirenden Blättchen sublimiren. Es besitzt einen schwach aromatischen Geruch und einen gewürzhaft brennenden Geschmack. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung röthet Lackmus.

Mit Kali und Ammoniak giebt es farblose Lösungen, die sich an der Luft erst grün, dann roth oder braun färben und auf Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag geben. Der aus der Kalilösung erhaltene Niederschlag besteht aus einem Gemenge hellgelber Blättchen und bläulichschwarzer Krystalle; die ammoniakalische Lösung giebt einen amorphen, fleischrothen Niederschlag.

Das Trichlorhydrochinon wird zum Theil durch concentrirte Salpetersäure oxydirt und in eine Verbindung von Trichlorhydrochinon mit Trichlorchinon verwandelt. Dieselbe Oxydation scheint stattzufinden, wenn man zu der weingeistigen Lösung des Trichlorhydrochinons salpetersaures Silberoxyd setzt; aus dem Gemisch scheidet sich metallisches Silber und gelbe Blättchen ab.

Eisenchlorid scheint sich ähnlich zu verhalten.

Eine weingeistige Lösung von Trichlorhydrochinon fällt essigsaures Bleioxyd weiss.

Uebergechlortes Hydrochinon [2]), Chlorhydranil, $C_{12}H_2Cl_4O_4$. Wird Chloranil mit einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser gekocht, so verwandelt sich die gelbe Farbe der Krystalle allmälig in eine weisse. Sie werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einem Gemische von Aether und schwa-

---

1) Städeler (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 327; Pharm. Centralbl. 1849 p. 294; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 321.

2) Städeler (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 327; Pharm. Centralbl. 1849 p. 295; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 323.

chem Weingeist gelöst, worauf das Chlorhydranil beim langsamen Verdunsten der Aether sich krystallinisch abscheidet. Gewöhnlich sind die Krystalle durch einen fremden Körper schwach bräunlich gefärbt, welcher aber in siedender concentrirter Essigsäure unlöslich ist und dadurch vom Chlorhydranil getrennt werden kann.

Das Chlorhydranil bildet farblose und perlmutterglänzende Blättchen. Es ist geruch- und geschmacklos. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösung röthet Lackmus.

In der Wärme wird es bei 160° etwas bräunlich, bei 220° braun und sublimirt sodann schnell; stärker erhitzt, schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Aus der warm gesättigten Kalilösung setzen sich beim Erkalten Prismen eines Kalisalzes in reichlicher Menge ab, die sich an der Luft schnell roth färben.

Setzt man zu einer Lösung von Chlorhydranil in etwas Alkohol tropfenweise unterchlorigsaures Natron, so erhält man dunkelgrüne Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen und beim Erhitzen Chlorhydranil und einen Kohlerückstand geben.

Mit Wasser erhitzt, das etwas Eisenchlorid oder Salpetersäure enthält, färbt sich das Chlorhydranil gelb. Eben so wirkt salpetersaures Silberoxyd, wenn es der Lösung in schwachem Weingeist zugemischt wird, es scheidet sich metallisches Silber als Silberspiegel oder als graues Pulver aus und aus der siedend heiss filtrirten Lösung krystallisiren beim Erkalten sehr zarte, gelbe, rhombische Tafeln wahrscheinlich von Chloranil oder einer Verbindung von Chloranil mit Chlorhydranil.

Uebergebromtes Hydrochinon[1]), Bromhydranil, $C_{12}H_2Br_4O_4$. Wenn man durch in Alkohol vertheiltes Bromanil unter Erwärmen schweflige Säure leitet, so löst sich das Bromanil unter vollständiger Entfärbung auf.

Durch Verdunsten dieser Lösung erhält man Krystalle von Bromhydranil. Beim Kochen von Bromanil mit schwefliger Säure bildet sich gleichfalls Bromhydranil, aber nur äusserst langsam, da Bromanil und Bromhydranil beide in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

Das Bromhydranil krystallisirt in farblosen, glänzenden Krystal-

---

1) Stenhouse (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 310; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 466; Pharm. Centralbl. 1854 p. 620.

len, die fast unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmilzt und sublimirt beim Erhitzen in weissen, farblosen Blättern.

§ 1467. Gechlorte Derivate der Verbindung des Hydrochinons und des Chinons [1]). Die gechlorten Derivate des Hydrochinons verbinden sich mit den gechlorten Derivaten des Chinons.

Die einfach gechlorte Verbindung, $C_{12} H_5 Cl O_4$, $C_{12} H_3 Cl O_4$ wird erhalten, indem man eine wässrige Lösung von gechlortem Hydrochinon mit gechlortem Chinon digerirt, oder Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid behandelt, oder endlich concentrirte Salzsäure auf Chinon einwirken lässt. Sie erscheint als Oel, das nach einiger Zeit zu einer grünlichbraunen Krystallmasse erstarrt. Wird letztere in eine Glasröhre eingeschlossen, so sublimirt sie beim Erwärmen in braunen Nadeln, welche die Haut stark purpurroth färben. Sie röthet Lackmus und fällt eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd weiss. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie entfärbt.

Die zweifach gechlorte Verbindung, $C_{12} H_4 Cl_2 O_4$, $C_{12} H_2 Cl_2 O_4$ bildet sich bei der Digestion einer wässrigen Lösung von Bichlorhydrochinon mit Bichlorchinon. Sie entsteht auch beim Behandeln von Bichlorhydrochinon mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid (ein Ueberschuss des letzteren würde nur Bichlorchinon geben). Dieselbe Verbindung bildet sich endlich beim Mischen einer Lösung von Bichlorhydrochinon in schwachem Weingeist mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd: die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, aber bald bildet sich ein Metallspiegel, und je nach der Concentration des Gemenges, setzt sich auch ein krystallinischer, bald violetter, bald gelber Niederschlag ab. Die gelben Krystalle sind die wasserfreie Verbindung; die violetten Krystalle enthalten Krystallwasser (4 Aq.), welches schon bei 70°, sowie über Schwefelsäure fortgeht.

Die wasserhaltige Verbindung bildet gewöhnlich kleine, dunkelviolette Prismen, oder schwarzgrüne, lange Nadeln; über Schwefelsäure, sowie mit etwas Alkohol zusammengebracht, wird sie entwässert und gelb. Die wasserfreie Verbindung ist in der Kälte gelb;

---

1) Städeler (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 307, 314, 323.

beim Erhitzen bis über 110° wird sie roth; sie hat einen schwachen, dem Bichlorchinon ähnlichen Geruch; ihr Geschmack ist brennend. Sie schmilzt bei 120° zu einer rothen Flüssigkeit und giebt ein aus Bichlorchinon und Bichlorhydrochinon bestehendes Sublimat.

Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in siedendem Wasser; sie setzt sich daraus beim Erkalten entweder als Hydrat oder wasserfrei ab. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösung wird durch unterchlorigsaures Natron grün gefärbt.

Sie löst sich in Kali und Ammoniak mit grüner Farbe auf; die Kalilösung wird schnell roth, durch Salzsäure aber nicht gefällt, während die ebenfalls rothgewordene ammoniakalische Lösung mit Salzsäure einen blasscochenillrothen Niederschlag giebt.

Concentrirte und warme Essigsäure löst sie mit dunkelrother Farbe auf und scheidet sie beim Erkalten in dunkelgelben, dünnen Prismen ab.

Die dreifach gechlorte Verbindung, $C_{12}H_3Cl_3O_4$, $C_{12}HCl_3O_4$ scheint sich zu bilden, wenn man Trichlorchinon mit einer Menge schwefliger Säure kocht, welche zur vollständigen Umwandelung dieser Substanz in Trichlorhydrochinon unzureichend ist; man erhält auf diese Weise eine rothbraune Flüssigkeit, an deren Oberfläche sich dicke Oeltröpfchen ausscheiden.

Ueberschüssige schweflige Säure würde dieses Product in Trichlorhydrochinon überführen.

Die übergechlorte Verbindung, $C_{12}H_2Cl_4O_4$, $C_{12}Cl_4O_4$ scheint sich mit Ueberchlorhydrochinon und salpetersaurem Silberoxyd zu bilden.

Chinonsäure.

Zusammensetzung: $C_{12}H_4O_8 = C_{12}H_2O_6, 2HO$.

§ 1468. Diese Säure ist isolirt noch nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man einige gechlorte und gebromte Derivate.

Gechlorte und gebromte Derivate der Chinonsäure.

§ 1469. Bichlorochinonsäure[1]), Chloranilsäure, $C_{12}H_2Cl_2O_6 + 2$ Aq. Löst man Chloranil in der Wärme in Kalilauge und

1) Erdmann (1841), Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 281.

setzt zu der Lösung Salzsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine gelblichrothe Farbe an und setzt bald die Chloranilsäure in rothweissen, glimmerartig glänzenden Schuppen ab, die nach dem Sammeln auf dem Filter mennigroth erscheinen.

In einem Probirglase erhitzt, sublimiren diese Krystalle zum Theil unverändert, ein Theil jedoch bräunt und zersetzt sich. Die Krystalle enthalten zwei Atome Krystallwasser = 7,1 Proc., welche bei 115° fortgehen.

Die Chloranilsäure löst sich in Wasser mit violetter Farbe; Salzsäure oder Schwefelsäure entfärbt die wässrige Lösung und scheidet die Chloranilsäure aus.

Die neutralen chloranilsauren Salze enthälten 2 At. Base.

Das *neutrale Ammoniaksalz* erhält man durch Erwärmen von Chloranil mit wässrigem Ammoniak; es ist dem Kalisalz ähnlich.

Das *Kalisalz*, $C_{12} K_2 Cl_2 O_8 + 2$ Aq. scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Chloranil in Kalilauge in Krystallen so vollständig ab, dass die Mutterlauge kaum eine röthliche oder bräunliche Farbe behält. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser.

Bei stärkerer Hitze verbrennen sie unter schwacher Verpuffung und Ausstossung von Purpurdämpfen. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit violetter Purpurfarbe; sie sind wenig löslich in Kali.

Die wässrige Lösung fällt mehrere Metalloxydlösungen.

Das *Barytsalz* erhält man mit dem Chlorbaryum in rothbraunen, glimmerartig glänzenden, in siedendem Wasser sehr wenig löslichen Schuppen.

Das *Nickel-* und *Kobaltsalz* werden durch chloranilsaures Kali nicht gefällt.

Das *Kupfersalz* ist ein grünlichbrauner Niederschlag.

Das *Eisensalz* ist ein schwärzlicher Niederschlag, den man mit salpetersaurem Eisenoxyd erhält. Die Eisenoxydulsalze werden durch chloranilsaures Kali nicht gefällt.

Das *Bleisalz* ist ein brauner Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $C_{12} Ag_2 Cl_2 O_8$ mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, ist ein braunrother, pulverförmiger Niederschlag, der sich in Wasser sehr sparsam mit röthlicher Farbe löst.

Das *Quecksilbersalz* ist ein gelblichbrauner Niederschlag, den

man mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält. Quecksilberchlorid wird durch chloranilsaures Kali nicht gefällt.

§ 1469a. Bibromochinonsäure [1]), Bromanilsäure, $C_{12} H_2 Br_2 O_8$. Man erhält sie durch Zersetzen des Kalisalzes in schönen, glänzenden, rothen Blättern, die in Alkohol und Wasser mit tiefpurpurrother, in Aether mit gelber Farbe löslich sind. Durch längere Digestion mit Wasser scheint Bromanil auch etwas von der Säure zu bilden, denn das Wasser färbt sich allmälig purpurroth.

Das *Kalisalz* erhält man durch Auflösen von Bromanil in heisser Kalilauge; beim Erkalten der purpurrothen Flüssigkeit scheidet es sich in dunkelbraunrothen Nadeln aus.

Die wässrige Lösung verhält sich gegen Metallsalze ganz wie die des chloranilsauren Kalis.

Chlorür der Chinonsäure.

Zusammensetzung: $C_{12} H_2 O_4, Cl_2$.

§ 1469b. Das Bichlorchinon (§ 1461) lässt sich seinem Verhalten gegen die Alkalien nach als das Chlorür der Chinonsäure betrachten.

Das übergechlorte Chinon (Chloranil) repräsentirt aus dem nämlichen Grunde das Chlorür der Bichlorchinonsäure.

Amide der Chinonsäure.

§ 1470. Wenn die Chinonsäure isolirt worden wäre, so würde sie zwei Amide, ein neutrales und ein saures, geben.

Gechlorte Derivate der Amide der Chinonsäure.

§ 1471. Man kennt zwei, den beiden Ammoniaksalzen der Bichlorchinonsäure entsprechende Amide: das eine, das Bichlorchinonamid, entspricht dem neutralen Ammoniaksalz, das andere, die Bichlorchinonaminsäure, entspricht dem sauren Ammoniaksalze:

Bichlorchinonamid

$$C_{12} H_4 Cl_2 N_2 O_4 = \underbrace{C_{12} Cl_2 (N H_4)_2 O_8}_{\text{Neutrales bichlorchinonsaures Ammoniak.}} - 4 H O.$$

1) Stenhouse (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 311; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 466; Pharm. Centralbl. 1854 p. 620.

Bichlorchinonaminsäure

$$C_{12}H_3Cl_2NO_6 = \underbrace{C_{12}Cl_2H(NH_4)O_6}_{\text{Saures bichlorchinonsaures Ammoniak.}} - 2HO$$

§ 1472. Bichlorchinonamid [1]), Chloranilamid, $C_{12}H_4Cl_2N_2O_4$. Erhitzt man ein Gemenge von Chloranil, Alkohol und Ammoniak, so wird die Flüssigkeit rothbraun und es löst sich ein Theil der Substanz (die Flüssigkeit enthält bichlorchinonaminsaures Ammoniak) auf, während ein anderer Theil als braunrother Niederschlag zurückbleibt. Man wäscht zuerst den Niederschlag in Alkohol, löst ihn dann in Alkohol auf, setzt etwas Kali hinzu und erhitzt gelinde. Sobald alles gelöst ist, filtrirt man, wenn nöthig; sodann neutralisirt man das Kali darin durch eine Säure. Es bildet sich fast sogleich ein braunrother krystallinischer Niederschlag, der um so schöner ist, je mehr man Alkohol angewendet hatte und je tiefer die Flüssigkeit war. Es darf jedoch nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst das Kali das Product zerstören würde.

In trocknem Zustande erscheint das Bichlorchinonamid als dunkelcarmoisinrothes, fast metallglänzendes, krystallinisches Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Auf einer Glasplatte erhitzt, sublimirt es zum Theil, während ein anderer Theil zerstört wird.

Durch Salzsäure, selbst siedende, wird es nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe auf; Wasser scheidet es aus dieser Lösung fast vollständig ab. In Ammoniak ist es nicht löslich.

§ 1473. Bichlorchinonaminsäure [2]), Chloranilam oder Chloranilamsäure, $C_{12}H_3Cl_2NO_6 + 5$ Aq. Erwärmt man Chloranil mit wässrigem Ammoniak, so löst sich dasselbe langsam, ohne Gasentwickelung, zu einer tiefblutrothen Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Abdampfen Krystalle des Ammoniaksalzes absetzen. Versetzt man die gesättigte Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure,

---

1) Laurent (1846), Revue scientif. XIX. p. 141; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 283.

2) Erdmann (1841), Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 287; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. 493; Revue scientif. XIX. p. 141; Compt. rend. des trav. de Chim. 1846 p. 178.

so nimmt sie eine violette Färbung an und scheidet nach dem Erkalten schwarze, diamantglänzende, oft zolllange Nadeln aus, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt. Diese Nadeln sind Bichlorchinonaminsäure; in Wasser löst sie sich in kleiner Menge mit violetter Färbung.

Die wässrige Lösung fällt Metalloxydlösungen. Mit Kali behandelt, entwickelt sie Ammoniak und verwandelt sich in bichlorchinonsaures Kali. In der Kälte wird sie durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht verändert, in der Siedehitze wird aber daraus Bichlorchinonsäure abgeschieden.

Das *Ammoniaksalz* oder Chloranilammon, $C_{12}H_2(NH_4)Cl_2NO_6 + 4$ Aq. bildet kleine flache Nadeln von kastanienbrauner Farbe und ziemlich starkem Glanze. Es enthält 26,6 Proc. Wasser, das bei 120° entweicht. In Wasser löst es sich, besonders in der Wärme, mit purpurrother Farbe. Seine Lösung fällt Metalloxydsalze.

Das *Barytsalz* ist ein hellbrauner Niederschlag, der sich in warmem Wasser mit purpurrother Farbe auflöst.

Das *Kupfersalz* ist ein grünlichbrauner Niederschlag, den man mit essigsaurem Kupferoxyd erhält; schwefelsaures Kupferoxyd bildet diesen Niederschlag erst nach einiger Zeit.

Das *Bleisalz* ist ein braunrother Niederschlag.

Das *Quecksilbersalz* fällt in salpetersaurem Quecksilberoxydul als dunkelbrauner Niederschlag. Quecksilberchlorid wird durch bichlorchinonaminsaures Ammoniak nicht gefällt.

Das *Silbersalz*, $C_{12}H_2AgCl_2NO_6$, mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, bildet braune, oft krystallinische Flocken, die sich sehr leicht zu verändern scheinen.

Gebromte Derivate der Amide der Chinonsäure.

§ 147Da. Die gebromten Derivate der Amide der Chinonsäure entsprechen vollkommen den gechlorten Derivaten.

Das Bibromchinonamid[1]), Bromanilamid, $C_{12}H_4Br_2N_2O_4$ erhält man durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in Alkohol, in welchem sich Bromanil zertheilt befindet, oder, wenn man Bromanil mit Alkohol und wässrigem Ammoniak erwärmt.

---

1) Stenhouse (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 312; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 466; Pharm. Centralbl. 1854 p. 620.

Es ist ein braunrothes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver. Es sublimirt unter theilweisem Verkohlen in braunen Krystallen.

Die Bibromchinonaminsäure[1]), Bromanilam oder Bromanilamsäure scheint sich als Ammoniaksalz zu bilden, wenn man Bromanil in starkem, wässrigem Ammoniak auflöst. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Bromanilamsäure als fast schwarze Nadeln ausgeschieden, während, wenn dabei Erhitzung nicht sorgfältig vermieden wird, Entfärbung eintritt und sich Krystalle ausscheiden, die ganz das Aussehen der Bromanilsäure haben.

II. *Benzoësäure- oder Phenyl-Ameisensäuregruppe.*

§ 1474. Die Verbindungen der Benzoësäuregruppe können in zwei Untergruppen getheilt werden, welche genannt werden können *Benzoësäure-Untergruppe* und *Stilbin-Untergruppe.*

Die Verbindungen der ersten Untergruppe repräsentiren die Typen Metall, Oxyd, Chlorür, Ammoniak etc., in welchen der Wasserstoff durch das Radikal *Benzoyl* $C_{14}H_5O_2$ = Bz oder durch secundäre Radikale (*Chlorbenzoyl* $C_{14}H_4ClO_2$, *Nitrobenzoyl* $C_{14}H_4(NO_4)O_2$ etc.) ersetzt worden ist.

Die Hauptglieder dieser Untergruppe sind:

α) Benzoësäure-Untergruppe.

Benzoyl	$C_{28}H_{10}O_4$	$= \left.\begin{matrix}Bz\\Bz\end{matrix}\right\}$,
Benzoylhydrür	$C_{14}H_6O_2$	$= \left.\begin{matrix}Bz\\H\end{matrix}\right\}$,
Wasserfreie Benzoësäure oder Benzoyloxyd	$C_{28}H_{10}O_6$	$= \left.\begin{matrix}BzO\\BzO\end{matrix}\right\}$,
Benzoësäurehydrat	$C_{14}H_6O_4$	$= \left.\begin{matrix}BzO\\HO\end{matrix}\right\}$,
Benzoylsulfuret	$C_{28}H_{10}O_4S_2$ (?)	$= \left.\begin{matrix}BzS\\BzS\end{matrix}\right\}$,
Benzoylchlorür	$C_{14}H_5O_2Cl$	$= \left.\begin{matrix}Bz\\Cl\end{matrix}\right\}$,

1) Stenhouse (1854), a. a. O.

Benzoylbromür	$C_{14}H_5O_2Br$	$= \left.\begin{matrix}Bz\\Br\end{matrix}\right\}$,
Benzoyljodür	$C_{14}H_5O_2J$	$= \left.\begin{matrix}Bz\\J\end{matrix}\right\}$,
Benzamid	$C_{14}H_7NO_2$	$= N\left\{\begin{matrix}Bz\\H\\H\end{matrix}\right.$
Benzoylcyanür	$C_{16}H_5NO_2$ (?)	$= \left.\begin{matrix}Bz\\Cy\end{matrix}\right\}$.

Vorstehenden Verbindungen schliessen sich direct mehrere Substanzen an, welche als Radikal ein Multiplum des Benzoyls vereinigt mit Wasserstoff $C_{28}H_{11}O_4 = Bz_2H$, ein Radikal, das man *Stilbyl* nennen könnte, zu enthalten scheinen. Diese Substanzen sind:

β) Stilbin-Untergruppe.

Benzoïn oder Stilbylhydrür	$C_{28}H_{12}O_4$	$= \left.\begin{matrix}Bz_2H\\H\end{matrix}\right\}$,
Benzil [1]), dem Benzoyl isomer	$C_{28}H_{10}O_4$	$= Bz_2$,
Benzil- oder Stilbinsäure	$C_{28}H_{12}O_6$	$= \left.\begin{matrix}Bz_2H.O\\HO\end{matrix}\right\}$,
Benzil- oder Stilbylchlorür	$C_{28}H_{11}O_4Cl$	$= \left.\begin{matrix}Bz_2H\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Die Verbindungen der Stilbin-Untergruppe werden sämmtlich mit dem Benzoïn (oder Stilbylhydrür) dargestellt, welches selbst durch Andersgruppirung der Moleküle des Benzolhydrürs entsteht; unter dem Einflusse kräftiger Oxydationsmittel gehen die Stilbinverbindungen wieder in Benzoësäureverbindungen über.

§ 1475. Mehrere Reactionen verknüpfen die Benzoësäuregruppe mit der Phenylsäuregruppe: die Benzoësäure z. B. spaltet sich durch Baryt in Kohlensäure und Phenylwasserstoff (Benzol); das Benzamid verliert durch wasserentziehende Mittel die Elemente des Wassers, um sich in Phenylcyanür (Benzonitril) zu verwandeln; das Nitrobenzamid geht durch Schwefelwasserstoff in Phenyl-Harnstoff (§ 237) über etc. Es besteht demnach zwischen der Phenylsäuregruppe und Benzoësäuregruppe dieselbe Beziehung wie zwischen der Methylgruppe und der Essigsäuregruppe: ist die Essigsäure Methyl-Ameisensäure, d. h. Ameisensäure, in welcher der nicht basische Wasserstoff

1) Das Benzil verhält sich zur Benzilsäure wie das ölbildende Gas zum Alkohol.

durch Methyl ersetzt worden ist, so muss man auch die Benzoësäure als Phenyl-Ameisensäure betrachten:

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_2 H O_2 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$,
Essigsäure oder Methyl-Ameisensäure	$C_4 H_4 O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_2 (C_2 H_3) O_2 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$,
Benzoësäure oder Phenyl-Ameisensäure	$C_{14} H_6 O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_2 (C_{12} H_5) O_2 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$.

An die Chinongruppe schliessen sich die Benzoësäureverbindungen insofern an, als man unter den Producten der Destillation der Chinasäure Benzoësäure findet.

Durch Behandlung der Benzoësäureverbindungen mit verschiedenen chemischen Agentien erhält man übrigens keine Chinonverbindungen.

α) Benzoësäure-Untergruppe.

Benzoyl.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{10} O_4 = C_{14} H_5 O_2, C_{14} H_5 O_2$.

§ 1476. Diese Verbindung ist noch nicht dargestellt worden. Früher hielt man dafür die krystallinische Substanz, die sich bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxydes bildet (siehe § 1522, *benzoësaures Phenyloxyd*).

Benzoylwasserstoff.

Syn.: Bittermandelöl, Benzoïlöl.

Zusammensetzung: $C_{14} H_6 O_2 = C_{14} H_5 O_2, H$.

§ 1477. Der Benzoylwasserstoff bildet sich bei der Metamorphose mehrerer Verbindungen der Benzoësäurereihe, so bei der Oxydation des Amygdalins (§ 1506) und der Amygdalinsäure (§ 1507) mit Salpetersäure; der Formobenzoylsäure (1504) mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure; des Stilbens (§ 1496) mit Chromsäure; des Chinaamylhydrürs (§ 1667), der Zimmtsäure (§ 1677), des Styracins (§ 1693) und des Benzoëalkohols (§ 1816)[1]) mit Salpetersäure etc. Er entsteht ferner neben anderen Producten, wenn man Bromsäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein auf Albumin, Fibrin, Caseïn oder Leim einwirken lässt[2]). Das flüchtige

1) Cannizaro (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 129.

2) Schlieper, Ann. der Chemie und Pharm. LIX. p. 1; Guckelberger, ibid. LXIV. p. 39.

Oel endlich, welches sich bei der Digestion von bitteren Mandeln mit Wasser bildet, besteht auch zum grössten Theile aus Benzoylhydrür.

Man verdankt den Untersuchungen von Liebig und Wöhler die Kenntniss der Bildung, der Zusammensetzung und der hauptsächlichsten Metamorphosen des Benzoylhydrürs. Diese Chemiker [1]) zeigten, dass die bitteren Mandeln eine krystallisirte Substanz, das Amygdalin, enthalten, welches sich durch die Einwirkung eines eigenthümlichen Fermentes, Emulsin oder Synaptase (von συνάπτω, ich vereinige) genannt, in Benzolwasserstoff verwandelt. Die süssen Mandeln enthalten gleichfalls Emulsin [2]), aber kein Amygdalin.

---

1) Liebig und Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 1; Poggend. Ann. XLI. p. 345.

2) Robiquet, Journ. de Pharm. XXIV. p. 326; Thomson und Richardson, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 180; Ortloff, Arch. der Pharm. XLVIII. p. 16; Bull, Ann. der Chem. u. Pharm. LXIX. p. 145; Pharm. Centralbl. 1849 p. 352; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 493.

Zur Darstellung der Synaptase werden fein gestossene, süsse Mandeln durch Auspressen vom Oel befreit, zuerst mit dem doppelten, später noch einmal mit dem gleichen Gewicht Wasser zur Emulsion angerührt, und jedes Mal die Flüssigkeit von dem Rückstand durch Auspressen getrennt; die Flüssigkeit in einem leicht bedeckten Gefässe sich selbst bei 20—25° überlassen, trennt sich nach etwa 12 Stunden in zwei Theile, indem ein rahmartiges Coagulum an der Oberfläche sich ausscheidet; aus der unteren wässrigen Schicht fällt man unmittelbar, oder nachdem man zuerst einen durch Essigsäure in ihr entstehenden Niederschlag abfiltrirt hat (nach 2—3 Tagen giebt die wässrige Schicht mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr), durch Zusatz des doppelten Volumens von Alkohol von 85 Proc. die Synaptase. Bull erhielt aus 1 Kilogr. Mandeln 12 Gramme. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure in dünnen Schichten schnell getrocknet. Man erhält so eine vollkommen weisse, leicht bröckliche Substanz.

Die Eigenschaft der Synaptase, durch Alkohol gefällt zu werden, gehört nicht der Synaptase selbst an, sondern dieselbe beruht auf der Gegenwart phosphorsaurer Salze, die man nicht trennen kann. Die Synaptase reagirt deutlich sauer, und durch die Säure bleiben diese Salze in der Emulsion süsser Mandeln gelöst.

Erhitzt man die wässrige Lösung der Synaptase bis zum Sieden, so scheidet sich ein weisser, körniger Niederschlag ab; beim Erkalten löst sich derselbe vollständig in der überstehenden Flüssigkeit. Der Niederschlag enthält Mineralsubstanzen in reichlicher Menge (aus phosphorsaurer Magnesia und phosphorsaurem Kalk bestehend; ein Versuch gab bis zu 50,11 Proc.). Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Zersetzungsproducte der Synaptase. Letztere wird durch Wärme nicht coagulirt, wohl aber zersetzt (Bull).

Bei Gegenwart dieses Fermentes verwandelt sich das Amygdalin in Benzoylwasserstoff, Blausäure und Krümelzucker:

$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin.}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure.}} + 2\,\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}.$$

Unter den Producten dieser Umwandelung findet sich auch Ameisensäure, diese Säure ist aber augenscheinlich das Product einer Umsetzung der Blausäure.

Um das Amygdalin umzuwandeln, braucht man nur zerstossene bittere Mandeln mit Wasser anzurühren, der Geruch nach Blausäure kommt augenblicklich zum Vorschein. Die Luft scheint zur Einleitung der Reaction unerlässlich zu sein, da der Sauerstoff wahrscheinlich die Synaptase verändert und in Ferment umwandelt. Eine 5—6 Stunden lang unterhaltene Temperatur von 30—40° begünstigt

---

Die Synaptase verliert ihre Eigenschaft Amygdalin in Benzoylwasserstoff überzuführen, wenn man seine wässrige Lösung bis zum Sieden erhitzt; sie behält aber diese Eigenschaft, wenn man sie in trockner Gestalt, selbst stundenlang bei 100° erhitzt.

Die wässrige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd vollständig gefällt; die filtrirte Flüssigkeit reagirt nicht mehr auf Amygdalin; der Bleiniederschlag verwandelt letzteres in Benzoylwasserstoff.

An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur geht die Synaptaselösung leicht in Fäulniss über, entwickelt Gase und wird trübe; trotzdem wirkt sie noch lange auf Amygdalin.

Unter den Zersetzungsproducten der Synaptase findet sich auch Milchsäure.

Die Analyse der Synaptase gab:

	Thomson und Richardson.		*Bull.*		
Kohlenstoff	48,78	48,40	43,59	43,74	42,75
Wasserstoff	7,79	7,68	6,96	7,33	7,37
Stickstoff	18,81	18,64	11,64	11,40	11,52
Schwefel	,,	,,	1,25	37,53	38,36
Sauerstoff	24,62	25,28	36,56		
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Thomson und Richardson erwähnen weder in der Synaptase, noch in den mineralischen Bestandtheilen der Gegenwart des Schwefels. Der Aschengehalt betrug nach Bull 22 und 35,8 Proc., welche bei der obenangeführten Analyse deducirt worden sind.

Nach Thomson und Richardson erhält man beim Sieden der Synaptase mit Baryt eine eigenthümliche Säure (*Emulsinsäure*); es entwickelt sich bei dieser Reaction Ammoniak.

die Reaction. Es genügt eine sehr kleine Menge Synaptase, um das Amygdalin zu zersetzen. Bei 100° verlieren die Synaptase, eine Emulsion von süssen Mandeln und die gestossenen bitteren Mandeln die Eigenschaft, auf einander zu reagiren; siedender Alkohol zerstört gleichfalls diese Eigenschaft.

Man erhält das Bittermandelöl eben so wie die übrigen flüchtigen Oele durch Destillation von ausgepressten bitteren Mandeln mit Wasser. Man befreit zu diesem Zwecke die zerstossenen Mandeln durch Pressen, ohne Anwendung von Wärme, von dem grössten Theile des fetten Oeles, rührt dann den Pressrückstand mit kaltem Wasser an und lässt ihn 12—24 Stunden damit stehen. Hierauf setzt man grössere Mengen von Wasser hinzu und destillirt, oder noch besser wird Wasserdampf so lange durch die mit kaltem Wasser digerirte Masse geleitet, bis die übergehende Flüssigkeit kein Oel mehr enthält. Hierdurch wird die Gefahr des Anbrennens und des Uebersteigens der Masse am besten vermieden. Das zuerst übergehende Wasser ist klar und enthält viel Oel gelöst, später geht das Wasser milchig über; sobald es wieder klar destillirt, unterbricht man die Destillation, da dann kein Oel mehr erhalten wird.

Das rohe Bittermandelöl ist kein reiner Benzoylwasserstoff, sondern enthält stets Blausäure oder gewöhnlich auch in kleiner Menge Benzoësäure, so wie ein Product der Einwirkung der Blausäure auf den Benzoylwasserstoff (siehe § 1502, Benzimid oder Cyanobenzoylwasserstoff). Das Oel lässt sich durch fractionirte Destillation reinigen: die Blausäure geht mit den ersten Antheilen über, während der reine Benzoylwasserstoff mit den letzten überdestillirt; die anderen Unreinigkeiten bleiben in der Retorte, wenn man nicht zur Trockne destillirt.

Die Blausäure lässt sich auch leicht durch chemische Mittel entfernen. Man braucht zu diesem Behufe das Oel nur einige Tage lang mit fein gepulvertem und mit Wasser zertheiltem Quecksilberoxyd hinzustellen; man schüttelt öfters um und rectificirt sodann das Oel. Die Blausäure bleibt in Gestalt von Cyanquecksilber zurück.

Nach einer anderen Reinigungsmethode schüttelt man das Bittermandelöl mit Kalkmilch und einer Lösung von Eisenchlorür und destillirt es darauf über diese Substanzen; vermittelst einer Pipette trennt man das Oel von den wässrigen Theilen und rectificirt es über Kalk.

Dem Bittermandelöl ähnliche Oele erhält man durch Destillation der Blätter, der Rinde und der Früchte oder Kerne des Kirschlorbeerbaumes (*Prunus laurocerasus*), des Pfirsichbaumes, des Pflaumen- und Kirschbaumes u. s. w.

§ 1478. Im gereinigten Zustande erscheint das Bittermandelöl als farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum; es ist von eigenthümlichem Geruche und brennend aromatischem Geschmacke. Sein spec. Gewicht = 1,043. Es entzündet sich leicht und brennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Es siedet bei 180°. Es löst sich in 30 Th. Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

Völlig von Blausäure befreit, wirkt es nur reizend, nicht giftig.

Sein Dampf lässt sich durch ein glühendes Rohr leiten, ohne dass Zersetzung eintritt; ist aber das glühende Rohr mit Bimssteinstückchen angefüllt, so zersetzt sich das Bittermandelöl in Benzol und Kohlenoxyd:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} + C_2O_2$$ [1].

In trocknem und feuchtem Sauerstoffgas oder an der Luft verwandelt es sich unter Absorption von Sauerstoff in Benzoësäure [2]. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung benzoësaures Kali. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht, löst es sich auf, und, wenn der Zutritt der Luft sorgfältig vermieden wurde, scheidet sich benzoësaures Kali in Krystallblättchen ab; auf Zusatz von Wasser löst sich dieses Salz auf und es scheidet sich Benzalkohol (§ 1816) in Gestalt eines Oeles aus [3]:

$$\underbrace{2\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoësäure.}} + KO,\,HO = \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzalkohol.}} + \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}}$$

Beim Erwärmen von Bittermandelöl mit weingeistigem Kali bildet sich benzoësaures Kali und ebenfalls Benzalkohol [4].

---

1) Barreswil und Boudault, Journ. de Pharm. (3) V. p. 267.

2) Stenhouse (1854), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXIX. p. 253; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 62.

3) Cannizaro (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 129; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 206.

4) List und Limpricht (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 190; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 206.

Mischt man blausäurehaltiges Bittermandelöl mit weingeistiger gesättigter Kalilösung, so erstarrt es nach einiger Zeit und ist dann in das isomere Benzoïn (§ 1564) verwandelt.

Gewöhnliche und siedende Salpetersäure verwandelt es nur schwierig in Benzoësäure; rauchende Salpetersäure führt es in Nitrobenzoylwasserstoff (§ 1481) über. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Rothfärbung auf; bei höherer Temperatur schwärzt sich das Gemisch und entwickelt schweflige Säure. Rauchende Schwefelsäure geht mit dem Bittermandelöl eine eigenthümliche Verbindung (§ 1498 a) ein; unter gewissen Bedingungen bildet sie Krystalle (*benzoësaurer Benzoylwasserstoff*, § 1479), deren chemische Natur noch nicht hinlänglich festgestellt ist; die nämlichen Krystalle bilden sich bei der Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Benzoylwasserstoff.

Wässriges Ammoniak verwandelt das Bittermandelöl in eine krystallinische Masse, die grösstentheils aus Hydrobenzamid, ausserdem aus anderen wenig bekannten Derivaten besteht (siehe § 1482). Enthält das Bittermandelöl noch Blausäure, so kommen die Elemente desselben bei der Reaction in Betracht (siehe § 1503, *Cyanazobenzoylhydrür*)[1].

Harnstoff und Anilin verhalten sich gegen Bittermandelöl dem Ammoniak ähnlich (§ 1491).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bildet eigenthümliche, schwefelhaltige Derivate (§ 1492). Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak liefert ein sulfocyanwasserstoffsaures Derivat (§ 1508).

Die zweifach schwefligsauren Alkalien verbinden sich mit dem Benzoylwasserstoff zu in Wasser löslichen Producten (siehe § 1497).

Trocknes Chlorgas verwandelt das Benzoylhydrür in Benzoylchlorür (§ 1544). Feuchtes Chlorgas bildet benzoësauren Benzoylwasserstoff (§ 1479).

Phosphorsuperchlorid giebt mit dem Bittermandelöl Phosphoroxychlorür, so wie einen eigenthümlichen gechlorten Körper (§ 1480):

---

1) Fownes, Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 363; Rochleder, ibid. XLI. p. 89; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 24.

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} + PCl_5 = PCl_3O_2 + \underbrace{C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorobenzol.}}.$$

Chlorschwefel erhitzt sich mit dem Bittermandelöl unter Entwickelung von Salzsäure.

Wenn man nach 24 stündigem Stehen die ölige Substanz mit Ammoniak und sodann mit Aether schüttelt, so erhält man drei Schichten: die untere besteht aus Schwefel, die mittlere ist eine wässrige Salmiaklösung, die obere ist eine ätherische Lösung von benzoësaurem Benzoylwasserstoff.

Das Brom löst sich leicht in Benzoylhydrür und bildet Benzoylbromür (§ 1548). Jod greift es nicht an.

Kalium löst sich in vollkommen trocknem Bittermandelöl nach und nach vollständig auf, ohne Wasserstoffgas zu entwickeln (?); das Oel verdickt sich und wird braun.

§ 1479. Benzoësaurer Benzoylwasserstoff [1]). Leitet man feuchtes Chlorgas in noch blausäurehaltiges Bittermandelöl, so erhitzt sich die Flüssigkeit beträchtlich; lässt man dieselbe einige Stunden lang stehen, so erstarrt sie fast gänzlich zu einer Krystallmasse, die sich in kaltem Aether nur zum Theil auflöst und ein weisses, krystallinisches, aus kleinen, geraden Prismen bestehendes Pulver zurücklässt.

Nach Liebig ist dieser Körper neutral, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Aether. Er schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unverändert. Eine weingeistige Kalilösung löst ihn auf; aus der Lösung setzen sich nach einiger Zeit Krystalle von benzoësaurem Kali ab.

Nach Laurent bildet sich der nämliche Körper, wenn man eine Mischung von Bittermandelöl mit rauchender Schwefelsäure stehen lässt. Man erhält ihn bald in geraden, rectangulären Prismen, die hinsichtlich der Form und der Eigenschaften mit den vorhergehenden Krystallen übereinstimmen, bald in Nadeln, aus schiefen, rhombischen Prismen bestehend. Beide Arten von Krystallen behalten

1) Robiquet und Boutron-Charland (1830), Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 371; Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. XVIII. p. 324; Liebig und Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 145; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 289; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 192; Journ. für prakt. Chem. XII. p. 416.

selbst nach wiederholtem Auflösen in Alkohol ihre Form bei; die ersteren Krystalle lassen sich leicht in die letzteren überführen, wenn man dieselben einige Augenblicke im geschmolzenen Zustande erhält, oder sie in siedendem Alkohol auflöst; aus diesem setzen sich beim Erkalten schiefe, rhombische Säulen ab.

Die Krystalle schmelzen bei etwa 160°. Auf einer Glasplatte erhitzt, krystallisiren sie beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse, welche aus strahligen, runden Kreiswerken besteht. Zuweilen bleibt die Substanz durchscheinend wie Gummi und ohne Anschein von Krystallisation; aus einer Retorte destillirt, liefert sie ein gelbliches Oel, welches gegen das Ende hin grün wird.

Behandelt man dieses Oel mit Aether, so bleibt ein in länglichen Schuppen krystallisirender Körper zurück.

Beide Arten von Krystallen scheinen gleich zusammengesetzt zu sein; die Chemiker stimmen aber hinsichtlich ihrer Formel nicht überein.

Liebig nimmt die Formel $C_{42} H_{18} O_8$ (Berechnung I.) an, welche einer Verbindung von 2 At. Benzoylwasserstoff mit 1 At. Benzoësäure $= 2\ C_{14} H_5 O_2,\ C_{14} H_6 O_4$ oder einer Verbindung von 1 At. Benzoylwasserstoff mit 1 At. Benzilsäure $C_{14} H_6 O_2,\ C_{28} H_{12} O_6$ entspricht. Zwei Analysen gaben etwas mehr Kohlenstoff, als diesen Verhältnissen entspricht. Laurent gab neuerdings der Formel $C_{56} H_{24} O_{10}$ (Berechnung II.) den Vorzug, welche einer Verbindung von 3 At. Benzoylwasserstoff mit 1 At. Benzoësäure $= 3\ C_{14} H_6 O_2,\ C_{14} H_6 O_4$ oder einer Verbindung von 2 At. Benzoylwasserstoff mit 1 At. Benzilsäure entspricht $= 2\ C_{14} H_6 O_2,\ C_{28} H_{12} O_6$. Beide Formeln besitzen gleiche Wahrscheinlichkeit, weil sie beide die Bildung der Benzoësäure oder Benzilsäure durch die Einwirkung von feuchtem Chlorgas erklären. Es ist aber schwierig, sich die Bildung des benzoësauren Benzoylwasserstoffes durch rauchende Schwefelsäure zu erklären, wenn man nicht annehmen will, dass diese Säure die schon auf Kosten der Luft gebildete und in dem Bittermandelöl fertig gebildete Verbindung nur isolire. Diese Schwierigkeit hat bei Laurent und Gerhardt[1]) den Gedanken erweckt, dass der benzoësaure

---

1) Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 117; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 302; Pharm. Centralbl. 1851 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 487.

Benzoylwasserstoff der in dem Bittermandelöl enthaltenen Blausäure seine Bildung verdankt, wie es auch bei der Formobenzoylsäure der Fall ist, und dass die fragliche Verbindung vielleicht $C_{44} H_{18} O_8$ (Berechnung III.) enthalte, d. h. 3 At. Benzoylwasserstoff, plus 1 At. Cyanwasserstoff, plus 2 At. Wasser, minus 1 At. Ammoniak. Folgendes Factum spricht zu Gunsten dieser Ansicht: erhitzt man benzoësauren Benzoylwasserstoff mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxydgas, während Wasser aus dem Rückstand eine dicke, braune Substanz abscheidet, die den Geruch des Benzoylwasserstoffes besitzt und sich zum Theil in Ammoniak löst.

Die verschiedenen Analysen des benzoësauren Benzoylhydrürs gaben folgende Zahlen:

	Liebig[1].			*Liebig und Pelouze*[2].
Kohlenstoff	74,58	74,91	74,83	75,28
Wasserstoff	5,42	5,69	5,66	5,64
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

	Laurent[3].						*Theorie.*		
					a.	b.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	74,2	75,0	74,4	74,6	75,82	76,2	75,45	76,36	76,3
Wasserstoff	5,6	5,4	5,4	5,3	5,47	5,45	5,39	5,46	5,2
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	19,16	18,18	18,5
							100,00	100,00	100,00.

Nach Laurent bildet starke Kalilauge mit benzoësaurem Benzoylwasserstoff zusammengebracht, eine ölartige Verbindung, die sich leicht in Wasser und auch in allen Verhältnissen in Alkohol löst. Diese Verbindung erstarrt erst nach einiger Zeit und die getrockneten Krystalle geben 17,1 Proc. Kali[4].

Es wäre von Interesse, die Einwirkung des feuchten Chlorgases auf Bittermandelöl von Neuem zu studiren. Durch Abänderung der Bedingungen kann man, wie es scheint, von dem benzoësauren

1) Gerade Krystalle aus Bittermandelöl und feuchtem Chlorgase.

2) Gerade Krystalle aus Kirschlorbeeröl und feuchtem Chlorgase.

3) Schiefe Krystalle aus Bittermandelöl und rauchender Schwefelsäure. Die Analysen *a* und *b* wurden einige Jahre später als die übrigen angestellt.

4) Das benzilsaure Kali $C_{28} H_{11} K O_6$ giebt 17,6 Proc. Kali. Die Angabe Laurent's bezüglich der Einwirkung des Kalis auf benzoësauren Benzoylwasserstoff stimmt nicht mit der von Liebig überein, welcher die Bildung von benzoësaurem Kali beobachtete.

Benzoylwasserstoff verschiedene Verbindungen erhalten. Laurent giebt in der That die Bildung eines mit der Benzoësäure isomeren krystallinischen Productes an, das in der weingeistigen Lösung mit Ammoniak zusammengebracht in Benzamid überzugehen fähig ist. Bei einer anderen Gelegenheit erhielt der nämliche Chemiker in Alkohol und Aether sehr wenig lösliche, bei 145° schmelzende Prismen (*Suroxyde de stilbèse* oder *acide stilbèseux*), welche 71,60 Kohlenstoff und 4,33 Wasserstoff enthielten; die ammoniakalische, weingeistige und siedende Lösung dieser Krystalle gab mit salpetersaurem Silberoxyd Blättchen, welche 48,7 Proc. Silber enthalten.

Gechlorte Derivate des Benzoylhydrürs.

§ 1480. Durch directe Einwirkung des Chlors auf Benzoylhydrür erhält man das Benzoylchlorür (§ 1544). Lässt man Phosphorsuperchlorid auf Benzoylhydrür einwirken, so bildet sich eine Verbindung, welche als Benzoylhydrür zu betrachten ist, in welchem sich der Sauerstoff durch Chlor ersetzt findet.

Chlorbenzoylhydrür[1]), Chlorobenzol, $C_{14}H_6Cl_2$. Destillirt man Bittermandelöl mit Phosphorsuperchlorid, so erhält man ein Gemenge von Phosphoroxychlorür und Chlorobenzol, die man durch Destillation von einander trennt. Letzteres ist am wenigsten flüchtig und kann mit den letzten Antheilen aufgefangen werden; man behandelt es mit verdünnter Kalilauge, wäscht dann mit reinem Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt.

Das Chlorobenzol ist wasserhell und farblos, in der Kälte von schwachem, in der Wärme von starkem durchdringendem Geruche. Spec. Gew. = 1,245 bei 16°. Es siedet bei 206°; seine Dampfdichte = 5,649—5,625. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Concentrirte Kalilauge wirkt auf das Chlorobenzol selbst in der Wärme nicht ein.

Mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat giebt es Sulfobenzol (Sulfobenzoylhydrür):

$$\underbrace{C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorobenzol.}} + 2\,HS = 2\,HCl + \underbrace{C_{14}H_6S_2}_{\text{Sulfobenzol.}}.$$

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 329; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 89; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 130.

Nitroderivate des Benzoylhydrürs.

§ 1481. Nitrobenzoylhydrür[1], $C_{14}H_5(NO_4)O_2$. Rauchende Salpetersäure greift Bittermandelöl energisch unter grosser Wärmeentwickelung an; Wasser scheidet aus der Flüssigkeit ein gelbliches Oel ab, welches nach einiger Zeit erstarrt. Diese Verbindung ist Nitrobenzolhydrür.

Um es darzustellen, setzt man das Bittermandelöl allmälig zur rauchenden Salpetersäure, oder löst man es in dem 15—20fachen Volumen einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure (bei dieser Lösung muss abgekühlt werden) und verdünnt die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Wasser; es scheiden sich gelbliche ölartige Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit (gewöhnlich nach 2—3 Tagen) erstarren. Die Verbindung wird nach dem Waschen mit kaltem Wasser zwischen poröse Steine gelegt, um sie von einer gelben ölartigen, stark und etwas knoblauchartig riechenden Beimengung zu befreien; sobald sie weiss geworden ist, wird sie noch durch Umkrystallisiren, am besten aus wässrigem Weingeist gereinigt.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, welche Lösung bei dem Erkalten milchig wird und sich dann mit weissen Nadeln erfüllt; sie löst sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, ziemlich in Aether; in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich unzersetzt auf; durch die Gegenwart kohlensaurer Alkalien wird ihre Löslichkeit nicht erhöht. Sie schmeckt stechend, ist im reinen Zustande in der Kälte geruchlos, schmilzt leicht, erstarrt bei 46° und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Bei erhöhter Temperatur brennt sie mit russender Flamme.

Sie verändert sich nicht an der Luft, auch nicht beim Erwärmen; durch Chromsäure oder beim Erwärmen mit einer Mischung von Salzsäure und Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Kali auf ihre Lösung wird sie zu Nitrobenzoësäure; bei Anwendung einer weingeistigen Kalilösung bildet sich ausserdem ein gelbes Oel, das noch nicht untersucht worden ist. Wässriges Kali verwandelt das

1) Bertagnini (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIX. p. 259; Pharm. Centralbl. 1852 p. 65; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 519.

Nitrobenzoylhydrür in der Wärme auch in nitrobenzoesaures Nitrobenzoylhydrür.

Ammoniak verwandelt es in Nitrohydrobenzamid (§ 1486).

Schwefelwasserstoffgas verwandelt es in der weingeistigen Lösung in Nitrosulfobenzoylhydrür (§ 1494 a). Durch Schwefelammonium wird es lebhaft angegriffen. Löst man Nitrobenzoylhydrür in ammoniakalischem Alkohol und leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, während man sie erwärmt, so scheidet sich eine halbflüssige Masse ab, die eine grosse Menge Schwefel mechanisch eingeschlossen enthält; giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt man die dickflüssige Masse mit Aether, so löst sich die organische Substanz, nicht aber der Schwefel auf. Die ätherische Lösung liefert beim Abdampfen eine dicke und röthliche, schwefelhaltige Flüssigkeit, die sich in reinem oder mit Salzsäure angesäuertem Wasser nicht, wohl aber in warmem Alkohol löst.

Die zweifach schwefligsauren Alkalien geben mit dem Nitrobenzoylhydrür eigenthümliche Verbindungen (§ 1498).

Chlor greift das Nitrobenzoylhydrür im diffusen Lichte nicht an, im Sonnenlichte bildet es aber Nitrobenzoylchlorür (§ 1547). Brom löst sich in geschmolzenem Nitrobenzoylhydrür auf, ohne es zu zersetzen, bei höherer Temperatur aber verhält es sich dem Chlor ähnlich; ist die Einwirkung zu heftig, so bildet sich viel Bromwasserstoffsäure, so wie eine braune, harzähnliche Substanz.

Concentrirte Blausäure löst das Nitrobenzoylhydrür sogleich auf; beim Abdampfen der Flüssigkeit kommt das letztere unverändert wieder zum Vorschein. Wenn man aber vor dem Abdampfen die Lösung einige Stunden lang stehen lässt, so erhält man durch das Abdampfen eine zähe, an der Luft unveränderliche und in siedendem Wasser lösliche Masse, aus der sich die Verbindung beim Erkalten in Tröpfchen ausscheidet. Mit Salzsäure gekocht, giebt dieses Product Salmiak, so wie eine andere in Wasser lösliche Substanz.

Cyankalium wirkt sogleich auf Nitrobenzoylhydrür ein und bildet einen eigenthümlichen Körper.

Erhitzt man Harnstoff gelinde mit Nitrobenzoylhydrür, so entwickelt sich Wasser und man erhält eine in Alkohol wenig lösliche Substanz, aus welcher Salzsäure wieder Harnstoff und Nitrobenzoylhydrür bildet.

Ammoniakderivate des Benzoylhydrürs.

§ 1482. Mit Ammoniak zusammengebracht, kann das Benzoylhydrür all' seinen Sauerstoff verlieren und sich in Hydrobenzamid verwandeln:

$$3\,\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{42}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid.}} + 6\,HO.$$

Unter gewissen Bedingungen erleidet das Hydrobenzamid eine Andersgruppirung der Moleküle und geht in das isomere Amarin (§ 1487) über.

Ausser dem Hydrobenzamid sind noch mehrere Verbindungen [1]) beschrieben worden, die sich direct aus Ammoniak und Bittermandelöl bilden; die meisten derselben verdanken aber ihre Bildung der gleichzeitigen Einwirkung des Ammoniaks und der in dem rohen Bittermandelöl stets enthaltenen Blausäure (siehe cyanwasserstoffsaure Derivate, § 1502).

§ 1483. Hydrobenzamid [2]) oder Azobenzoylhydrür (Stickstoffpikramyl nach Berzelius), $C_{42}H_{18}N_2$. Lässt man reines (bei 180° siedendes) Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so verwandelt es sich in eine Krystallmasse; wenn man das Gemenge vorher bis zum Sieden der ammoniakalischen Flüssigkeit erhitzt, so erstarrt die Flüssigkeit schon nach 6—8 Stunden. Man wäscht das Product schleunig mit etwas Aether, um das den Krystallen anhängende Oel zu lösen, darauf löst man dieselben in siedendem Alkohol, welcher einige von der gleichzeitigen Einwirkung des Ammoniaks und der Blausäure sich bildende Verbindungen nicht löst (siehe § 1502 und 1503).

Das Hydrobenzamid scheidet sich aus Alkohol in rhombischen Oktaëdern ab. Diese Krystalle sind farblos, geruch- und geschmacklos; die alkoholische Lösung besitzt einen Geschmack nach gebrannten Mandeln. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

---

1) Siehe § 1485 Dibenzoilimid; § 1487 Benziminsäure; § 1502 Benzimid; § 1503 Benzhydramid, Benzoylazotid, Benzamyl.

2) Laurent (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXII. p. 23; Ann. der Chem. und Pharm. XXI. p. 136; Journ. für prakt. Chem. IX. p. 437; Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 127.

Sie schmelzen gegen 110° zu einem dicken Oele. Einige Zeit bis auf 120—130° erhitzt, verwandeln sie sich in eine isomere Base, in das Amarin (§ 1493).

Bei der Destillation geben sie einen geringen Kohlerückstand, ein flüchtiges riechendes Oel und Lophin (§ 1490).

Salzsäure zersetzt sie schon in der Kälte und bildet Salmiak und Benzoylhydrür. Eine ähnliche Zersetzung findet auch schon statt, wenn man die weingeistige Hydrobenzamidlösung 1 oder 2 Stunden lang sieden lässt; es entweicht Ammoniak und nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt Benzoylhydrür zurück.

Siedendes Kali verwandelt nach und nach das Hydrobenzamid in Amarin. Schmilzt man Hydrobenzamid mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff, Kohlenstoff und Ammoniak; das Kali geht in kohlensaures Kali über und man erhält eine ölige Substanz, so wie zwei feste Verbindungen (§ 1484), deren Natur noch nicht festgestellt ist.

Beim Sieden mit einem Gemisch von Schwefelsäure, zweifach chromsaurem Kali und Wasser giebt das Hydrobenzamid viel Benzoësäure und im Anfang auch etwas Benzoylwasserstoff.

Eine weingeistige Lösung von Hydrobenzamid verwandelt sich in Sulfobenzol (Sulfobenzoylhydrür) und in Ammoniak, wenn man einen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet:

$$C_{42} H_{18} N_2 + 6 HS = 3 C_{14} H_6 S_2 + 2 NH_3.$$

§ 1484. Schmilzt man gepulvertes Hydrobenzamid mit Kalihydrat, so wird die Masse gelb, dunkel und endlich schwarz, und entwickelt Ammoniak und Wasserstoff, so wie Kohlenwasserstoff. Der Rückstand wird mit Wasser gekocht, so lange als die Waschwässer noch alkalisch reagiren: man erhält so ein gelbes Pulver, das ein Gemenge ist von drei verschiedenen Körpern. Es wird mit Alkohol behandelt, der ein eigenthümliches Oel und Krystalle von *Benzostilbin* auflöst und *Benzolon* ungelöst zurücklässt[1]). Dieser Rückstand wird mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und die Flüssigkeit mässig erwärmt; sie färbt sich schön roth; sie

---

1) Rochleder, Ann. der Chemie und Pharm. XLI. p. 89. Rochleder giebt dem Benzolon die Formel $C_{22} H_8 O_2$ und dem Benzostilbin die Formel $C_{42} H_{22} O_4$.

wird allmälig mit wässrigem Alkohol vermischt, wodurch sie sich entfärbt und das Benzolon in kleinen Krystallen absetzt.

Das Benzolon ist unlöslich in Alkohol und Wasser, schmilzt bei 248° und sublimirt bei höherer Temperatur, wobei es sich etwas zersetzt. Es enthält:

	Rochleder.		
Kohlenstoff	83,47	83,45	83,62
Wasserstoff	5,17	5,24	5,21
Sauerstoff	11,46	11,31	11,17
	100,00	100,00	100,00.

Wenn man beim Erhitzen des Hydrobenzamids mit Kalihydrat die Operation unterbricht, sobald sie das Ansehen des Gummigutti angenommen hat, findet man in dem Rückstande keine Spur von Benzolon, sondern nur Benzostilbin und ölige Substanz. Das Benzolon wird erst erhalten, wenn die Temperatur des schmelzenden Gemenges bis zur Schwärzung gestiegen ist.

Das Benzostilbin findet sich zugleich mit der öligen Substanz in der durch Behandeln des gelben Pulvers mit Alkohol erhaltenen Lösung; im reinen Zustande ist es in Alkohol nur sehr wenig löslich. Es scheidet sich krystallinisch aus, wenn man zu der weingeistigen Lösung Salzsäure setzt, oder durch dieselbe einen Strom Chlorgas leitet. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung lassen sich die Benzostilbinkrystalle weit grösser erhalten. Sie schmelzen bei 244,5° und sublimiren bei höherer Temperatur, wobei sie sich zum Theil zersetzen.

Das Benzostilbin enthält:

	Rochleder.	
Kohlenstoff	86,48	86,57
Wasserstoff	5,30	5,25
Sauerstoff	8,22	8,16
	100,00	100,00.

Erhitzt man in einer Retorte ein Gemenge von Benzostilbin und Benzolon mit concentrirter Kalilauge und einigen Stücken festem Kali bis zum Trockenwerden der Masse, so geht ein Oel über, welches stark nach Geranium riecht.

Da die Reactionen des Benzolons und Benzostilbins nicht bekannt sind, so ist es nicht möglich, die Zusammensetzung dieser Körper durch auch nur einigermassen wahrscheinliche Formeln auszudrücken.

§ 1485. Bei Versuchen, das Hydrobenzamid darzustellen, erhielt Robson[1]) eine davon verschiedene Substanz, welcher er den Namen Dibenzoïlimid gab, so wie ein Cyanazobenzoylhydrür (siehe § 1503 β), augenscheinlich ein Product aus der Blausäure des angewendeten Bittermandelöles.

Ammoniakgas wird durch weingeistige Bittermandellösung in grosser Menge absorbirt. Die Lösung scheidet nach einigen Stunden eine mehr oder weniger körnige Verbindung mit einer harzähnlichen Substanz aus.

Die körnige Substanz (Cyanazobenzoylhydrür) ist ganz unlöslich in Alkohol; die andere Substanz wurde mit concentrirter Kalilauge gekocht, um das vielleicht darin enthaltene Hydrobenzamid in Amarin überzuführen; das Product wurde wiederholt mit verdünnter siedender Salzsäure gekocht, um das Amarin zu lösen; der Harzrückstand wurde mit Alkohol gekocht.

Dieser Rückstand war darin fast unlöslich, löslich aber in siedendem Holzgeist, aus welchem es beim Erkalten in glänzenden, federartigen Krystallen abgeschieden wurde.

Es enthielt $C_{28}H_{13}NO_2$, d. h. 2 At. Benzoylhydrür plus 2 At. Ammoniak minus 2 At. Wasser:

$$\underbrace{2\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{13}NO_2}_{\text{Dibenzoïlimid.}} + 2\,HO.$$

Das Dibenzoïlimid gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Versuch.			*Theorie.*
Kohlenstoff	79,81	79,03	79,84	79,62
Wasserstoff	6,67	6,3	6,33	6,16
Stickstoff	6,81	6,33	6,3	6,60
Sauerstoff	,,	,,	,,	7,63
				100,00.

Das Dibenzoïlimid wird durch Sieden mit Salzsäure nicht verändert; durch concentrirte Schwefelsäure mit schön rother Farbe gelöst und aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme gleichfalls gelöst; durch fortgesetztes Sieden bildet sich ein gelber Körper, welcher Untersalpetersäure zu enthalten scheint.

---

1) Robson (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 122; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 245; Pharm. Centralbl. 1852 p. 209.

Durch siedendes wässriges Kali wird das Dibenzoïlimid nicht angegriffen. Weingeistiges Kali zersetzt es nach und nach unter Rückbildung von Ammoniak und Benzoylwasserstoff; diese Umwandelung erfordert jedoch ein mehrtägiges Sieden.

§ 1486. Nitrohydrobenzamid [1]), $C_{43}H_{13}(NO_4)_5N_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzoylhydrür. Man übergiesst letzteres im gepulverten Zustande mit dem 4—5fachen Gewicht concentrirter Ammoniakflüssigkeit und lässt das Gemisch einen Tag lang stehen; der abgeschiedene Körper wird zerrieben, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit warmem Alkohol digerirt. Das Nitrohydrobenzamid erscheint sodann als weisses, leichtes Pulver, das man durch Auflösen in siedendem Alkohol krystallinisch erhalten kann.

Digerirt man Nitrobenzoylwasserstoff mit weingeistiger Ammoniaklösung, so löst sich die Substanz anfänglich auf und es scheidet sich das Nitrohydrobenzamid nach einiger Zeit als harzähnliche Substanz aus.

Ammoniakgas bewirkt gleichfalls bei seiner Einwirkung auf im Schmelzen erhaltenes Nitrobenzoylhydrür die Bildung von Nitrohydrobenzamid.

Das Nitrohydrobenzamid ist in Wasser, Aether und Terpentinöl unlöslich. Starker Alkohol löst es in der Siedehitze nur wenig und scheidet es beim Erkalten in weissen, aus glänzenden, sehr feinen Nadeln bestehenden Flocken aus; nach dem Trocknen erscheinen diese Nadeln als seidenglänzende leichte Masse. Es ist geruch- und geschmacklos.

Durch längeres Kochen mit wässrigem Weingeist bildet es die beiden Körper (Ammoniak und Nitrobenzoylhydrür), aus denen es entstanden ist. Diese Regeneration findet in der Kälte augenblicklich bei Anwendung von salzsäurehaltigem Alkohol statt.

Eine concentrirte Chromsäurelösung löst Nitrohydrobenzamid leicht und unter Wärmeentwickelung auf; bald darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse von Nitrobenzoësäure.

Mit verdünnter Kalilösung erwärmt, verwandelt sich das Nitrohydrobenzamid in das isomere Nitramarin (§ 1489).

---

1) Bertagnini (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 272.

§ 1487. Amarin [1]), Benzolin, Pikramin, $C_{42}H_{18}N_2$ (isomer mit dem Hydrobenzamid).

Nach Laurent verfährt man zur Darstellung dieser Verbindung auf folgende Weise: Man leitet Ammoniakgas durch eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl; die gesättigte Lösung bleibt 24—48 Stunden ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrt das Oel zu einer aus grossen, strahligen Kugeln bestehenden Masse, die man mit etwas Wasser kocht, um den grössten Theil des Alkohols zu verjagen, und sodann, während die Flüssigkeit noch heiss ist, mit Salzsäure sättigt; es scheiden sich ölige Substanzen, zuweilen mit Nadeln einer eigenthümlichen Säure [2]) gemengt, aus. Ist die Flüssigkeit warm genug, so hält sie salzsaures Amarin in Lösung. Da dieses Salz wenig löslich ist, so muss man sich durch neues Waschen mit siedendem Wasser überzeugen, dass die ölige Substanz nichts mehr enthält. Man decantirt die Lösung und neutralisirt sie sodann mit Ammoniak.

Auf diese Weise entsteht nach und nach ein krystallinischer Niederschlag von Amarin; das Product wird gewaschen und in siedendem, mit Salzsäure versetztem Alkohol aufgelöst. Während die Lösung noch siedend ist, neutralisirt man mit Ammoniak; beim Erkalten scheidet sich das Amarin vollkommen rein und in schönen Nadeln ab.

Fownes stellt das Amarin mittelst Hydrobenzamid dar. Letzteres verwandelt sich in Amarin, wenn man es anhaltend mit verdünnter

---

1) Laurent (1845), Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 33; Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 306; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 359; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 1; Fownes, Ann. der Chem. u. Pharm. LIV. p. 363; Gössmann (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 329.

2) Laurent giebt dieser Säure den Namen Benziminsäure. Man erhält sie auf folgende Weise: Nachdem die weingeistige Lösung des Bittermandelöls mit Ammoniak gesättigt worden ist, lässt man das Ganze 48 Stunden lang stehen; sodann giesst man Wasser über das Product und giesst die wässrige Lösung, welche benziminsaures Ammoniak enthält, ab. Die Lösung wird mit Salzsäure gefällt. Um den Niederschlag zu reinigen, löst man ihn in einem Gemisch von Alkohol und Ammoniak, erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden und neutralisirt mit Salzsäure. Es entsteht so nach und nach ein krystallinischer, aus sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehender, glänzend weisser Niederschlag.

Diese Säure ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. In der Wärme schmilzt sie und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Kalilauge kocht. Nach dem Erkalten hat man einen harzähnlichen, harten Kuchen, aus welchem man durch Auflösen in Säuren, Entfärben mit Thierkohle, Krystallisation und durch Fällung des in heissem Wasser wieder aufgelösten Salzes mit Ammoniak das Amarin rein erhalten kann.

Nach Bertagnini braucht man nur Hydrobenzamid 3—4 Stunden lang bei 120—130° zu erwärmen, um es in Amarin überzuführen. Man löst den Rückstand in siedendem Alkohol und setzt überschüssige Salzsäure hinzu: es scheiden sich auf diese Weise Krystalle von salzsaurem Amarin ab, die man durch Ammoniak zersetzt.

Nach Gössmann[1]) stellt man das Amarin durch Erhitzen des zweifach schwefligsauren Benzoyl-Ammoniumoxydhydrates (§ 1497) mit Kalk (auf dieselbe Weise wie das Aethylamin aus zweifach schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak, vergl. Bd. II., S. 364) dar. Man mischt eine concentrirte alkoholische Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak mit einer hinreichenden Menge Bittermandelöl, sammelt die nach dem Erkalten und durch längeres Stehen sich nicht mehr vermehrende Krystallmasse und trocknet sie. Die getrocknete Masse wird mit dem 3—4fachen Volumen Kalkhydrat gemischt und in einer Retorte bis ungefähr auf 180—200° erhitzt. Das Amarin findet sich theils in der Vorlage in einer durch Bittermandelöl getrübten, milchigen, ammoniakalischen Flüssigkeit, theils in dem untern Theile des Retortenhalses. Man sammelt und reinigt es wie oben angegeben durch Auflösen in Alkohol und Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, Umkrystallisiren und Entfärben durch Thierkohle.

Im oberen Theile des Retortenhalses findet sich stets eine grössere oder geringere Menge von Lophin (§ 1490), welche theils in büschelförmig gruppirten Nadeln frei in die Retorte hineinsteht, theils als strahlige Masse das Glas überzieht.

Das Amarin ist ein farb-, geruch- und beinahe geschmackloser Körper, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in glänzenden, durchsichtigen Prismen; aus einer Auflösung des schwefelsauren oder salzsauren Salzes mit Ammoniak gefällt, schlägt es sich als eine weisse, geronnene Masse nieder, die beim Auswaschen und Trocknen stark zusammenschrumpft. Das trockne Pulver wird beim Reiben stark

---

1) Gössmann (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 329.

elektrisch, so dass eine geringe Menge, auf einem Papier mit einem Spatel gestrichen, aus einander stäubt, und sich über die ganze Oberfläche des Papieres ausbreitet. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch.

Es schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich vollständig und hinterlässt nur einen sehr geringen Rückstand; während der Destillation entweicht Ammoniak und es condensirt sich ein sehr flüchtiges Oel von dem Geruche des Benzols, während in dem Retortenhals sich eine krystallisirte Substanz absetzt.

Mit einem Gemenge von Schwefelsäure, zweifach chromsaurem Kali und Wasser gekocht, wird das Amarin heftig angegriffen; bei der Destillation erhält man Benzoësäure in reichlicher Menge.

Schmelzendes Kali scheint das Amarin nicht anzugreifen, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist.

§ 1488. Die Amarinsalze, mit Ausnahme des essigsauren, unterscheiden sich durch ihre geringe Löslichkeit.

Das *salzsaure Salz*, $C_{42}H_{18}N_2, HCl$ ist ein in siedendem Wasser wenig lösliches Salz. Man erhält es in stark glänzenden Nadeln. Giesst man über Amarin Salzsäure, so erhält man eine ölige Substanz, die man früher für isomer mit dem Bittermandelöl hielt. Beim Austrocknen wird diese Substanz so zähe, dass sie sich in Fäden ziehen lässt; später erstarrt sie. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie destillirt unverändert über und verdichtet sich zu einem Oel, welches fest wird, aber dabei durchsichtig bleibt.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{42}H_{18}N_2, HCl, PtCl_2$ wird durch Auflösen des salzsauren Salzes in einer grossen Menge siedendem Alkohol und Versetzen der Flüssigkeit mit Platinchlorid erhalten. Beim Erkalten des Gemenges scheidet es sich in kleinen, gelben Nadeln aus.

Das *salpetersaure Salz*, durch Behandeln von Amarin mit etwas Salpetersäure, die mit siedendem Wasser verdünnt ist, erhalten, erscheint als eine weiche, nicht krystallinische Masse, die sich in Wasser nur schwer löst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in mikroskopischen Prismen.

Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt aus einer sauren Lösung in farblosen, der Oxalsäure ähnlichen Prismen.

Das *essigsaure Salz* ist leicht löslich und trocknet zu einer zähen, gummiartigen Masse ein.

§ 1489. Das Nitramarin [1]), $C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2$ bildet sich durch Andersgruppirung der Moleküle des Nitrohydrobenzamids. Erhitzt man letzteres mit verdünntem Kali (1 Vol. einer Lauge von 46° B. und 50 Vol. Wasser), so erhält man eine braune, harzähnliche, halbflüssige Masse, die beim Erkalten spröde wird. Dieses Product bildet das Nitramarin. Man löst es in der Wärme in starkem Alkohol, der mit etwas Aether gemischt ist, und setzt zu der Flüssigkeit Salzsäure: das salzsaure Nitramarin scheidet sich in kleinen, glänzenden Nadeln ab, während die Unreinigkeiten in Lösung bleiben. Man reinigt das salzsaure Salz durch Digestion mit warmem Alkohol und zersetzt es sodann durch weingeistiges Ammoniak; man verdunstet den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser, um den Salmiak zu entfernen, und löst das Nitramarin von Neuem in Alkohol.

Das Nitrohydrobenzamid lässt sich auch einfach durch Erhitzen bis auf 125—130° in einem Oelbad in Nitramarin überführen.

Das Nitramarin setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen, harten, weissen Warzen ab. In siedendem Wasser schmilzt es zum Theil und löst sich darin in kleiner Menge auf; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Starker siedender Alkohol löst es leicht auf, eben so Aether. Das beste Lösungsmittel ist ein Gemisch von Alkohol und Aether.

Die weingeistige Lösung besitzt einen stark bitteren Geschmack, der durch einen Tropfen Säure noch deutlicher hervortritt.

Aus der weingeistigen Lösung des Nitramarins setzen sich durch Platinchlorid gelbe, schwere, in siedendem Alkohol lösliche Warzen ab. Die weingeistige Lösung wird auch durch Quecksilberchlorid gefällt; der Niederschlag scheint krystallinisch erhalten werden zu können.

Die Nitramarinsalze sind nur wenig löslich.

Das *salzsaure Salz*, $C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2$, HCl scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der weingeistigen Lösung des Nitramarins in sehr glänzenden Nadeln ab. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. In starkem siedendem Alkohol ist es in kleiner Menge löslich.

---

1) Bertagnini (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 175.

Das *salpetersaure Salz* ist leichter löslich als das salzsaure Salz und krystallisirt aus der warm bereiteten alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln.

§ 1490. Lophin[1]), Pyroamarin, Brenzamarin, Pyrobenzolin, Piktimid, $C_{42}H_{16}N_2$ (nach Gössmann $C_{42}H_{17}N_2$). Bei der Destillation des Hydrobenzamids entwickelt sich zuerst Ammoniak, so wie ein sehr flüchtiges, riechendes Oel; nachdem die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, bleibt in der Retorte eine geschmolzene Substanz zurück, die überdestilliren kann, wenn man die Temperatur beträchtlich erhöht. Um aber das Lophin zu erhalten, giesst man den Rückstand in der Retorte aus und behandelt ihn, nachdem er erkaltet und zu einer fasrigen Krystallmasse erstarrt ist, mit Aether, welcher das Lophin unverändert zurücklässt.

Das Lophin bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Gemenges, das man bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzoylhydrür erhält.

Fownes hat es bei der trocknen Destillation des Amarins erhalten, eben so Gössmann bei der Darstellung des Amarins durch Destillation eines Gemenges von zweifach schwefligsaurem Benzoyl-Ammoniumoxydhydrat mit Kalk (§ 1487), wo es sich im oberen Theile der Retorte theils in büschelförmig gruppirten Nadeln frei in die Retorte hineinstehend, theils in Form strahliger Massen das Glas überziehend, findet.

Das Lophin ist farblos, geruchlos, ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, selbst siedendem, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Kochender Alkohol und Aether, so wie Steinöl und Terpentinöl lösen kleine Mengen, die sich beim Erkalten in kleinen Büscheln oder als weisses Pulver wieder absetzen. Das beste Lösungsmittel ist siedendes, weingeistiges Kali, mit welchem das Lophin stundenlang gekocht werden kann, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle erhält man es in blendend weissen Nadeln. Es schmilzt bei 265°, verflüchtigt sich hierbei gleichzeitig unverändert und erstarrt beim Erkalten zu einer schönen, strahligen Masse.

Die weingeistige Lösung bläut Lakmus nicht.

Laurent giebt dem Lophin die Formel $C_{46}H_{16}N_2$; Fownes giebt

1) Laurent (1844), a. a. O; Fownes, a. a. O.; Gössmann, a. a. O.

die nämliche Formel dem Product der trocknen Destillation des Amarins.

Gössmann nimmt für das Lophin die Formel $C_{46} H_{17} N_2$ an. Die Analysen dieser Chemiker gaben folgende Zahlen:

	Laurent.		*Fownes.*		*Gössmann.*	$C_{46}H_{16}O_2$.	$C_{46}H_{17}O_2$.
Kohlenstoff	85,6	85,5	85,21	84,66	85,69	85,1	85,98
Wasserstoff	5,4	5,4	5,38	5,49	5,5	5,4	5,30
Sauerstoff	9,2	,,	9,11		,,	8,5	8,72
						100,0	100,00.

Drückt die Formel $C_{42} H_{16} N_2$ die Zusammensetzung des Lophins aus, so lässt sich die Bildung des Lophins aus dem Hydrobenzamid durch die Einwirkung der Wärme auf folgende Weise erklären:

$$\underbrace{4\ C_{42} H_{18} N_2}_{\text{Hydrobenzamid.}} = 2\ N H_3 + \underbrace{3\ C_{42} H_{16} N_2}_{\text{Lophin.}} + C_{42} H_{18}.$$

$C_{42} H_{18} = 3\ C_{14} H_{16}$ (mit dem Stilben isomer) wäre der ölartige Körper, der zugleich mit dem Lophin überdestillirt.

Das Brom scheint sich direct mit dem Lophin zu verbinden.

Beim Kochen mit Salpetersäure giebt das Lophin eine gelbe, ölartige Substanz (Nitrilophyl, $C_{42} H_{13} (N O_4)_3 N_2$?), die beim Erkalten erstarrt. Man reinigt sie durch Kochen mit Weingeist; sie ist orangegelb, pulverförmig und krystallinisch. In der Wärme schmilzt sie und scheint sich zum Theil unverändert verflüchtigen zu können, plötzlich aber geräth sie ins Glühen und hinterlässt einen reichlichen Kohlerückstand.

Das Lophin bildet mit den meisten Säuren in Alkohol lösliche und in Wasser unlösliche Salze.

Das salzsaure Lophin bildet beim Behandeln von Lophin mit siedendem Alkohol und Salzsäure Krystallblättchen.

Das chlorplatinsaure Lophin, $C_{46} H_{16} N_2$, $H Cl$, $Pt Cl_2 + 2 Aq$. (bei 100° Laurent) $C_{46} H_{18} N_2 Cl$, $Pt Cl_2$ (Gössmann) bildet sich durch Mischen der Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Lophin; sind die Lösungen hinreichend verdünnt, so scheidet sich nach einigen Secunden das Doppelsalz in blassorangegelben, länglichen Schuppen ab.

Das *salpetersaure Salz*, $C_{42} H_{16} N_2$, $N O_6 H + 2 Aq$. bildet feine, leichte, glanzlose, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Blättchen.

Das *schwefelsaure Salz* erscheint in kleinen, länglichen und glänzenden Schuppen.

§ 1491. Cyan-Ammoniak- und Phenyl-Ammoniak-Derivate des Benzoylhydrürs. Der Harnstoff (Cyanammoniumoxydhydrat, § 223) und das Anilin (Phenyl-Ammoniak, § 141) greifen das Benzoylhydrür an und bilden zwei Verbindungen, welche mit dem Hydrobenzamid einige Aehnlichkeit haben:

$$\underbrace{C_{50}H_{28}N_8O_8}_{\text{Benzoyl-Ureïd.}} = 3\,\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + 4\,\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}} = 6\,HO;$$

$$\underbrace{C_{26}H_{11}N}_{\text{Benzoylanilid.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoyl-hydrür.}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} - 2\,HO.$$

α) Benzoyl-Ureïd [1]), $C_{50}H_{28}N_8O_8$. Zertheilt man gepulverten Harnstoff in Bittermandelöl und erhitzt den Brei bei einer Temperatur, welche die des siedenden Wassers noch nicht erreicht, so löst sich der Harnstoff zuerst auf und nach einigen Augenblicken erstarrt die Masse vollständig. Man arbeitet am zweckmässigsten mit einer Schale, die man in das Sandbad stellt; die Reaction wird durch Reiben des Breies mit einer Pistille sehr befördert. Die geeignetsten Gewichtsverhältnisse sind 2 Th. Bittermandelöl auf 5 Th. Harnstoff. Das Product wird gepulvert, mit Aether gewaschen, mit vielem Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung ist ein weisses, nicht krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver, das sich beim Abdampfen in amorphen Krusten abscheidet. Es gab bei der Analyse:

	Laurent und Gerhardt.				*Theorie.*
Kohlenstoff	59,72	59,81	59,81	59,45	59,52
Wasserstoff	5,58	5,47	5,55	5,55	5,55
Stickstoff	21,50	21,86	,,	,,	22,22
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	12,71
					100,00.

Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein; beim gelinden Erhitzen aber verwandeln sie sich in Benzoylhydrür, das sich auf der

1) Laurent und Gerhardt (1850), Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 119; Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 302; Pharm. Centralbl. 1851 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 489.

Oberfläche ausscheidet, und in Harnstoff, der in Lösung bleibt; wendet man Salzsäure an und setzt man sodann Salpetersäure zur Flüssigkeit, so werden Krystalle von salpetersaurem Harnstoff gefällt.

In der Wärme wird das Benzoyl-Ureïd zersetzt: bei 170° beginnt es sich zu zersetzen und entwickelt bei höherer Temperatur Bittermandelöl und ammoniakhaltiges Wasser; es bleibt dabei ein in Alkohol und in Aether unlöslicher Rückstand, der bei stärkerer Hitze verschwindet.

Durch siedendes Ammoniak wird es nicht angegriffen. Wässriges und concentrirtes Kali löst es nur durch langes Kochen auf, während zugleich Ammoniak und Bittermandelöl entweichen; im Rückstande scheint benzoësaures Kali enthalten zu sein.

Die leichte Bildung des Benzoyl-Ureïds lässt sich zum Auffinden des Bittermandelöles in anderen Oelen, z. B. in dem Chlorbenzoyl benutzen.

Das Nitrobenzoylhydrür liefert mit dem Harnstoff eine dem Benzoyl-Ureïd ähnliche Verbindung (Bertagnini) [1]).

β) Benzoyl-Anilid [2]), $C_{26} H_{11} N$. Mischt man nahezu gleiche Volumen Anilin und Benzolwasserstoff, welche Flüssigkeiten beide vorher von aller Feuchtigkeit befreit worden waren, und erhitzt gelinde das Gemenge, so scheidet sich auf der Oberfläche Wasser ab. Das Product erstarrt beim ruhigen Stehen gewöhnlich zu einer mehr oder weniger gefärbten Krystallmasse; zuweilen bleibt sie auch vollkommen flüssig, erstarrt aber, sobald man sie in Wasser giesst. Man presst sie aus und krystallisirt sie aus warmem Alkohol um, in dem sie sich sehr leicht löst; man kann sie auch, um sie gänzlich zu entfärben, nach dem Auspressen destilliren. Sie geht sodann als vollkommen klares Oel über, das beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt.

Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Benzoyl-Anilid in schönen Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist äusserst schmelzbar und

---

1) Mit dem Benzoyl-Ureïd ist nicht zu verwechseln das Benzureïd $C_{16} H_8 N_2 O_4$, das von Zinin (Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 360; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 404) bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Harnstoff erhalten wurde; vergl. § 1545 a.

2) Laurent und Gerhardt (1850), a. a. O.

destillirt bei sehr hoher Temperatur unverändert über. Es ist geruch- und geschmacklos.

In Berührung mit Essigsäure und Salzsäure wird es flüssig; concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme auf, scheint aber durch Sieden nicht wesentlich verändert zu werden; Ammoniak scheidet es daraus ab. Das Benzoyl-Anilid kann jedoch nicht zu den Basen gerechnet werden, da es sich in Essigsäure nicht merklich löst. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme unter Gelbfärbung auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung Benzoylwasserstoff ab, während schwefelsaures Anilin gelöst bleibt.

Salpetersäure löst es in der Kälte unter Dunkelgrünfärbung auf; Wasser scheidet aus der Flüssigkeit Benzoylwasserstoff ab und löst salpetersaures Anilin auf. Durch siedendes Kali wird es kaum angegriffen. Brom greift es heftig an; giesst man Brom zu einer weingeistigen Lösung von Benzoyl-Anilid, so krystallisirt Tribromanilin (§ 1422) heraus.

Geschwefelte Derivate des Benzoylhydrürs.

§ 1492. Unter dem Einflusse von Schwefelwasserstoff verliert das Benzoylhydrür allen Sauerstoff, welcher durch Schwefel ersetzt wird, und man erhält Sulfobenzoylhydrür (Sulfobenzol); durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff bildet sich Sulfazobenzoylhydrür:

$$\underbrace{C_{14}H_6S_2}_{\text{Sulfobenzol.}} = C_{14}H_6O_2 + 2\,HS - 2\,HO.$$

$$\underbrace{C_{42}H_{19}NS_4}_{\text{Sulfazobenzoylhydrür.}} = 3\,C_{14}H_6O_2 + \left\{\begin{matrix}4\,HS\\ NH_3\end{matrix}\right\} - 6\,HO.$$

§ 1493. Sulfobenzoylhydrür [1]), Sulfobenzol, Schwefelpikramyl, Benzensulfür, Stilbensulfür, $C_{14}H_6S_2$. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von 1 Vol. Benzoylhydrür in 8—10 Vol. Alkohol und allmäligen Zusatz von 1 Vol. Ammoniumsulfhydrat. Das Gemisch kühlt sich nach einiger Zeit und scheidet einen weissen,

---

1) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 291; Cahours, Compt. rend. XXV. p. 457; Pharm. Centralbl. 1847 p. 826; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 591.

pulverförmigen Körper, das Sulfobenzoylhydrür ab. Bei der Darstellung dieses Körpers erhält man gewöhnlich auch Sulfazobenzoylhydrür in kleiner Menge.

Das Sulfobenzoylhydrür lässt sich auch mit Hülfe von Hydrobenzamid (Azobenzoylhydrür) darstellen.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eine weingeistige Lösung von Hydrobenzamid, so sieht man bald die Flüssigkeit sich trüben. Es setzt dabei keine Spur von Schwefel ab. Lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen, so erhält man eines Theiles eine klare Flüssigkeit, welche Ammoniumsulfhydrat enthält, und andererseits einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol ein reines Product darstellt.

Die nämliche Verbindung erhielt Rochleder bei Anwendung von altem Pfirsichblätteröl [1]).

Das Sulfobenzoylhydrür erscheint als weisses, mehliges Pulver, das sich in Wasser und Alkohol nicht löst. Es ist geruchlos, ertheilt aber den Händen einen fest anhängenden, knoblauchähnlichen Geruch. Durch wenig Aether wird es durchsichtig und flüssig, durch einige Tropfen Alkohol jedoch sogleich wieder fest. Bei 95° wird es weich.

Bei der trocknen Destillation [2]) zersetzt es sich in Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Stilben (Pikramyl) und Thionessal (Schwefelessal):

$$8\,\underbrace{C_{14}H_6S_2}_{\text{Sulfobenzoylhydrür.}} = 2\,C_2S_4 + 6\,HS + 2\,\underbrace{C_{28}H_{12}}_{\text{Stilben.}} + \underbrace{C_{52}H_{18}S_2}_{\text{Thionessal.}}.$$

Salzsäure bewirkt schwache Entwickelung von Sulfobenzoylhydrür so wie von etwas Schwefelwasserstoff. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme in Benzoylhydrür oder Benzoësäure und in Schwefelsäure. Durch weingeistiges Kali wird es langsam angegriffen.

§ 1494. Einen isomeren Körper (*Sulfobenzol*) erhält man bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzoylhydrür (Chloro-

1) Mit dem Namen Sulfobenzol bezeichnet man auch a) das von Mitscherlich (Poggend. Ann. XXXI. p. 628) entdeckte Sulfobenzid $C_{12}H_5SO_2$ (§ 1494); b) den von Cahours (Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 336; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 133) bei der Behandlung von Chlorbenzol mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat erhaltenen Körper $C_{14}H_6S_2$. Vergl. Gmelin, Handb. der Chem. Bd. VI. p. 38.

2) Siehe § 1496.

benzol, § 1480)[1]), es bildet sich unter lebhafter Einwirkung ein weisses, perlmutterglänzendes Product, so wie Chlorkalium. Durch Wasser lassen sich beide Producte trennen. Die unlösliche Substanz löst sich leicht in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten in perlglänzenden Krystallschuppen absetzt. Diese Verbindung schmilzt bei 64° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei stärkerer Hitze bräunt sie sich und verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung.

Salpetersäure, selbst verdünnte, greift sie heftig an, wobei sich Schwefelsäure, so wie eine in Alkalien lösliche, in gelben Schuppen krystallisirende Substanz bildet.

§ 1494a. Nitrosulfobenzoylhydrür[2]), Schwefelnitrobenzen, $C_{14}H_5(NO_4)S_2$ bildet sich durch Behandeln einer weingeistigen Lösung von Nitrobenzoylhydrür mit Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit trübt sich allmälig und scheidet ein mehliges Pulver ab. Man reinigt das Product durch Digestion mit lauwarmem Weingeist. Es erscheint sodann als grauweisses leichtes Pulver, das in der Kälte keinen Geruch besitzt, den Fingern aber beim Reiben einen widrigen, lange haftenden Geruch ertheilt. Beim Reiben wird es elektrisch; es löst sich nicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es schmilzt in siedendem Wasser und ertheilt dem Dampf desselben einen lauchähnlichen Geruch; Aether macht es schon bei gewöhnlicher Temperatur zähe.

Schwefelsäure löst es beim gelinden Erwärmen ohne Schwärzung; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Gewöhnliche Salpetersäure greift es in der Wärme an, verwandelt allen Schwefel in Schwefelsäure und bildet Nitrobenzoylhydrür und zuweilen auch Nitrobenzoësäure. Rauchende Salpetersäure bewirkt dieselbe Umwandelung so heftig, dass die Erhitzung bei grösseren Mengen sich bis zur Explosion steigert.

Weingeistige Kalilösung löst das Nitrosulfobenzoylhydrür schon in der Kälte, Wasser scheidet aus dieser Lösung eine braune Substanz ab.

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 333; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 133; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 39; Pharm. Centralbl. 1848 p. 593; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 711.

2) Bertagnini (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIX. p. 269; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 521.

Ammoniak, in Lösung oder als Gas, greift das Nitrosulfobenzoylhydrür unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff und wahrscheinlicher Bildung von Nitrohydrobenzamid an.

§ 1495. Sulfazobenzoylhydrür [1]), $C_{12}H_{10}NS_4$. Man erhält diese Verbindung gewöhnlich in kleiner Quantität bei der Darstellung des Sulfobenzoylhydrürs aus Benzoylhydrür und Ammoniumsulfhydrat. In grösserer Menge kann man sie nach einer der beiden folgenden Methoden darstellen:

1) Man löst Bittermandelöl in dem 4—5 fachen Volumen Aether, giesst darauf 1 Volumen Ammoniumsulfhydrat und lässt das Ganze 14 Tage oder einen Monat ruhig stehen. Es bildet sich eine weisse Krystallrinde, die man aus Aether umkrystallisirt.

2) Man bringt 1 Volumen Bittermandelöl mit 1 — 2 Volumen Ammoniumsulfhydrat zusammen; zuweilen findet man nach Verlauf von 1—2 Monaten das Oel mehr oder weniger vollständig in eine gelbe Masse verwandelt, die entweder krystallinisch oder harzähnlich erscheint. Durch Waschen mit kaltem Aether entfernt man einen ölartigen Körper und krystallisirt das Uebrige aus siedendem Aether aus.

Das Sulfazobenzoylhydrür bildet farblose, durchscheinende, oft ziemlich voluminöse Krystalle. Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an (beobachtete Combination $OP.\ \infty P\infty.\ (\infty P\bar{\infty})$ mit ∞P untergeordnet. Es giebt zwei Arten von Prismen; bei dem einen $OP : \infty P\infty = 129^0$ ungefähr; bei dem anderen $OP : \infty P\infty = 98^0$ etwa, $\infty P : \infty P = 121^0\ 40'$; $OP : \infty P = 122^0\ 30'$). Sie ertheilen den Fingern einen unangenehmen Geruch. Sie schmelzen gegen 125°; nach dem Erkalten erscheinen sie durchscheinend und gummiähnlich. Bei der Destillation giebt es Ammoniak und dieselben Zersetzungsproducte wie das Sulfobenzoylhydrür.

Siedender Aether löst $^1/_{20}$ oder $^1/_{30}$ seines Gewichtes auf. Alkohol zersetzt es in der Siedehitze allmälig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Salpetersäure greift es beim gelinden Erwärmen heftig an unter Bildung eines Oeles, das Benzoylhydrür zu sein scheint. Concen-

---

1) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 295; XXXVI. p. 342.

trirte Schwefelsäure löst es in der Wärme auf und färbt sich dabei carminroth. Weingeistiges Kali entwickelt daraus in der Wärme Ammoniak; Wasser fällt sodann ein Oel, das an der Luft krystallisirt; eine Säure entwickelt aus dieser Lösung Schwefelwasserstoffgas.

§ 1496. Pyroproducte der geschwefelten Derivate des Benzoylhydrürs. Bei der Einwirkung der Wärme auf Sulfobenzoylhydrür und Sulfazobenzoylhydrür bilden sich mehrere noch unvollständig untersuchte Verbindungen.

Diese Producte sind:

das Stilben $C_{28} H_{12}$,
das Thionessal $C_{52} H_{18} S_2$ (?),
das Picryl $C_{42} H_{15} N O_4$ (?).

Diese Producte mögen im Folgenden ihre Beschreibung finden.

α) Stilben[1]), Stilbylwasserstoff (Kolbe), Pikramyl (Berzelius), $C_{28} H_{12}$. Erhitzt man Sulfobenzoylhydrür in einer Retorte, so schmilzt es; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, und wenn man das Feuer verstärkt, so geht zuerst Stilben über, das zu Schuppen erstarrt; später destillirt Thionessal. Um das Stilben rein zu erhalten, kocht man die ersten Portionen des Destillates mit Weingeist; das in Alkohol fast unlösliche Thionessal wird abfiltrirt und das Filtrat erkalten gelassen. Das Stilben setzt sich in Schuppen ab, die man aus Aether umkrystallisirt.

Es lassen sich auch die Rohproducte von der Einwirkung des Ammoniumsulfhydrates auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl anwenden; man lässt das Ganze zwei bis drei Wochen mit einander in Berührung.

Das Stilben krystallisirt in farblosen, rhombischen Blättchen, ähnlich dem Naphtalin und zeigt den Perlmutterglanz des Stilbits; die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an. Beobachtete Combination OP. ∞P. ∞P∞, OP vorherrschend. Neigung der Flächen OP : ∞P = 100°; ∞P : ∞P = 53° 30′; ∞P : ∞P∞ = 116° 45′; OP : ∞P∞ = 112°.

Das Stilbin ist wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich

---

1) Laurent (1844), Revue scientif. XVI. p. 373. Das Stilben scheint sich zur Benzoësäure zu verhalten, wie das ölbildende Gas zur Ameisensäure, demzufolge wäre es Diphenyl-Aethylen = $C_4 H_2 (C_{12} H_5)_2$ oder ölbildendes Gas, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Phenyl ersetzt worden sind.

aber in siedendem. Es löst sich leichter in Aether als in Alkohol. Es schmilzt einige Grade über 100°, siedet gegen 292° und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte = 8,4.

Die Analyse des Stilbens gab:

	Laurent.		*Theorie.*
Kohlenstoff	93,18	93,38	93,33
Wasserstoff	6,66	6,66	6,67.

In warmer nordhäuser Schwefelsäure ist das Stilben löslich; durch Sättigen der Flüssigkeit mit Baryt erhält man das lösliche Salz einer gepaarten Säure.

Durch verdünnte Chromsäure wird das Stilben nicht zersetzt; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme mit grosser Heftigkeit, wobei es sich in Benzoylhydrür verwandelt.

Siedende Salpetersäure giebt zur Bildung mehrerer Producte Veranlassung, unter denen das Nitrostilben und eine eigenthümliche Säure, die Nitrostilbinsäure auftreten, welche die Formel $C_{28} H_9 (N O_4) O_8 + 2$ Aq. zu haben scheint. Diese Säure bildet ein gelbliches, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol, noch leichter in Aether lösliches Pulver.

Chlor und Brom verbinden sich direct mit dem Stilben.

Das Stilbenchlorür, $C_{28} H_{12} Cl_2$ bildet sich, wenn man Chlor über schmelzendes Stilben leitet; es erscheint entweder in kleinen durchscheinenden, in Aether sehr wenig löslichen, in siedendem Alkohol fast unlöslichen Krystallen, oder in Alkohol und Aether leicht löslichen achtseitigen Tafeln.

Durch siedende weingeistige Kalilösung wird es in Chlorostilben übergeführt:

$$C_{28} H_{12} Cl_2 = C_{28} H_{11} Cl + H Cl.$$

Das Chlorostilben (Chlorstilbase), $C_{28} H_{11} Cl$ ist ein in Alkohol und Aether lösliches Oel, das sich unverändert verflüchtigt.

Das Chlorostilbenchlorür, $C_{28} H_{11} Cl, Cl_2$ krystallisirt in kleinen undurchsichtigen Linsen, die sich in Aether minder leicht lösen als die vorhergehende Substanz. Es schmilzt bei 85°. Durch siedendes weingeistiges Kali wird es zersetzt.

Das Stilbenbromür, $C_{28} H_{12} Br_2$ wird durch die Einwirkung von Brom auf Stilben dargestellt. Es ist ein weisses, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das bei der trocknen Destillation Bromwasserstoffsäure und Brom entwickelt.

Das Chlorstilbenbromür, $C_{28}H_{11}ClCr_2$, durch Einwirkung von Brom auf Chlorostilben erhalten, bildet undeutliche, in Aether lösliche Krystalle.

β) Thionessal [1]), Schwefelessal, Schwefelesyl, $C_{52}H_{18}S_2$ (?). Destillirt man Sulfobenzoylhydrür, so entweicht zuerst Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. In der Retorte bleibt eine geschmolzene Masse zurück, aus Stilben und Thionessal bestehend. Zur Darstellung des letzteren muss man das Ganze destilliren und das erste Product, das in Schuppen krystallisirende Stilben, abscheiden. Steigert man sodann die Temperatur, so condensirt sich das Thionessal in dem Hals der Retorte zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Man pulvert dieselbe und kocht das Pulver mit Aether aus, der das Stilben auflöst; es bleibt ein weisses Pulver zurück, das man aus siedendem Steinöl umkrystallisirt.

Das Thionessal ist farb- und geruchlos und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; siedender Alkohol löst nur Spuren davon auf; in siedendem Aether ist es nur schwierig löslich. Siedendes Steinöl ist das beste Lösungsmittel. Es schmilzt bei 178°. Es brennt mit rother, russender Flamme.

Durch weingeistiges siedendes Kali wird es nicht zersetzt, durch siedende Salpetersäure nur schwierig angegriffen.

Es scheint die Formel $C_{52}H_{18}S_2$ zu haben:

	Laurent.		*Theorie.*
Kohlenstoff	85,61	86,35	86,2
Wasserstoff	4,84	4,90	4,9
Schwefel	,,	,,	9,8
			100,0.

Brom greift es lebhaft an und verwandelt es in farblose Tafeln von Bromäthionessil, das die Formel $C_{62}H_{14}Br_4S_2$ zu haben scheint. Salpetersäure giebt als Endpunkt eine gelbe, nicht krystallinische Masse, welche nach der Formel $C_{52}H_{14}(NO_4)_4S_2$ zusammengesetzt zu sein scheint.

γ) Picryl, Kripin, $C_{42}H_{15}NO_4$ (?). Bei der trocknen Destillation des rohen Productes der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Benzoylwasserstoff, erhielt Laurent noch eine dritte Verbindung,

1) Laurent, Revue scientif. XVIII. p. 197.

die sich in der weingeistigen Lösung befindet, aus der das Stilben schon abgeschieden worden ist.

Das Picryl ist farb- und geruchlos, in Wasser unlöslich. Es krystallisirt in schönen, monoklinoëdrischen Oktaëdern (+ P. — P mit den Modificationen ∞ P und O P. Neigung der Flächen + P : — P zu den Scheitelkanten = 112°; — P : + P zu der Basis = 117°; + P : ∞ P = 120°; — P : ∞ P = 139° 30′; O P : + P = 133° 30′; O P : — P = 121° 30′).

Es ist sehr leicht löslich in Aether, weniger leicht löslich in Alkohol.

Wahrscheinlich enthält es: $C_{42} H_{15} N O_4$.

	Laurent.				Theorie.
Kohlenstoff	80,8	80,45	80,17	80,37	80,5
Wasserstoff	4,6	4,70	4,77	4,77	4,7
Stickstoff	4,7	,,	,,	,,	4,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	10,4
					100,0.

Brom, Chlor und Salpetersäure bilden mit dem Picryl eigenthümliche Producte.

Schwefligsaure Derivate des Benzoylhydrürs.

§ 1497. Die schweflige Säure allein ist ohne Einwirkung auf das Benzoylhydrür; bei Gegenwart von Alkalien aber verbinden sich beide Körper mit einander zu eigenthümlichen Verbindungen [1]).

Schwefligsaures Benzoyl-Ammoniumoxyd. Diese Verbindung wird als Krystallmasse erhalten, wenn man eine concentrirte weingeistige Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak mit Bittermandelöl mischt, und die Flüssigkeit längere Zeit stehen lässt (Gössmann) [2]). Bertagnini konnte sie nicht krystallisirt erhalten.

Die Lösung des schwefligsauren Benzoyl-Ammoniumoxydes löst eine gewisse Menge Benzoyl-Wasserstoff auf, die sich auf Zusatz von Wasser wieder abscheidet; die Verbindung zersetzt sich auf Zusatz einer Säure oder einer Base.

---

1) Bertagnini (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 188; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 222; Pharm. Centralbl. 1853 p. 57; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1852 p. 616.

2) Gössmann (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 329.

Eben so wie das zweifach schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak mit Kalk erhitzt Aethylamin bildet (vergl. Bd. II., S. 364), eben so liefert das schwefligsaure Benzoyl-Ammoniumoxyd beim Erhitzen mit Kalk Amarin (§ 1487) und Lophin (§ 1490) (Gössmann).

Schwefligsaures Benzoyl-Kali. Schüttelt man Bittermandelöl mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali zusammen, so bildet sich fast plötzlich unter Wärmeentwickelung ein Krystallbrei. Die so erhaltenen Krystalle werden getrocknet und in verdünntem siedendem Weingeist gelöst, wobei das Sieden nicht zu lange fortgesetzt werden darf, um eine theilweise Zersetzung des Productes zu vermeiden; beim Abkühlen der Lösung scheiden sich die Krystalle in länglichen Blättchen aus, die in kaltem Weingeist nur sehr wenig löslich sind. War die Lösung verdünnt, so erhält man schöne, glänzende, rectanguläre Blättchen. Diese Verbindung ist in Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, wenig löslich dagegen bei Gegenwart von schwefelsaurem Alkali, fast unlöslich in einer kalten und concentrirten Lösung eines schwefligsauren Salzes. Beim Sieden zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von Bittermandelöl. Verdünnte Säuren scheinen in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, aber bei wenig erhöhter Temperatur zersetzen sie die Verbindung unter Abscheidung von Bittermandelöl und schwefliger Säure. Die Alkalien bilden sofort unter Entziehung der überschüssigen schwefligen Säure, schwefligsaures Salz und scheiden das Bittermandelöl aus. Die Verbindung kann im krystallisirten Zustande lange Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, ohne merklich zersetzt zu werden.

Schwefligsaures Benzoyl-Natrium, $C_{14}H_5NaO_2$, $S_2O_4 + 3$ Aq. Fügt man zu Bittermandelöl 3—4 Volumen einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron und schüttelt das Gemenge, so erwärmt es sich und erstarrt zu einem Krystallbrei. Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge, trocknet sie und krystallisirt sie 3—4 Mal aus etwa 50 procentigem Weingeist um.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen zusammengewachsenen, weissen und glänzenden Prismen, welche schwach nach Bittermandelöl riechen und deren Geschmack an Bittermandelöl und schweflige Säure erinnert. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, ziemlich leicht löslich in verdünntem Weingeist, unlöslich in gewöhnlichem Wein-

geist in der Kälte, wenig löslich darin in der Wärme. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryum einen reichlichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag; sie fällt auch reichlich Silber- und Bleisalze und die Niederschläge scheinen einen Theil des Bittermandelöles zu enthalten. Sie zersetzt sich beim Sieden, wobei Bittermandelöl frei wird; Säuren, Alkalien, Chlor und Brom beschleunigen diese Zersetzung.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Bittermandelöl in diese Verbindung eingeht und daraus wieder abgeschieden werden kann, bietet ein ziemlich einfaches Mittel, das rohe Oel von allen Nebenbestandtheilen zu befreien.

§ 1498. Das Nitrobenzoylhydrür giebt mit den zweifach schwefligsauren Alkalien den vorstehenden ähnliche Verbindungen.

Schwefligsaures Nitrobenzoyl-Ammoniumoxyd, $C_{14}H_4(NO_4)(NH_4)O_2, S_2O_4 + 3$ Aq. Man erhält diese Verbindung durch gelindes Erhitzen einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak mit Nitrobenzoylhydrür. Zu starke Erhitzung des Gemenges muss vermieden werden, da beide Körper bei erhöhter Temperatur äusserst heftig auf einander wirken. Die Verbindung krystallisirt in kleinen durchsichtigen Prismen, die zwischen den Zähnen krachen, bitter und zugleich schweflig schmecken und sich an der Luft nicht verändern. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol, aus welchem letzteren sie sich beim Erkalten krystallisirt abscheidet. Durch Alkalien und Säuren wird sie besonders in der Wärme zersetzt.

Schwefligsaures Nitrobenzoyl-Natron, $C_{14}H_4(NO_4)NaO_2, S_2O_4 + 12$ Aq. wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn man Nitrobenzoylhydrür mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron zusammenschüttelt; man reinigt es durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser. Diese Verbindung ist fast farblos, leicht löslich in siedendem Wasser, weniger leicht löslich in kaltem. Ihre Lösung wird beim Sieden zersetzt; Säuren begünstigen diese Zersetzung. Bei 70—75° verlieren die Krystalle 26,08 Proc. = 10 At. Wasser; bei höherer Temperatur werden sie zersetzt.

Schwefelsaure Derivate des Benzoylhydrürs.

§ 1498 a. Lässt man wasserfreie Schwefelsäure auf Bittermandelöl einwirken, so bildet sich nach Mitscherlich[1]) eine eigenthümlich gepaarte Säure (Bittermandelöl-Schwefelsäure). Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, worauf beim Verdampfen des Filtrates das *Barytsalz* als eine zähe Masse ohne Spuren von Krystallisation zurückbleibt: mit schwefelsaurem Zinkoxyd oder schwefelsaurer Magnesia zerlegt, erhält man ein krystallisirbares *Magnesia-* und *Zinksalz* und eine leicht lösliche nicht krystallisirbare Verbindung.

Cyanwasserstoffsaure Derivate des Benzoylhydrürs.

§ 1499. Das Benzoylhydrür verbindet sich direct mit der Blausäure zu cyanwasserstoffsaurem Benzoylhydrür. Unter gewissen Bedingungen findet zwischen beiden Körpern eine innigere Reaction statt und man erhält sodann Cyanobenzoylhydrür; sind die Elemente des Ammoniaks zugleich vorhanden, so bilden sich Cyanazobenzoylhydrüre:

$$\underbrace{C_{46}H_{18}N_2O_4}_{\text{Cyanobenzoyl-hydrür.}} = 3\,\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoyl-hydrür.}} + 2\,\underbrace{CyH}_{\text{Blausäure.}} - 2\,HO.$$

Siehe § 1503 die Cyanazobenzoylhydrüre.

Behandelt man cyanwasserstoffsaures Benzoylhydrür mit concentrirter Salzsäure, so erhält man die Formobenzoylsäure (§ 1504), welche die Elemente des Benzoylhydrürs und der Ameisensäure einschliesst. Um sich diese Metamorphose erklären zu können, muss man in Betracht ziehen, dass die Cyanwasserstoffsäure (§ 167) sich unter den nämlichen Bedingungen in Ameisensäure und in Ammoniak verwandelt.

Vorstehenden Verbindungen reihen wir das Amygdalin (§ 1506) an, welches die Elemente des Benzoylhydrürs, der Blausäure und des Krümelzuckers, minus die Elemente des Wassers enthält; und die Amygdalinsäure (§ 1507), welche die Elemente des Benzoylhydrürs, der Ameisensäure und des Krümelzuckers, minus Wasser einschliesst:

1) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie 1844, Bd. I., Abtheil. I., p. 163.

$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure.}} + 2\,\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} - 4\,HO,$$

$$\underbrace{C_{40}H_{26}O_{24}}_{\text{Amygdalinsäure.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + 2\,\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} - 6\,HO.$$

§ 1500. Cyanwasserstoffsaures Benzoylhydrür[1]), $C_{14}H_6O_2$, CyH. Man erhält diese Verbindung, wenn man destillirtes Bittermandelwasser (*Aqua amygdalar. amar.* der Pharmaceuten) mit Salzsäure vermischt und die Flüssigkeit bei einer Temperatur, die unterhalb des Siedepunktes des Wassers liegt, abdampft. Bei hinlänglicher Concentration scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in Gestalt eines gelben Oeles aus, das man zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser schüttelt und dann im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt.

Das cyanwasserstoffsaure Benzoylhydrür ist fast geruchlos und bleibt an der Luft unverändert. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung ist neutral und besitzt einen bitteren Geschmack. Es hat ein spec. Gewicht von 1,124. Bis 100° erwärmt, fängt es an, sich zu zersetzen; es siedet bei 170° und zersetzt sich dabei in Blausäure und in Bittermandelöl. Mit Kali zusammengebracht, verwandelt es sich in Cyankalium und in freiwerdendes Benzoylhydrür.

Dampft man cyanwasserstoffsaures Benzoylhydrür mit concentrirter Salzsäure ab, so nimmt es die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in Formobenzoylsäure und in Ammoniak:

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_6O_2,\ C_2HN) + 8\,HO}_{\text{Cyanwasserstoffsaures Benzoylhydrür.}} = \underbrace{C_{32}H_{16}O_{12}}_{\text{Formobenzoylsäure.}} + 2\,NCl_3.$$

§ 1501. Eine dem cyanwasserstoffsauren Benzoylhydrür ähnliche Verbindung bildet sich[2]), wenn man 2 Th. Bittermandelöl mit 1 Th. Quecksilbercyanid und 1 Th. concentrirter Salzsäure mengt, letztere im Kochsalzbade abdestillirt und dann den Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Oel zurückbleibt. Dieselbe Verbindung

1) Völckel (1844), Poggend. Annal. LXII. p. 444.

2) Preneloup, Liebig's Handwörterb. der Chemie; Supplem. p. 554.

soll sich auch bilden, wenn man 128 Gr. Kirschlorbeerwasser (*Aqua laurocerasi* der Pharmaceuten) mit 1 Gr. Quecksilbercyanid und 1 Gr. concentrirter Salzsäure abdampft. Sie erscheint als gelbes Oel von 1,10 spec. Gewicht, riecht nach Bittermandelöl, löst sich in 20 Th. Wasser, leichter in Alkohol, in jedem Verhältniss in Aether. Sie erstarrt noch nicht bei — 12°, siedet bei 312°, das flüssige Destillat hat ein spec. Gewicht von 1,08 und wird beim Erkalten fest.

Durch Schütteln mit Salmiaklösung wird das Oel vollständig zersetzt, es bildet sich Bittermandelöl und ein Doppelsalz von Quecksilber und Ammoniak.

§ 1502. Cyanobenzoylhydrür oder Benzimid [1]), $C_{46}H_{18}N_2O_4$. Diese Verbindung findet sich zuweilen in dem von der Rectification des rohen Bittermandelöles herrührenden Rückstande; sie ist darin gemengt mit Benzoylhydrür und Benzoïn; behandelt man diesen Rückstand mit etwas siedendem Alkohol, so setzen sich aus der Flüssigkeit zuerst weisse Flocken von Cyanobenzoylhydrür ab.

Der nämliche Körper bildet sich, wenn man Bittermandelöl oder Benzoylhydrür mit $^1/_4$ Volumen fast wasserfreier Blausäure mischt, das Gemenge mit einem gleichen Volumen Kalitinctur, die mit 6 Th. Alkohol verdünnt worden ist, schüttelt und gelinde erwärmt; beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit weisse, käsige Flocken ab. Man decantirt den flüssigen Theil, wäscht die Flocken mit siedendem Wasser aus und löst sie in Alkohol.

Das Cyanobenzoylhydrür setzt sich als weisse, leichte, cohärente Masse ab, deren Farbe zuweilen ins Grünliche geht. Es ist wenig löslich in Alkohol und selbst in Aether.

Es gab bei der Analyse:

	Laurent [2]).	*Zinin.*		*Gregory.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	76,46	77,33	77,2	77,67	77,89
Wasserstoff	4,94	5,09	5,2	5,17	5,08
Stickstoff	7,00	7,76	„	8,20	7,99
Sauerstoff	„	„	„	„	9,04
					100,00.

1) Laurent (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 397; Revue scientif. X. p. 120; Zinin, ibid. III. p. 44; Gregory, Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 307; Laurent und Gerhardt, ibid. 1850 p. 116

2) In der Abhandlung Laurent's befindet sich ein Rechnungsfehler, der zur Aufstellung der Formel $C_{28}H_{11}NO_4$ Anlass gegeben hatte. Seitdem haben sich

In der Wärme schmilzt das Cyanobenzoylhydrür. Erhitzt man stark, so zersetzt es sich unter Hinterlassung von Kohle. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cyanobenzoylhydrür mit grüner Färbung auf, die nach und nach in eine röthliche übergeht; durch Wasser wird die Substanz aus der Lösung wieder gefällt. Rauchende Schwefelsäure ertheilt ihm eine sehr schöne, blaue Färbung, die der Einwirkung der Luft nicht widersteht.

Salpetersäure löst es unter Zersetzung auf. Weder Salzsäure, noch Kali lösen es in der Kälte. Siedende Salzsäure entwickelt daraus Benzoylhydrür, unter Bildung von Ammoniak und wahrscheinlich auch von Ameisensäure:

$$\underbrace{C_{46}H_{18}N_2O_4}_{\text{Cyanobenzoylhydrür.}} + 10\,HO = \underbrace{3\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + \underbrace{2\,C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + 2\,NH_3.$$

§ 1503. Cyanazobenzoylhydrüre [1]). Von Blausäure nicht befreites Bittermandelöl giebt mit Ammoniak zusammengebracht, Producte, deren Zusammensetzung durch die des Benzoylhydrürs, der Blausäure, des Ammoniaks, minus Wasser, ausgedrückt werden kann.

Zwei dieser Verbindungen sind von Laurent und Gerhardt beschrieben worden:

$$(\alpha)\ C_{44}H_{18}N_2O_2 = 3\,C_{14}H_6O_2 + \left.\begin{matrix}NH_3\\CyH\end{matrix}\right\} - 4\,HO,$$

$$(\beta)\ C_{30}H_{12}N_2 = 2\,C_{14}H_6O_2 + \left.\begin{matrix}NH_3\\CyH\end{matrix}\right\} - 4\,HO.$$

Diese Producte werden auf folgende Weise erhalten: man leitet trocknes Ammoniakgas in bis auf etwa 100° erwärmtes Bittermandelöl bis zur Sättigung; es ist noch flüssig, löst sich aber in Alkohol nicht mehr mit gleicher Leichtigkeit auf. Man mischt sogleich ein Gemisch von Alkohol und Aether hinzu und lässt die Flüssigkeit stehen.

Liebig und Gregory von der Identität des Benzimids und des von Zinin erhaltenen Productes überzeugt.

1) Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 113; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 302; Pharm. Centralbl. 1851 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 487; Robson (1851), Chem. Soc. Quart. Journ. IV. p. 225; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 122; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 245; Pharm. Centralbl. 1852 p. 209; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 523.

Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich darin ein Absatz gebildet, dessen Quantität noch 3—4 Tage lang zunimmt. Man decantirt die Flüssigkeit und behandelt die Krystalle mit siedendem Alkohol, der ein weisses, fast unlösliches Pulver β zurücklässt; aus der Lösung setzen sich beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten kleine Nadeln α mit einigen Oeltröpfchen gemengt, ab. Diese Krystalle wurden schnell mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen und aus siedendem Alkohol krystallisirt.

α) $C_{44} H_{18} N_2 O_2$. Dieser Körper erscheint unter dem Mikroskope in kleinen vierseitigen Nadeln; er ist leicht schmelzbar und krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern erstarrt zu einer harzähnlichen Masse. Er ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Er gab bei der Analyse:

	Laurent u. Gerhardt.	*Theorie.*
Kohlenstoff	80,3	80,9
Wasserstoff	5,4	5,5
Stickstoff	9,5	9,0
Sauerstoff	4,8	4,6
	100,0	100,0.

Durch verdünnte Säuren wird er in der Kälte nicht angegriffen; lässt man ihn aber mit Salzsäure sieden, so scheidet sich Benzoylhydrür ab, es entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und es bildet sich Ammoniak.

Durch starkes Erhitzen schmilzt er, giebt Blausäure ab, so wie ein Oel, und endlich auch eine dicke Substanz, die in dem Retortenhalse krystallisirt; es bleibt nur etwas Kohle zurück.

Der Körper α bildet sich ferner, wenn man einen Benzoylwasserstoff mit einer weingeistigen Lösung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak stehen lässt.

β) $C_{20} H_{12} N_2$. Dieser Körper ist in siedendem Alkohol fast unlöslich. Mit dieser Flüssigkeit gekocht, setzt er sich als weisses Pulver ab, das unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Prismen erscheint. In der Wärme schmilzt er; beim Erkalten krystallisirt er zum Theil in schiefen Prismen, während der grösste Theil zu einer glasähnlichen Masse erstarrt. Er ist unlöslich in Aether.

Salzsäure greift ihn sehr langsam unter Entwickelung von Blausäure an[1]).

Er gab bei der Analyse:

	Laurent u. Gerhardt.	*Theorie.*
Kohlenstoff	81,6	81,8
Wasserstoff	5,4	5,4
Stickstoff	12,9	12,8
		100,0.

Die Substanz, welche Laurent mit dem Namen *Benzamyl*[2]) bezeichnet hat und mit dem vorstehenden Körper grosse Aehnlichkeit hat, lässt sich vielleicht auch als Product der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Ammoniak betrachten. Sie scheint nicht in reiner Gestalt dargestellt worden zu sein.

§ 1504. Formobenzoylsäure[3]), Mandelsäure, ameisensaurer Benzoylwasserstoff, $C_{32}H_{16}O_{12} = 2(C_{14}H_6O_2, C_2H_2O_4)$. Diese Säure enthält die Elemente der Ameisensäure und des Benzoylhydrürs und repräsentirt in der Benzoësäurereihe dasselbe Glied wie die Milchsäure in der Essigsäurereihe (§ 452).

Zur Darstellung der Mandelsäure dampft man im Wasserbade ein Gemisch von Bittermandelwasser mit verdünnter Salzsäure ab; die eingetrocknete Masse behandelt man mit Aether, der die Mandelsäure auflöst, und den gleichzeitig gebildeten Salmiak aufnimmt. (Winckler schreibt vor, das durch Destillation von 1 Th. ausgepressten bitteren Mandeln mit 18 Th. Wasser erhaltene Bittermandelwasser durch abermalige Rectification zu concentriren, so dass auf 1 Gewichtstheil Mandeln 1 Gewichtstheil Bittermandelwasser erhalten wird, und mit $^1/_{20}$ Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht versetzt, im Wasserbade einzudampfen). Bekanntlich enthält das rohe Bittermandelöl stets Blausäure; die Elemente dieses Körpers interveniren daher bei der Bildung der Mandelsäure:

1) Der Körper α wurde von Laurent (Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 181) unter dem Namen *Benzhydramid*, der Körper β unter dem Namen *Azotide benzoïlique* beschrieben.

2) Laurent, Revue scientif. XIX. p. 446.

3) Winckler (1832), Ann. der Chemie u. Pharm. XVIII. p. 310; Liebig, ibid. XVIII. p. 319; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 202; Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 238.

$$\underbrace{2\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + \underbrace{2\,C_2HN}_{\text{Blausäure.}} + 8\,HO = 2\,NH_3 + \underbrace{C_{32}H_{16}O_{12}}_{\text{Mandelsäure.}}.$$

Aus der ätherischen Lösung setzt sich die Mandelsäure krystallisirt ab; ist das Product noch nicht gefärbt, so wird es durch Thierkohle gereinigt.

Man erhält ferner die Mandelsäure durch Auflösen von Amygdalin in rauchender Salzsäure; es bildet sich so eine schwarze Humussubstanz, von welcher der unlösliche Theil durch ein Filter abgeschieden wird: das Filtrat wird sodann im Wasserbade abgedampft und der braune Rückstand, der aus Salmiak, Ulminsäure und Mandelsäure besteht, mit Aether behandelt. Der Aether löst nur die Mandelsäure auf und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in schönen Krystallen ab.

Wenn die Flüssigkeit während des Abdampfens höher als 100° erhitzt worden war, so erleidet sie eine eigenthümliche Umwandelung: sie wird amorph und löst sich noch in einer kleinen Menge Wasser auf; eine grössere Menge Wasser scheidet aber ein schweres, geruchloses Oel ab. Die Bildung der Mandelsäure aus dem Amygdalin ist zu begreifen, wenn man das Amygdalin als aus Benzoylhydrür, Cyanwasserstoffsäure, Krümelzucker, minus Wasser bestehend betrachtet. Durch die Einwirkung der Salzsäure verwandelt sich bei dieser Reaction der Zucker in Ulminsäure (§ 998):

$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin.}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure.}} + \underbrace{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}.$$

Die Mandelsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen oder rhombischen Tafeln von ziemlich saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack und schwachem Geruch nach süssen Mandeln. Sie schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen bräunt sie sich und zersetzt sich endlich unter Entwickelung von Dämpfen, deren Geruch an Hyacinthen und Schwarzdornblüthe erinnert; condensirt man die flüchtigen Producte, so erhält man Benzoylhydrür.

Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Kocht man eine Auflösung von Mandelsäure mit Mangansuper-

oxyd, so destillirt unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure Benzoylhydrür über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entwickeln sich salpetrige Dämpfe und Kohlensäuredämpfe und Benzoylhydrür; beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man Krystalle von Benzoësäure (oder Nitrobenzoësäure).

In concentrirter Schwefelsäure gelöst, entwickelt sie beim Erwärmen Kohlenoxydgas.

Leitet man Chlorgas durch eine wässrige Lösung von Mandelsäure, so scheidet sich anfangs ein ölartiger Körper ab, der den Geruch des Chlorbenzoyls besitzt; setzt man Kali hinzu und fährt mit dem Einleiten des Chlorgases fort, bis das Oel verschwunden ist, so fällt auf Zusatz von Salzsäure ein dicker Brei von Benzoësäure nieder, während Kohlensäure in reichlicher Menge entweicht.

§ 1505. Die mandelsauren Salze scheinen zweibasische Salze zu sein.

Das *Ammoniaksalz*, durch Verdunsten der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Mandelsäure erhalten, erscheint als eine krystallinische, weiche, weisse Masse, welche sich fast in jeder Menge Wasser und Alkohol löst.

Das *Kalisalz*, durch Sättigen von Mandelsäure mit kohlensaurem Kali erhalten, erscheint beim Verdunsten aus der alkoholischen Lösung als undurchsichtige, milchweisse, seifenähnliche Masse. Es besitzt einen milden, kaum salzähnlichen Geschmack.

Das *Barytsalz*, $C_{32} H_{14} Ba_2 O_{12}$, durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in wässriger Mandelsäure und Verdunsten in gelinder Wärme erhalten, erscheint in ziemlich harten, aus kurzen Säulchen bestehenden, fast glanzlosen, weissen Salzrinden. Es ist in Wasser weit schwieriger löslich als die Alkalisalze und wird von Weingeist nur in geringer Menge aufgenommen.

Das *Kupfersalz*, durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit mandelsaurem Kali erhalten, ist ein feines, hellblaues Pulver.

Das *Bleisalz* wird durch mandelsaures Kali aus einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd als weisses, krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Wasser kaum löst und bei vorsichtigem Erhitzen in verschlossenen Gefässen ein Oel liefert, welches fast reines Bittermandelöl zu sein scheint.

Das *Silbersalz*, $C_{32} H_{14} Ag_2 O_{12}$ wird durch doppelte Zersetzung als schwerer, pulveriger, milchweisser Niederschlag erhalten, der,

in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten in glänzenden Krystallblättern sich wieder ausscheidet. Am Lichte schwärzt es sich allmälig. In kaltem Wasser ist es kaum löslich.

Das *Quecksilberoxydsalz* verhält sich dem Kupfersalz sehr ähnlich.

§ 1506. Amygdalin, $C_{40}H_{27}NO_{22} + 6$ Aq. Es wurde von Robiquet und Boutron-Charlard entdeckt und von Liebig und Wöhler untersucht [1]). Es findet sich fertig gebildet in den bitteren Mandeln, in den Kirschlorbeerblättern, in den Pfirsichkernen [2]) und in mehreren anderen Pflanzentheilen [3]), welche blausäurehaltige destillirte Wässer geben wie in den Knospen von *Sorbus aucuparia*, *S. hybrida*, *S. torminalis*, in den Knospen, der Rinde und den Früchten von *Amelanchien vulgaris*, den jungen Trieben von *Prunus domestica*, den Blättern und der Rinde von *Prunus Padus*.

Zur Darstellung des Amygdalin werden bittere Mandeln feingepulvert und zur Entfernung des fetten Oeles zwischen Eisenplatten ausgepresst.

Die rückständige Kleie kocht man wiederholt mit Weingeist von 93—94 Proc. 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 Syrupsconsistenz ab und mischt sie mit Alkohol von 94 Proc. Alles Amygdalin schlägt sich beinahe vollständig in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers nieder. Man presst es aus und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. 2 Kilogramme bittere Mandeln geben durchschnittlich 30 Gr. Amygdalin (Liebig und Wöhler) [4]).

---

1) Robiquet und Boutron-Charlard (1830), Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 352; Liebig und Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 1; Poggend. Annal. XLI. p. 345; Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 238.

2) Geissler, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 331.

3) Wicke, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 79; LXXXI. p. 241; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 134; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 574; 1852 p. 662.

4) Bette (Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 211) erhielt aus 3 Kilogr. bitteren Mandeln bis zu 84 Gr. Amygdalin, d. h. nahezu 3 Proc.

Das Amygdalin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen; es ist wenig löslich in der Kälte, in absolutem Alkohol, in der Wärme löst es sich dagegen darin leicht auf; es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, aus welchem es sich in durchscheinenden, oft sehr voluminösen Prismen ausscheidet, welche 10,5 Proc. = 6 At. Krystallwasser enthalten, welche zwischen 100 und 120° vollständig entweichen. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Sie lenkt die Polarisationsebene[1]) nach links ab; $(\alpha) = -35,51$.

Im getrockneten Zustande gab das Amygdalin bei der Analyse folgende Resultate:

	Liebig und Wöhler.			*Chiozza*[2]).		*Theorie.*
Kohlenstoff	51,9	52,13	52,01	52,3	52,1	52,51
Wasserstoff	6,0	5,90	5,90	6,0	5,9	5,90
Stickstoff	3,1	,,	,,	,,	,,	3,06
Sauerstoff	39,0	,,	,,	,,	,,	38,53
						100,00.

Wird das Amygdalin im feuchten Zustande mit *Emulsin* (Synaptase) zusammengebracht, so verwandelt es sich in Benzoylhydrür, Blausäure und Zucker:

$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin.}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure.}} + 2\,\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein zerfällt es in Ammoniak, Benzoylhydrür, Benzoësäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Die nämlichen Producte erhält man auch mit Salpetersäure.

Eine Lösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure färbt sich gelb und scheidet endlich eine grosse Menge einer schwarzbraunen, humusähnlichen Substanz ab. Die Lösung enthält Salmiak und Mandelsäure (§ 1504).

Kocht man Amygdalin einige Zeit lang mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickeln sich kleine Mengen Benzoylhydrür und Ameisensäure; sättigt man die Flüssigkeit mit Kali, so entweicht Benzoylhydrür in reichlicher Menge; sättigt man mit kohlensaurem Baryt, so

1) Bouchardat, Compt. rend. XIX. p. 1174.

2) Chiozza (in Gerhardt's Laboratorium in Paris analysirt).

erhält man beim Abdampfen ein nicht krystallisirbares Salz; die gesättigte Flüssigkeit reducirt Kupfersalze (Chiozza).

Wird Amygdalin vorsichtig mit gepulvertem Aetzbaryt erhitzt, so zersetzt es sich mit Heftigkeit, wobei sich weisse Dämpfe eines starkriechenden Oeles neben Ammoniak entwickeln. Kocht man es mit wässrigen Alkalien, so entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich Amygdalinsäure:

$$C_{40}H_{27}NO_{22} + 2HO = C_{40}H_{26}O_{24} + NH_3.$$

Wässriges Amygdalin fällt Metallsalze nicht.

§ 1507. Amygdalinsäure [1]), $C_{40}H_{26}O_{24}$. Diese Säure bildet sich durch Umwandelung des Amygdalins unter Mitwirkung der Alkalien. Das Amygdalin löst sich in der Kälte in Barytwasser auf, ohne sich zu zersetzen; lässt man aber das Gemenge kochen, so entwickelt sich Ammoniak, ohne dass die Flüssigkeit braun wird. Die Flüssigkeit wird im Kochen erhalten, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, sodann leitet man einen Strom Kohlensäuregas hindurch, wodurch der überschüssige Baryt gefällt wird. Die Amygdalinsäure wird aus dem Barytsalz durch vorsichtiges Fällen desselben mittelst Schwefelsäure dargestellt.

Man erhält eine schwach schwefelsaure Flüssigkeit, die im Wasserbade zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet. Lässt man die Flüssigkeit einige Zeit lang an einem warmen Orte stehen, so bemerkt man darin Anzeichen von Krystallisation. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab; $(\alpha) = -40,19$.

Diese Säure zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und wird flüssig; sie ist unlöslich in absolutem Alkohol, sowohl in der Kälte als in der Siedehitze; sie ist unlöslich in Aether.

Sie reducirt Silbersalze in der Wärme.

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure gekocht, geben das Amygdalin und die Amygdalinsäure Ameisensäure, Kohlensäure und Benzoylhydrür.

Das *Kalksalz* ist gummiartig.

Das *Barytsalz*, $C_{40}H_{25}BaO_{24} + Aq.$ (?) wird durch Abdampfen der wässrigen Lösung als gummiähnliche Masse erhalten, welche gegen 170° Wasser verliert und das Ansehen des Porcellans annimmt. Es verträgt eine Temperatur von 180—190°, ohne sich zu zersetzen.

1) Liebig und Wöhler (1837), a. a. O.; Bouchardat, a. a. O.

Das *Zinksalz* wird als gummiartige Masse erhalten.

Das *Bleisalz* ist ein weisser, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, den man durch Mischen einer Lösung von amygdalinsaurem Baryt mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhält.

Der Amygdalinsäureäther wird nach Wöhler[1]) erhalten, wenn man ein dickflüssiges Gemenge von Alkohol und Amygdalin tropfenweise in salzsaures Gas fallen lässt. Dieser Aether ist ein bitterschmeckender Syrup, der schwerer ist als Wasser und sich in der Wärme leicht zersetzt.

Schwefelcyanwasserstoffsaure Derivate des Benzoylhydrürs.

§ 1508. Schwefelcyanbenzoylhydrür[2]), Benzoylsulfocyanür, $C_{16}H_5NS_2$. Mischt man Schwefelkohlenstoff und Ammoniak mit Benzoylhydrür, so bilden sich zwei Schichten, von denen die obere nach und nach roth wird und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, während sich ein gelber, in Kali löslicher Körper abscheidet. In der unteren Schicht entstehen farblose, meist körnige Krystalle, welche jedoch bei längerem Verweilen in der Mutterlauge wieder verschwinden. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und Aether erhält man sie rein.

Im reinen Zustande sind diese Krystalle prismatisch oder körnig; sie sind farblos, bitter, werden an der Luft gelb, wobei sie einen eigenthümlichen Geruch annehmen, und zersetzen sich schon bei 100°. Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Alkohol und Aether unter Zersetzung auf.

Beim Zusammenbringen dieser Krystalle mit Eisenchlorid entsteht Schwefelcyaneisen, wodurch die Flüssigkeit blutroth wird; beim Erhitzen geht Benzoylhydrür über:

$$\underbrace{C_{16}H_5NS_2}_{\text{Schwefelcyanbenzoylhydrür.}} + 2\,HO = \underbrace{C_2HNS_2}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}}.$$

§ 1509. Erhitzt man Schwefelcyanbenzoylhydrür in einer

1) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 240.

2) Quadrat (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 13; Pharm. Centralbl. 1849 p. 872; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 433.

Retorte im Oelbade, so geht bei 120° Schwefelkohlenstoff Ammoniak und Benzoylhydrür[1]) über, welche Stoffe in der Vorlage von Neuem auf einander einwirken. Erhitzt man den Rückstand bei 150°, so wird es vollkommen flüssig, wobei die Gasentwickelung aufhört. Nach dem Erkalten besteht der Rückstand aus einer harzähnlichen, in Alkohol löslichen Substanz und aus einem krystallinischen Körper, der sich in Alkohol nicht löst. Letztere Substanz scheint $C_{30} H_{10} N_2$ zu enthalten, sie gab bei der Analyse:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	82,54	82,51	82,57
Wasserstoff	5,26	4,99	4,59
Stickstoff	12,53	,,	12,85
			100,00.

Mit fast absolutem Alkohol gekocht, entwickelt das Sulfocyanobenzoyl Schwefelammonium und Kohlensäure, während zugleich die Flüssigkeit sich gelb färbt; beim Erkalten scheiden sich daraus weisse Blättchen ab, welchen Quadrat die sehr unwahrscheinliche Formel $C_{56} H_{24} N_2 S_5$ giebt:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	71,8	71,53	71,80
Wasserstoff	5,2	5,30	5,12
Stickstoff	5,9	5,80	5,98
Schwefel	17,8	17,49	17,10
			100,00.

Eine siedende Lösung von Sulfocyanobenzoylhydrür in mit Ammoniak versetztem Alkohol von 40 Proc. trübt sich durch Wasser und scheidet beim Erkalten ein krystallinisches Pulver, das nur schwierig von der Mutterlauge getrennt werden kann. Dieses Pulver ist unlöslich in Wasser; in weingeistiger Lösung zersetzt es sich sehr leicht, so dass es nicht umkrystallisirt werden kann. Quadrat nimmt darin 2 At. Wasserstoff mehr als in dem vorstehenden Körper an: $C_{56} H_{26} N_2 S_5$.

	Versuch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	72,00	71,49
Wasserstoff	5,78	5,53
Stickstoff	6,60	5,93
Schwefel	16,76	17,03.

1) Es ist nicht möglich, dass ein sauerstofffreier Körper bei der Destillation Benzoylhydrür liefere.

Die Formeln vorstehender Verbindungen scheinen sehr zweifelhaft zu sein [1]).

Phenylderivate des Benzoylhydrürs.

§ 1510. Benzophenon, Benzophenylür [2]), $C_{26}H_{10}O_2 = C_{12}H_5, C_{14}H_5O_2$. Diese von Chancel entdeckte Verbindung ist in der Flüssigkeit enthalten [3]), welche von der trocknen Destillation des benzoësauren Kalkes herrührt; abgesehen von den secundären Producten lässt sich ihre Bildungsweise auf folgende Weise veranschaulichen:

$$\underbrace{2\,C_{14}H_5CaO_4}_{\text{Benzoësaurer Kalk.}} = \underbrace{C_2O_4,\ 2\,CaO}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}} + \underbrace{C_{26}H_{10}O_2}_{\text{Benzophenon.}}.$$

Man stellt das Benzophenon am vortheilhaftesten auf folgende Weise dar: Vollkommen trockner benzoësaurer Kalk wird mit dem zehnten Theile seines Gewichtes an Aetzkalk gemischt und der trocknen Destillation unterworfen. Die Zersetzung geht leicht in einer Quecksilberflasche vor sich, die mit einem gebogenen Flintenlaufe versehen ist, der in einen in kaltem Wasser stehenden tubulirten Kolben mündet. Man erhält so eine grosse Menge einer dunkelrothgefärbten Flüssigkeit, die man aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirt. Zuerst geht eine nicht unbedeutende Menge von Benzol über, das für sich aufgefangen wird. Die Temperatur steigert sich sodann beträchtlich, bis sie 315° erreicht hat; man wechselt darauf die Vorlage und destillirt zwischen 315 und 325°. Dieser Theil des Destillates ist fast reines Benzophenon, das sehr bald zu einer strohgelben, krystallinischen Masse erstarrt. Um es rein zu erhalten, braucht man es nur mehrmals aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umzukrystallisiren. Ein Kilogramm

---

1) Laurent (1850), Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 86; Pharm. Centralbl. 1850 p. 644; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 490.

2) Chancel (1849), Compt rend. des trav. de Chim. 1849 p. 87; 1851 p. 85; Ann. der Chemie und Pharm. LXXII. p. 279; LXXX. p. 285; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 325; 1851 p. 432.

3) Nach Chancel ist die unter dem Namen Bencon (vergl. Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 59) bekannte Flüssigkeit ein Gemenge, bestehend aus Benzophenon, Kohlenwasserstoffen, Benzoylhydrür u. s. w.

benzoësaurer Kalk giebt nach der vorstehenden Methode 250 Gr., d. h. das Viertel seines Gewichtes an reinem Benzophenon.

Die Flüssigkeit, welche über 325° überdestillirt, zeigt keinen constanten Siedepunkt; ihre Gegenwart verhindert die Krystallisation des Benzophenons. Die von dem Benzophenon übergehende Flüssigkeit enthält kleine Mengen von Benzoylhydrür, so wie zwei eigenthümliche Kohlenwasserstoffe (§ 1512).

Das Benzophenon bildet prächtige, farblose Krystalle, zuweilen von ziemlich grossen Dimensionen. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an (beobachtete Combination ∞ P. P. Neigung der Flächen ∞ P : ∞ P = 99°; ∞ P : P = 135° 30′).

Es schmilzt bei 46° zu einem dicken Oel, welches erst beim Schütteln erstarrt; es beginnt bei 315° zu sieden und destillirt vollständig und unverändert bei dieser Temperatur über; sein Dampf ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Es riecht entschieden ätherartig und angenehm.

In der Kälte ist es in Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert und in grosser Menge löslich; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich auf der Oberfläche ab und erstarrt.

Durch die Einwirkung von Kali-Kalk spaltet es sich und giebt bei etwa 260° nur benzoësaures Kali und Benzol (Phenylhydrür), ohne dabei die geringste Menge von Wasserstoffgas zu entwickeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_4O_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Benzophenon.}} + \left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} =$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}}_{\text{Benzol.}} + \underbrace{\begin{matrix} KO \\ C_{14}H_5O_2 . O \end{matrix}\Big\}}_{\text{Benzoësaures Kali.}}.$$

Vorstehende Reaction beweist die Richtigkeit unserer Annahme, nach welcher das Benzophenon Benzoylphenylür ist.

§ 1511. Binitrobenzophenon [1]), $C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$. In der Wärme greift rauchende Salpetersäure das Benzophenon an und

1) Chancel (1849), a. a. O.

verwandelt es in einen ölartigen, dicken, in der Kälte lange Zeit flüssig bleibenden Körper; beim Behandeln mit Aether löst sich der Körper schnell auf, setzt sich aber alsbald als schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver wieder ab. Dieser Körper ist das Binitrobenzophenon.

Durch die Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat verwandelt sich dieser Körper in Diphenyl-Harnstoff (Flavin, § 237):

$$\underbrace{C_{26}H_8(NO_4)_2O_2}_{\text{Binitrobenzophenon.}} + 12\,HS = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diphenyl-Harnstoff.}} + 8\,HO + 12\,S.$$

§ 1512. Wie schon erwähnt, enthalten die Producte, welche man bei der Rectification des rohen Destillates des benzoësauren Kalkes von dem Benzophenon auffängt, zwei eigenthümliche *Kohlenwasserstoffe*, die mit dem Naphtalin isomer sind, sich aber von dieser Substanz durch alle ihre Eigenschaften unterscheiden.

Der eine dieser Kohlenwasserstoffe krystallisirt in schönen Nadeln, die bei 92° schmelzen; der andere, der sich in Alkohol und Aether weit weniger löst, wird in kleinen Warzen erhalten, die bei 65° schmelzen und einen Rosengeruch besitzen.

Um den bei 92° schmelzenden Kohlenwasserstoff zu isoliren, löst man die verschiedenen, von der trocknen Destillation des benzoësauren Kalkes herrührenden Producte in concentrirter Schwefelsäure; der erwähnte Kohlenwasserstoff scheidet sich fast augenblicklich auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Man hebt ihn mit einem Spatel ab, mischt ihn mit Wasser und presst ihn wiederholt zwischen Fliesspapier. Endlich löst man ihn in siedendem Alkohol und krystallisirt ihn ein- bis zweimal aus dieser Flüssigkeit um.

Der andere bei 65° schmelzende Kohlenwasserstoff lässt sich mit grösserem Vortheile durch trockne Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Kali und Kali-Kalk darstellen; er wird dann nur in Benzol gelöst erhalten, von welchem er leicht durch Destillation des Gemenges aus dem Wasserbade und neues Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten werden kann. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich ferner, wenn man benzoësaures Ammoniak über erhitzten Baryt leitet; es bildet sich zugleich Benzol.

Chancel hatte nicht genug Substanz, um die beiden, mit dem Naphtalin isomeren Kohlenwasserstoffe untersuchen zu können; bei der Analyse erhielt er folgende Resultate:

	Bei 92° schmelzender Kohlenwasserstoff.		Bei 65° schmelzender Kohlenwasserstoff.		Zusammensetzung des Naphtalin.
Kohlenstoff	93,53	93,37	93,45	93,64	93,75
Wasserstoff	6,47	6,51	6,51	6,43	6,25
	100,00	99,88	99,96	100,07	100,00.

Der bei 65° schmelzende Kohlenwasserstoff giebt mit Brom ein krystallisirtes Product.

Da diese Kohlenwasserstoffe sich erst bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen, so schliesst daraus Chancel mit Recht, dass ihr Aequivalent ein hohes, vielleicht $C_{20}H_8$ oder $C_{30}H_{12}$ sei. Ohne Zweifel sind sie das Product einer secundären Zersetzung des Benzophenons, denn:

$$\underbrace{2\,C_{26}H_{10}O_2}_{\text{Benzophenon.}} = C_2O_4 + C_{20}H_8 + C_{30}H_{12}.$$

Wasserfreie Benzoësäure.

Synon.: Benzoësaure Benzoësäure, Benzoyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_6 = C_{14}H_5O_3,\ C_{14}H_5O_3$.

§ 1513. Diese Verbindung[1]) entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf ein benzoësaures Alkali:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoylchlorür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2.\ O\\ Na\,O\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoylsaures Natron.}} =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2.\ O\\ C_{14}H_5O_2.\ O.\end{matrix}}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}}$$

Man mischt trocknes benzoësaures Natron mit der äquivalenten (fast gleichen) Menge Benzoylchlorür und erhitzt das Gemenge in einem Sandbade bis 130°; es bildet sich eine klare Lösung und bei einer um einige Grade höheren Temperatur scheidet sich Kochsalz

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 299; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 57; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 280; Pharm. Centralbl. 1853 p. 273; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 446; Wunder (1854), Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 498.

aus. Man lässt das Product erkalten und wäscht es mit kaltem Wasser und etwas kohlensaurem Natron aus, wobei eine weisse Masse zurückbleibt, die vollkommen reine, wasserfreie Benzoësäure ist. Man kann das Product krystallinisch erhalten, indem man es in wenig heissem Alkohol löst; beim Erkalten setzt es sich als ein Oel ab, welches allmälig in schönen, farblosen, schiefen Prismen krystallisirt. Man muss sich indess davor hüten, zur Lösung der wasserfreien Benzoësäure mehr Alkohol anzuwenden, als nöthig ist, damit diese wasserfreie Säure beim Erkalten sich aus der Lösung ausscheide, denn eine längere Einwirkung des Alkohols auf die wasserfreie Benzoësäure verwandelt diese in Benzoëäther, so dass man bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkohol viel von der wasserfreien Benzoësäure verliert.

Ein ausgezeichnetes Mittel, die wasserfreie Benzoësäure rasch darzustellen, besteht darin, Chlorbenzoyl auf neutrales, oxalsaures Kali einwirken zu lassen. Man trocknet dieses Salz vollständig, um alles Krystallwasser zu entfernen, bringt es fein gepulvert in einen Kolben und setzt etwa ein gleiches Gewicht Chlorbenzoyl hinzu; man erwärmt dann den Kolben über der Weingeistlampe, indem man ihn beständig drehend bewegt, um alle Theile des Gemenges gleichförmig zu erhitzen.

Die Einwirkung ist vollendet, sobald der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist. Man lässt erkalten, zertheilt die Masse in kaltem Wasser, entfernt das Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser (und, wenn nöthig, die etwa im Chlorbenzoyl enthalten gewesene gewöhnliche Benzoësäure durch ein wenig Ammoniak) und lässt aus Alkohol krystallisiren. Die Reaction, durch welche das oxalsaure Kali wasserfreie Benzoësäure liefert, findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{C_4 K_2 O_8}_{\text{Oxalsaures Kali.}} + 2 \underbrace{C_{14} H_5 Cl O_2}_{\text{Chlor-benzoyl.}} = 2 K Cl + \underbrace{C_{28} H_{10} O_6}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}} + 2 C O + 2 C O_2.$$

Die vortheilhafteste unter allen Bereitungsarten besteht ohne Zweifel in der Anwendung des Phosphoroxychlorids, denn dieses Reagens überhebt der vorläufigen Darstellung des Chlorbenzoyls, da diese letztere Verbindung stets in der ersten Phase der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf ein benzoësaures Salz entsteht. Man

bringt das Oxychlorid in einen Kolben und setzt nach und nach etwas mehr als das fünffache Gewicht von feingepulvertem benzoësaurem Natron hinzu, indem man den Kolben beständig umschwenkt, damit die sofort eingetretene Reaction gleichmässig durch die ganze Masse hindurch vor sich gehe. Dann bringt man den Kolben in ein Luftbad oder Oelbad, das bis auf 150° erhitzt wird. Die Einwirkung ist vollendet, wenn das Gemenge nicht mehr nach Chlorbenzoyl riecht. Man wäscht das Product mit kaltem Wasser, dem man etwas kohlensaures Natron oder Ammoniak zusetzt, um das Chlorbenzoyl hinwegzunehmen, wenn man etwas zu viel Phosphoroxychlorid angewendet hätte.

Nach Wunder wendet man anstatt des Phosphoroxychlorids Phosphorchlorid an [1]). Man schüttelt 1 Aequiv. Phosphorchlorid mit 6 Aequiv. trocknem benzoësaurem Natron in einem Kolben zusammen, das Gemisch erhitzt sich stark und schmilzt, ohne dass man äussere Wärme anzuwenden braucht, zu einer syrupdicken Flüssigkeit. Man erhitzt dieselbe im Sandbade noch einige Zeit bis ungefähr 130°, behandelt die beim Erkalten erstarrte Masse in siedendem Alkohol. Es scheidet sich die wasserfreie Benzoësäure beim Erkalten in Krystallen aus.

Will man grosse Mengen wasserfreie Benzoësäure darstellen, so reinigt man sie besser durch Destillation als durch Umkrystallisiren aus Alkohol; doch braucht man zu ersterer eine sehr hohe Temperatur. Es geht ein farbloses Oel über, welches beim Erkalten zu sehr spitzen Rhomben oder nadelförmigen Prismen erstarrt, die einen sehr schwachen Geruch nach bittern Mandeln besitzen, welcher vielleicht auf einer Zersetzung einer Spur der Substanz beruht.

Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen Krystalle sind glänzender und riechen gewöhnlich schwach nach Benzoëäther. Man kann durch Schmelzen, auf ähnliche Weise wie beim Wismuth und Schwefel, schöne Krystalle erhalten; eine sehr gelinde Wärme reicht hin, sie zu schmelzen; man lässt dann langsam erkalten und giesst das noch Flüssige ab, wodurch man Gruppen vollkommen ausgebildeter Krystalle erhält.

Die wasserfreie Benzoësäure bildet schiefe Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich löslich sind.

1) Wunder (1854), Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 498.

Ihre frisch bereitete Lösung ist neutral. Sie schmilzt schon bei 42°; die im Wasser geschmolzene Substanz bleibt nach dem Erkalten lange Zeit, selbst beim Schütteln, flüssig.

Siedendes Wasser macht sie sauer reagirend, doch ist zur vollständigen Umwandelung dieser Substanz in gewöhnliches, sogenanntes Benzoësäurehydrat ($C_{14} H_6 O_4$) längeres Kochen erforderlich. Die Umwandelung wird rascher durch die ätzenden Alkalien bewirkt.

Die wasserfreie Benzoësäure destillirt ohne Zersetzung bei etwa 310°.

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

Das Anilin wirkt gleichfalls in der Kälte nicht ein, aber eine geringe Temperaturerhöhung genügt, Auflösung zu bewirken; es entwickelt sich Wasser und die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu prächtigen Blättern von Benzanilid (Phenyl-Benzamid).

Mengt man trocknes ameisensaures Natron mit wasserfreier Benzoësäure und erhitzt gelinde, so sublimirt Benzoësäurehydrat, während zugleich Kohlenoxydgas entweicht. Nebenbei ist jedoch auch ein starker Geruch nach Ameisensäure wahrzunehmen.

§ 1514. Wasserfreie Essig-Benzoësäure [1]), essigsaure Benzoësäure, benzoësaure Essigsäure, $C_{18} H_8 O_6 = C_4 H_3 O_3, C_{14} H_5 O_3$. Man erhält diese Verbindung leicht, indem man Acetylchlorür mit getrocknetem benzoësaurem Natron zusammenbringt; die Einwirkung ist sehr lebhaft und geht vor sich, ohne dass Erwärmung nöthig wäre. Das syrupartige, mit Wasser und mit kohlensaurem Natron gewaschene Product giebt ein neutrales Oel, welches schwerer ist als Wasser und angenehm nach spanischem Weine riecht. Dieses Oel lässt sich von Wasser und anderen Verunreinigungen leicht in der Art befreien, dass man es mit alkoholfreiem Aether schüttelt, und aus der Lösung den Aether durch gelindes Erwärmen verjagt.

Durch die Einwirkung von siedendem Wasser wird die Essig-

---

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII. p. 208; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII. p. 81; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 288; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 449.

Benzoësäure sauer reagirend, doch geht die Zersetzung nur langsam vor sich; aber die ätzenden und selbst die kohlensauren Alkalien verwandeln diese Säure schnell in benzoësaures und essigsaures Salz.

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

Wasserfreie Angelica-Benzoësäure. Siehe § 915a Wasserfreie Benzoë-Angelicasäure.

Wasserfreie Valero-Benzoësäure. Siehe § 1063 Wasserfreie Benzoë-Valeriansäure.

Wasserfreie Pelargo-Benzoësäure. Siehe § 1175 Wasserfreie Benzoë-Pelargonsäure.

Wasserfreie Oenanthyl-Benzoësäure [1]), önanthylsaure Benzoësäure, benzoësaure Oenanthylsäure, $C_{28}H_{18}O_6 = C_{14}H_{13}O_3, C_{14}H_5O_3$. Sie bildet sich leicht durch Einwirken von Chlorbenzoyl auf önanthylsaures Kali. Sie ist ein farbloses Oel von 1,043 spec. Gewicht; ihr Geruch ist dem der wasserfreien Oenanthylsäure ähnlich. Frisch bereitet, verhält sie sich gegen Reagenspapiere vollkommen neutral, der Luft ausgesetzt, erfüllt sie sich rasch mit Krystallen von Benzoësäure. Ammoniak scheint sie in benzoësaures Salz und in Oenanthylamid zu verwandeln.

Wasserfreie Myristo-Benzoësäure [2]), myristinsaure Benzoësäure, benzoësaure Myristinsäure, $C_{42}H_{32}O_6 = C_{28}H_{27}O_3, C_{14}H_5O_3$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf önanthylsaures Kali. Sie krystallisirt in silberglänzenden, angenehm riechenden Blättchen, die bei 38° schmelzen und bei 36° wieder erstarren. Sie ist nicht sehr leicht löslich in Aether.

Wasserfreie Salicyl-Benzoësäure. Siehe § 1603 Wasserfreie Benzoë-Salicylsäure.

---

1) Chiozza und Malerba (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 102; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 33.

2) Chhiozza und Malerba, a. a. O.

Wasserfreie Zimmt-Benzoësäure. Siehe § 1675 Wasserfreie Benzoë-Zimmtsäure.

Wasserfreie Cumino-Benzoësäure. Siehe § 1856 Wasserfreie Benzoë-Cuminsäure.

Nitroderivate der wasserfreien Benzoësäure.

§ 1515. Wasserfreie Nitrobenzoësäure [1]), $C_{28}H_8(NO_4)_2O_6 = C_{14}H_4(NO_4)O_3, C_{14}H_4(NO_4)O_3$. Die Darstellung dieser Säure geschieht leicht mittelst getrockneten, nitrobenzoësauren Natrons (8 Th.) und Phosphoroxychlorids (1 Th.); man braucht nur die beiden Substanzen in einem kleinen Kolben auf einander einwirken zu lassen und die Mischung bei 150° sich selbst zu überlassen, bis der Geruch von Nitrobenzoylchlorür gänzlich verschwunden ist. Das Product hinterlässt nach dem Waschen mit kaltem Wasser eine weisse, in siedendem Alkohol und siedendem Aether fast unlösliche Masse, die weniger leicht schmilzt als die gewöhnliche Nitrobenzoësäure. Die wasserfreie Nitrobenzoësäure wird jedoch bei dem Waschen allzu rasch zu gewöhnlicher Nitrobenzoësäure, als dass man sie ganz rein und in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten könnte.

§ 1515a. Wasserfreie Benzoë-Nitrobenzoësäure [2]), benzoësaure Nitrobenzoësäure, nitrobenzoësaure Benzoësäure, $C_{28}H_6(NO_4)O_6 = C_{14}H_5O_3, C_{14}H_4(NO_4)O_3$. Sie ist beständiger als die vorhergehende wasserfreie Säure; man erhält sie leicht mittelst 5 Th. Benzoylchlorür und 7 Th. getrockneten nitrobenzoësauren Natrons. Die Reaction geht bei gelinder Erwärmung vollständig vor sich. Das Product ist in der Wärme syrupartig, wird aber beim Erkalten fest. Man erwärmt es mit etwas Wasser, um die Masse aufzuweichen und so die Auflösung des Chlornatriums zu befördern, wäscht mit kohlensaurem Natron und löst den pulvrigen Rückstand nach dem Trocknen in einer sehr kleinen Menge heissem Alkohol, aus welchem sich die Benzoë-Nitrobenzoësäure beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

---

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 321; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 158; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 299; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 455.

2) Gerhardt (1852), a. a. O.

Benzoësäure.

Syn.: Benzoëblumen, Benzoësalz, *flores benzoës.*

Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_4 = C_{14}H_5O_3, HO$.

§ 1516. Die Benzoësäure ist bereits länger als drei Jahrhunderte bekannt; *Blaise de Vigenère* [1]) erwähnt schon 1608 der Benzoëblumen. Zu derselben Zeit lehrte *Turquet de Mayerne* die Benzoësäure aus Benzoëharz durch Sublimation darstellen [2]). Scheele, Hermbstädt, Trommsdorff und neuerdings Liebig und Wöhler, Mitscherlich zeigten vortheilhaftere Bereitungsweisen derselben und stellten ihre Zusammensetzung fest. Man findet sie fertig gebildet im Benzoëharz, dem Tolubalsam [3]), dem Drachenblut, dem Harz von *Xanthorraea hastilis* [4]), dem Guajakharz [5]) u. s. w. Man findet sie auch im Bibergeil [6]), präformirt *wahrscheinlich* im Harn pflanzenfressender Thiere nach anstrengender Arbeit und mangelhafter Fütterung, und *constant* im gefaulten Harn dieser Thiere, so wie im Menschenharne [7]).

Sie ist ein häufig auftretendes Zersetzungsproduct: so bildet sie sich durch Oxydation des Bittermandelöls, des Benzoylchlorürs und -bromürs an der Luft; beim Behandeln des Cinnamylwasserstoffs, der Zimmtsäure, des Cinnamens [8]), des Toluens [9]) mit Salpetersäure; durch Zersetzen der Hippursäure mit siedender Salzsäure [10]); durch Einwirkung von Chromsäure oder eines Gemenges von Mangan-

---

1) Blaise de Vigenère, Traite du feu et du sel, Paris 1608; Höfer, Histoire de la Chimie 1843, Bd. II. p. 122; Kopp, Geschichte der Chem. Bd. IV. p. 359.

2) Turquet de Mayerne, Pharmacopoea in Oper. medic. Londin. 1703 p. 118; Gmelin, Gesch. der Chem. Bd. III. p. 576; Kopp, Gesch. der Chem. Bd. IV. p. 360.

3) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 115.

4) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 84.

5) Jahn, Archiv der Pharm. XXIII. p. 279.

6) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 360.

7) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. L. p. 168.

8) Simon, ibid. XXXI. p. 271; Blyth und Hofmann, ibid. LIII. p. 302.

9) Abel, ibid. LXIII. p. 315.

10) Dessaignes, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XVII.

superoxyd und Schwefelsäure auf Casein[1]), Leim[2]); aus Benzoëalkohol beim Erwärmen mit wässriger Chromsäure (Cannizaro); bei der trocknen Destillation der Chinasäure[3]); beim Kochen des Populins mit Barytwasser[4]) etc. etc.

Zur Darstellung der Benzoësäure wird meist das Benzoëharz angewendet.

Das seit den ältesten Zeiten angewendete Sublimationsverfahren giebt nicht alle in dem Harz enthaltene Säure, weil, wenn das Harz zu lange Zeit erhitzt wird, man stets Brenzproducte erhält; bei der früheren Bereitungsweise aus einem hessischen Tiegel mit darüber gestülpter hoher Papiertute ging ausserdem zu viel Substanz verloren, weil die Papiertute in dem heissen Luftstrome die Dämpfe hindurchliess und weil die bereits sublimirte Säure wieder in den Tiegel zurückfiel. Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat Mohr[5]) eine Vorrichtung empfohlen, die sich vortrefflich bewährt hat. Ein flacher gusseiserner Grapen von 8 Zoll (210 Millim.) Durchmesser und 2 Zoll (52 Millim.) hohen senkrechten Wänden dient als Sublimationsgefäss. Nachdem das gröblich gepulverte Benzoëharz gleichmässig auf seinem Boden verbreitet ist, auf dem es eine Schicht von $^3/_4$ Zoll (20 Millim.) ausmachen kann, wird die Oeffnung des Grapens mit einem glatt gespannten Blatte Filtrirpapier überzogen, und dies über den Rand mit Kleister an den Grapen festgeklebt. Nun setzt man einen, aus dickem Packpapier zusammengeklebten Hut von der Höhe des Männerhutes und der Weite des Grapens über dessen Ränder und bindet ihn dann mit starkem Bindfaden fest. Man stellt die Vorrichtung mit einer flachen Sandschicht auf eine breite, eiserne Platte, stellt diese auf den Triangel eines Ofens und zündet ein schwaches Feuer darunter an. Man unterhält nun das Feuer gleichmässig 3—4 Stunden lang und regulirt es so, dass der Hut niemals warm wird, auch keine sichtbaren Dämpfe aus demselben

---

1) Guckelberger, Ann. der Chem. und Pharm. XXIV. p. 80.

3) Schlieper, ibid. LVII. p. 84.

3) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 145.

4) Piria (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIV. p. 278; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 245; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 321; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 661.

5) Mohr, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 170 und Lehrbuch der pharmaceut. Technik, 2. Aufl. 1853 p. 232.

entweichen. In dem Hute findet man die sublimirte Benzoësäure in blendend weissen, krystallinischen Blättern und Nadeln. Das geschmolzene Harz in dem Grapen wird nach dem Erkalten in einem Mörser gepulvert und nochmals der Sublimation unterworfen. Der Vortheil des vorstehenden Verfahrens besteht wesentlich in der Anwendung des Filtrirpapieres, welches nur den Benzoësäuredämpfen, nicht aber den Brenzproducten Durchgang gestattet, welches ferner das Zurückfallen der sublimirten Säure in den Grapen verhindert. Man erhält nach dieser Methode bis zu $12^1/_2$ Proc. Benzoësäure.

Eine andere Darstellungsmethode der Benzoësäure besteht darin, dass man das fein geriebene Harz mit Kalkhydrat und Wasser kocht, wobei sich benzoësaurer Kalk in der Flüssigkeit auflöst, während der Kalk sich mit dem Harze verbindet, das nun nicht so leicht, wie bei der Anwendung von Alkali zu einem Kuchen zusammenschmilzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure gefällt und die noch etwas gefärbte Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kleinen Mengen siedender Wasser entfärbt; die letzte Spur färbender Substanz lässt sich leicht durch ein wenig Thierkohle entfernen [1]).

Nach der von Wöhler [2]) vorgeschlagenen Methode löst man gepulvertes Benzoëharz in dem gleichen Volumen höchst rectificirten kochenden Alkohols, vermischt die Lösung noch heiss nach und nach mit so viel rauchender Salzsäure, dass das Harz gefällt zu werden beginnt, und unterwirft die Masse der Destillation. Die Benzoësäure verwandelt sich dabei in Benzoëäther und geht als solcher, zum grössten Theile in dem alkoholischen Destillat gelöst, in die Vorlage über. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als es die Consistenz der Masse zulässt. Man lässt dann etwas abkühlen, giesst heisses Wasser hinzu und destillirt von Neuem, so lange noch Benzoëäther übergeht. Das im Destillationsgefässe zurückbleibende Wasser giesst man siedend heiss vom Harze ab. Beim Erkalten scheidet sich daraus noch Benzoësäure ab. Das erhaltene Destillat wird mit Aetzkali digerirt, bis aller Benzoëäther zersetzt ist, zuletzt zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure gesättigt, worauf beim Erkalten die Benzoësäure auskrystallisirt.

§ 1516a. Die Benzoësäure krystallisirt in weissen, undurch-

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 436.
2) Wöhler, ibid. XXXXIX. p. 245.

sichtigen, perglänzenden Nadeln und Blättchen (nach Laurent in sechsseitigen Säulen, welche von Rhomben mit 40—140° abzuleiten sind)[1]. Im reinen Zustande ist sie geruchlos, aber die aus dem Benzoëharze durch Sublimation bereitete Säure besitzt in der Regel einen angenehmen, vanilleähnlichen, wiewohl nur schwachen Geruch, der von einer geringen Beimischung eines ätherischen Oeles herrührt. Ihr Geschmack ist schwach sauer, aber stechend und lange anhaltend. Sie röthet Lackmus, schmilzt bei 120°, sublimirt bei 145° und siedet bei 239°; ihre Dampfdichte = 4,27. Wasser löst die Hälfte seines Gewichtes bei 100° auf, bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{200}$; die Säure verflüchtigt sich beim Erhitzen der Lösung mit den Wasserdämpfen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Dämpfe der Säure sind scharf und zum Husten reizend.

Schwefelsäure löst sie auf, Wasser fällt sie unverändert aus dieser Lösung; rauchende Schwefelsäure verwandelt sie in Sulfobenzoësäure (§ 1534). Verdünnte Salpetersäure verändert sie nach und nach in der Siedehitze, concentrirte Salpetersäure aber, besonders rauchende, verwandelt sie in Nitrobenzoësäure (§ 1526). Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure führt sie in Binitrobenzoësäure über (§ 1529).

Das Chlor greift unter Mitwirkung des Sonnenlichtes die Benzoësäure unter Bildung von mehr oder weniger gechlorten Producten an (§ 1523). Eine alkalische Lösung von Benzoësäure entwickelt Kohlensäure durch die Einwirkung von Chlor und bildet Chlorbenzoësäure (nicht Chlornicelnsäure, wie St. Evre gefunden zu haben glaubte. W.).

Beim gelinden Erhitzen von Benzoësäure mit Antimonsuperchlorid entweicht Salzsäure und man erhält Chlorbenzoësäure.

Phosphorsuperchlorid und Benzoësäure wirken in der Kälte fast nicht auf einander ein; wenn man aber gelinde erhitzt, so findet lebhafte Einwirkung statt und man erhält Salzsäure, Phosphoroxychlorür und Benzoylchlorür (§ 1544).

Destillirt man Benzoësäure mit Chromsäure in wässriger Lösung oder mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man kein Benzoylhydrür. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Benzoësäure von der Zimmtsäure[2].

---

1) Funke, Atlas der physiol. Chemie, Tafel I., Fig. 6.

2) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 497.

Leitet man Benzoësäuredämpfe über bis zum Rothglühen erhitzten Bimsstein, so erhält man Kohlensäure und Benzol (Phenylhydrür):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}}$$

Dieselbe Zersetzung findet auch statt, wenn man einfach ein Gemenge von 1 Th. Benzoësäure und 5—6 Th. gröblich gepulvertem Bimsstein destillirt; sie findet hierbei bei schon geringer Temperatur statt. Erhitzt man das Gemisch zu stark, so erhält man ausser den angegebenen Producten Naphtalin und brenzliche Substanzen, während zugleich Kohle als Rückstand bleibt [1]).

Die Benzoësäure spaltet sich ferner in Benzol und Kohlensäure, wenn man sie über überschüssigen Kalk oder Baryt destillirt [2]) oder ihre Dämpfe über rothglühendes Eisen leitet [3]).

Im Organismus verwandelt sich die Benzoësäure in Hippursäure und lässt sich als solche in einer der eingenommenen Quantität Benzoësäure nahe entsprechenden Quantität in dem Harn nachweisen [4]).

§ 1516b. Amorphe Benzoësäure [5]), Harzbenzoësäure. Kocht man Benzoëharz oder Tolubalsam, so erhält man eine Benzoësäure, welche innig mit einem gelben Farbstoff gemischt ist, der sie in allen ihren Salzen begleitet und sie zu krystallisiren verhindert. Tolubalsam liefert etwa die Hälfte seines Gewichtes an dieser Säure.

Diese Benzoësäure ist amorph, gelb, von säuerlichem, aromatischem, schwach bitterlichem Geschmacke.

Sie schmilzt bei 113° und färbt sich dabei gelbbraun, und siedet bei 256°. Bei gelinder Wärme, besonders in der Sonne, bedeckt sie sich mit einem krystallinischen Ueberzuge, welcher gewöhnliche Benzoësäure ist. Bei der trocknen Destillation giebt sie die nämliche farblose Säure und einen Kohlerückstand.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether und setzt sich aus

---

1) Barreswil und Boudault, Journ. de Pharm. (3) V. p. 266.

2) Mitscherlich, Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 39.

3) Darcet, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 99.

4) Wöhler und Keller, Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p. 108.

5) E. Kopp (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 372; Journ. für prakt. Chem. XLI. p. 236; Pharm. Centralbl. 1847 p. 483; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 736.

diesen Flüssigkeiten beim freiwilligen Verdunsten in gelben, nicht krystallinischen Krusten oder in warzenähnlichen Körnern ab. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab.

Ihre Salze sind im Allgemeinen weniger leicht löslich, als die reinen benzoësauren Salze.

§ 1516c. Benzoë, Benzoëharz[1]), *Asa dulcis* ist ein Harz, das aus Einschnitten der Rinde von *Styrax Benzoïn* träufelt und in Conglomeraten aus braunen und weissen Stücken bestehend, aus Borneo, Java, Sumatra u. s. w. zu uns kommt[2]). Die weissen Stücke sind durchscheinend, brechen muschlig wie Mandeln (*Benzoës amygdaloïdes*) und ihre Grösse ist ein Zeichen der Güte. Das spec. Gewicht des Benzoëharzes ist 1,063—1,092. Es riecht besonders beim Zerstossen angenehm vanilleartig. Es besitzt einen anfangs süssen und balsamischen Geschmack, der aber sehr bald die Kehle reizt. In der Wärme schmilzt es und entwickelt benzoësaure Dämpfe.

Es besteht aus drei verschiedenen Harzen, α, β und γ Harz, Benzoësäure und einer kleinen Menge eines flüchtigen Oeles. Durch die Wärme lässt sich nicht alle Benzoësäure entfernen (Mohr), wohl aber lässt sie sich durch siedende kohlensaure Alkalien ausziehen.

Unverdorben trennt die Harze von einander auf folgende Weise: er zieht das Benzoëharzpulver durch überschüssige, siedende kohlensaure Natronlösung aus, wodurch sich Benzoësäure und das γ Harz auflöst, fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure und behandelt den Niederschlag mit siedendem Wasser, welches nur die Benzoësäure auflöst und das γ Harz ungelöst zurücklässt. Der in kohlensaurem Natron unlösliche Theil wird sodann gewaschen, getrocknet und mit Aether digerirt, welcher nur das α Harz auflöst und das β Harz ungelöst zurücklässt.

Nach dieser Methode erhielt Emil Kopp bei Anwendung verschiedener Benzoëharzsorten folgende Zusammensetzung:

1) Unverdorben, Poggend. Ann. VIII. p. 407; XVI. p. 369; XVI. p. 179; Van der Vliet, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 177; Mulder, ibid. XXIV. p. 185; E. Kopp, Compt. rend. XIX. p. 1269.

2) Eine Zusammenstellung der im Handel vorkommenden Benzoësorten findet man in Muspratt, Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe 1854 Bd. I. p. 479.

	I.	II.
Benzoësäure	14,0	14,5
α) Harz, in Aether löslich	52,0	48,0
β) Harz, nur in Alkohol löslich	25,0	28,0
γ) Harz, in kohlensaurem Natron löslich	3,0	3,5
Braunes Harz, aus dem Aether abgeschieden	0,8	0,5
Unreinigkeiten	5,2	5,5.

Nach E. Kopp ist die Zusammensetzung des Benzoë eine sehr schwankende: die weissen Mandeln enthalten nur α Harz und enthalten 8—12 Proc. Benzoësäure, während die braunen Theile die beiden Harze α und β und bis zu 15 Proc. Säure enthalten (Unverdorben fand darin 18 Proc. Säure).

Das α Harz ist in Aether und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Steinöl. Es fällt die weingeistige Lösung des essigsauren Kupferoxydes nicht. Es ist leicht löslich in Kali, unlöslich in Ammoniak.

Nach Van der Vliet ist das α Harz nur ein Gemenge von β und γ Harz, da man es durch fortgesetztes Sieden mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in diese beiden Harze spalten kann.

Das α Harz gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Van der Vliet [1].		*Mulder.*
Kohlenstoff	71,9	71,8	73,1
Wasserstoff	7,2	7,1	7,3.

Das β Harz ist bräunlich, in siedendem Alkohol löslich, in Aether und ätherischen Oelen unlöslich, löslich in Kali. Die weingeistige Lösung fällt essigsaures Bleioxyd, nicht aber essigsaures Kupferoxyd.

Es gab bei der Analyse [2]:

	Van der Vliet.		*Mulder.*
Kohlenstoff	71,1	71,0	71,7
Wasserstoff	6,2	6,3	6,9.

Das γ Harz ist in Alkohol löslich, wenig löslich in Aether, un-

---

1) Van der Vliet giebt den Benzoëharzen folgende Formeln:

α Harz $C_{70} H_{42} O_{14} = \beta + \gamma$,

β Harz $C_{40} H_{21} O_9$,

γ Harz $C_{30} H_{21} O_5$.

2) Die Zusammensetzung dieses Harzes ist der des α Harzes aus dem Tolubalsam sehr ähnlich.

löslich in Steinöl. Die weingeistige Lösung fällt essigsaures Bleioxyd, nicht aber essigsaures Kupferoxyd.

Es löst sich in Kali auf:

	Van der Vliet.		*Mulder.*
Kohlenstoff	73,3	73,2	73,2
Wasserstoff	8,6	8,4	8,6.

Wenn man das von der Benzoesäure befreite Gemenge der Benzoëharze vorsichtig destillirt, so erhält man nach E. Kopp a) eine salbenähnliche Fettsubstanz, welche das riechende Prinzip des Benzoëharzes zu sein scheint; b) einen krystallinischen Körper, zum Theil in einer ölartigen Flüssigkeit gelöst. Diese Flüssigkeit ist zuerst farblos oder schwach rosenroth gefärbt, aber gegen das Ende verdickt sie sich und färbt sich immer mehr; sie besteht zum grössren Theile aus phenyliger Säure[1]). Die krystallinische Substanz ist nur Benzoësäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Benzoësäure ist äusserst heftig, besonders im Anfange. Die Substanz bläht sich auf, wird gelb und entwickelt reichlich salpetrigsaure Dämpfe; man erhält eine orangegelbe, spröde, sehr poröse, äusserst bitter schmeckende Masse. Sie ist ein Gemenge mehrerer nur schwierig zu trennender Körper. Behandelt man sie von Neuem mit Salpetersäure, so erhält man bei der Destillation eine saure Flüssigkeit, welche Benzoësäure, Benzoylwasserstoff und Blausäure enthält. Der Rückstand enthält viel Pikrinsäure, so wie amorphe Benzoësäure (§ 1516 b).

Concentrirte Schwefelsäure löst die Benzoëharze auf und färbt sich dabei carmoisinroth; durch Wasser wird der grösste Theil des Harzes mit violetter Farbe gefällt; die wässrige Flüssigkeit giebt mit Sättigen mit Kreide ein liebliches Kalksalz.

Man benutzt das Benzoëharz zur Darstellung der Benzoësäure, des Ofenlackes, Räucherpulvers und ähnlicher Räucherungsmittel. Es tritt in die Zusammensetzung ein des Wunderbalsams (*Balsamum commendatoris*, *Tinctura benzoës composita*) und mehrerer cosmetischen Mittel.

§ 1516 d. Im Handel findet sich unter dem Namen gelbes

---

1) Nach Cahours erhält man bei der trocknen Destillation des Benzoëharzes ein Oel, welches durch Kali vollständig in Benzoësäure übergeführt wird. Deville glaubt, dass dieses Oel benzoësaures Aethyloxyd sei (Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 192).

Gummi (*yellow gum*) oder Acaroïdharz ein Harz, welches aus der Rinde von *Xanthorrhaea hastilis*, eines der Familie der Liliaceen angehörenden und in Neuholland wachsenden Baumes, ausfliesst. Es ist von gelinde zusammenziehendem und gewürzhaftem Geschmack, dem des Benzoëharzes nicht unähnlich; sein Geruch ist sehr angenehm. Beim Erhitzen siedet es dem Tolubalsam ähnlich.

Nach Stenhouse[1]) enthält es eine kleine Menge ätherisches Oel, ferner Zimmtsäure, so wie eine kleine Menge Benzoësäure.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eine weingeistige Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen nicht krystallisirbaren Firniss.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert es viel Pikrinsäure (250 Gr. Harz lieferten Stenhouse[2]) 125 Gr. reine Pikrinsäure, weshalb das gelbe Gummi bei weitem die ergiebigste Quelle der Benzoësäure ist).

Bei der trocknen Destillation liefert es eine ziemlich beträchtliche Menge eines schweren, in Kali löslichen Oeles von den Eigenschaften der phenyligen Säure. Zugleich geht eine kleine Menge eines indifferenten Oeles über, welches Benzol oder Cinnamen zu sein scheint.

Metallderivate der Benzoësäure. Benzoësaure Salze.

§ 1517. Die Benzoësäure ist eine einbasische Säure; ihre neutralen Salze werden durch die allgemeine Formel

$$C_{14} H_5 M O_4 = C_{14} H_5 O_3, M O$$

ausgedrückt.

Die meisten benzoësauren Salze sind in Wasser und Alkohol löslich; ihre wässerige Lösung giebt mit den Mineralsäuren und mehreren organischen Säuren einen krystallinischen Niederschlag von Benzoësäure.

Bei der trocknen Destillation geben die benzoësauren Alkalien und alkalischen Erden Benzol (§ 1337), Benzophenon (§ 1510), feste mit dem Naphtalin isomere Kohlenwasserstoffe (§ 1512) etc.

Benzoësaures Ammoniak. *α*) Das *neutrale Salz* erhält

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. u. Pharm. LVII. p. 84; Pharm. Centralbl. 1846 p. 247.

2) Stenhouse (1848), Journ. für prakt. Chem. LV. p. 58

man, indem man Benzoësäure in der Wärme in starkem Ammoniak auflöst; das Salz krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich. An der Luft wird es feucht, verliert Ammoniak und wird von Neuem fest, indem es in das saure Salz übergeht.

β) Das *saure Salz* bildet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in grossen Krystallen, wobei ein Theil an den Rändern efflorescirt. Es ist weniger leicht löslich als das neutrale Salz. Wird die Auflösung des neutralen Salzes erhitzt, so entweicht Ammoniak und das saure Salz scheidet sich in federförmig vereinigten Nadeln oder in Körnern aus, je nachdem das Abkühlen schnell oder langsam vor sich geht.

Durch wiederholte Destillation des trocknen benzoësauren Ammoniaks verwandelt sich dasselbe unter Wasserverlust in Phenylcyanür (Benzonitril § 206):

$$\underbrace{C_{14}H_5(NH_4)O_4}_{\text{Benzoësaures Ammoniak.}} = 4\,HO + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenylcyanür.}}$$

Leitet man benzoësaures Ammoniak über rothglühenden Baryt, so bildet sich Benzol, so wie ein mit dem Naphtalin isomerer Kohlenwasserstoff (§ 1512).

Benzoësaures Kali. *α*) Das *neutrale Salz*, $C_{14}H_5KO_4 +$ Aq. (?) krystallisirt aus wässeriger Lösung nur schwierig in federartig vereinigten Nadeln; es efflorescirt an den Rändern. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es in büschelförmig vereinigten Nadeln, wenn es sich daraus in der Hitze ausscheidet, in perlglänzenden Blättchen [1]).

Destillirt man es in trockner Gestalt mit Kali-Kalk, so giebt es Benzol, so wie einen mit dem Naphtalin isomeren Kohlenwasserstoff (§ 1512). Bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Kali und arseniger Säure bildet sich gleichfalls Benzol (Darcet).

---

1) Nach Gregory (Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 125) ist das benzoësaure Kali, das man beim Behandeln von Bittermandelöl mit weingeistiger Kalilösung erhält, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus leicht, während das nämliche mit Benzoësäure dargestellte Salz in Alkohol sehr schwer löslich ist und ganz anders krystallisirt. Die Ursache dieser Abweichung ist nicht bekannt.

Leitet man Chlor durch eine Lösung von benzoësaurem Kali, so erhält man chlorbenzoësaures Kali.

β) Das *saure Salz*[1], $C_{14}H_5KO_4$, $C_{14}H_6O_4$ bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der wasserfreien Essigsäure (§ 475) aus Benzoylchlorür und essigsaurem Kali, es findet sich in dem Rückstand und ist ein Product der Einwirkung der wasserfreien Benzoësäure auf überschüssig angewendetes essigsaures Kali. Zertheilt man den gefärbten Rückstand von der Einwirkung des Benzoylchlorürs auf essigsaures Kali, so erhält man eine unlösliche, oder in Wasser schwer lösliche Masse, welche nach dem Waschen und Trocknen sich in viel siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden Nadeln ausscheidet, die sauer reagiren, sich sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in alkalischen Flüssigkeiten auflösen; aus ihrer Lösung in Alkalien fällen Mineralsäuren Benzoësäure.

Benzoësaures Natron. Es krystallisirt in etwas verwitternden Nadeln, die sich wenig in Alkohol, selbst in siedendem lösen.

Benzoësaures Lithion. Es ist leicht löslich im Wasser und trocknet zu einer weissen, undurchsichtigen, amorphen Masse ein.

Benzoësaurer Baryt, $C_{14}H_5BaO_4$. Er bildet zarte, luftbeständige, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln.

Benzoësaurer Strontian. Er ist dem Barytsalz ähnlich; die Krystalle verlieren an der Luft ihren Glanz, ohne zu verwittern, lösen sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Benzoësaurer Kalk, $C_{14}H_5CaO_4 + 4Aq$. Er krystallisirt bald in seidenglänzenden, büschelförmig oder federförmig vereinigten Nadeln, bald in Körnern. Er verwittert an der Luft, löst sich in 20 Th. kaltem Wasser und in einer geringen Menge siedendem Wasser. Bei der trocknen Destillation giebt er Benzophenon (§ 1510), Benzol und mit dem Naphtalin isomere Kohlenwasserstoffe (§ 1512).

Benzoësaure Magnesia. Sie ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in federbartähnlichen, verwitternden Krystallen.

Benzoësaure Thonerde. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Obgleich sie sich in

---

1) Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 312; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 450.

Wasser ziemlich leicht löst, so fällt sie, wenn man etwas concentrirte Lösungen eines Thonerdesalzes und benzoësauren Kalk mit einander mischt.

Benzoësaure Beryllerde. Das *neutrale Salz* ist löslich und fällt weder in der Kälte noch in der Wärme, wenn man neutrale schwefelsaure Beryllerde mit einer Lösung von benzoësaurem Kali mischt. Stellt man die Flüssigkeit zur freiwilligen Verdunstung hin, so setzen sich Krystalle ab, welche ganz das Ansehen der Benzoësäure besitzen und keine Spur Beryllerde enthalten; die Masse erstarrt sodann zu einer Gallerte, welche ein *basisches Salz* zu sein scheint.

Benzoësaure Yttererde. Sie ist unlöslich in Wasser und wird durch doppelte Zersetzung erhalten.

Benzoësaure Zirkonerde. Sie erscheint als eine halb gallertartige Masse, die sich beim Sieden nicht auflöst.

Benzoësaure Thorerde. Sie ähnelt dem vorstehenden Salze.

Benzoësaures Ceroxyd. Käsiger Niederschlag.

Benzoësaures Zinkoxyd. Farbloses, lösliches und krystallisirbares Salz.

Benzoësaures Kobaltoxydul. Rothes, lösliches und krystallisirbares Salz.

Benzoësaures Nickeloxydul. Grünes, lösliches und krystallisirbares Salz.

Benzoësaures Kupferoxyd, $C_{14} H_5 Cu O_4 + x Aq$. Beim Mischen von benzoësauren Alkalien mit Kupfersalzen entsteht ein bläulicher Niederschlag, der beim Trocknen schön grün wird und sein Krystallwasser verliert. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt er in der Wärme in grünen Prismen. Erhitzt man benzoësaures Kupferoxyd bis auf 220°, so bildet sich benzoësaures Phenyloxyd, Phenylhydrür, Phenyloxydhydrat, Benzoësäure, Gase und ein farbloses, höchst angenehm nach Geranium riechendes Oel, das sich in Wasser nicht, wenig in Alkohol, leicht in Aether löst; dieses Oel siedet bei 260° [1]).

Es gab bei der Analyse [2]):

1) List und Limpricht, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 209.

2) Vielleicht ist dieses Oel *Phenyloxyd*, $C_{24} H_{10} O_2$. Diese Formel (84,7

	List und Limpricht.		$C_{22} H_9 O_2$.
Kohlenstoff	84,35	84,60	84,07
Wasserstoff	5,99	5,99	5,73
Sauerstoff	,,	,,	10,20
			100,00.

Dieses Oel wird durch weingeistiges Kali nicht zersetzt, beim Erhitzen aber mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Substanz ab; diese wird durch Wasser vollständig gefällt, während die saure Flüssigkeit Phenyl-Schwefelsäure enthält. Der krystallinische Niederschlag löst sich in Alkohol und scheidet sich daraus in perlmutterglänzenden, irisirenden, sehr schönen, bei 69° schmelzenden und bei höherer Temperatur sublimirenden Blättchen aus.

Diese Krystalle gaben bei der Analyse:

	List und Limpricht.	$C_{20} H_8$.
Kohlenstoff	93,41	93,75
Wasserstoff	6,66	6,25
		100,00.

Diese Substanz [1]) ist vielleicht einer der mit dem Naphtalin isomeren Kohlenwasserstoffe, welche Chancel bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalkes erhielt (§ 1512).

Benzoësaures Eisenoxydul. Es krystallisirt in Nadeln, welche an der Luft verwittern und gelb werden; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzoësaures Eisenoxyd. Das *neutrale Salz* bildet gelbe Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen, wobei ein basisches Salz zurückbleibt. Man erhält auch basisches benzoësaures Eisenoxyd, wenn man Eisenchlorid mit einem Alkali versetzt und mit benzoësaurem Alkali fällt.

Benzoësaures Manganoxydul. Es bildet wasserhelle, luftbeständige, erst süss und herb, dann bitterlich schmeckende Nadeln, die sich in 20 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem lösen. Es ist schwer löslich in Alkohol.

Kohlenstoff, 5,88 Wasserstoff) stimmt noch besser mit dem Versuch, als die von List und Limpricht angenommene Formel.

1) Die Formel $C_{24} H_{10}$ ist die des *Phenyls* und stimmt weit besser mit den durch den Versuch erhaltenen Zahlen überein.

Benzoësaures Chromoxyd. Die *Chromoxydsalze* werden durch benzoësaures Kali nicht gefällt.

Das *Chromoxydulsalz* [1]), $C_{14} H_5 Cr O_4$ (bei 100°) ist ein hellgraurother Niederschlag, der an der Luft blaugrün wird. Im Vacuum über Schwefelsäure oder im Wasserstoffgasstrom bei 100° getrocknet, wird es unter Wasserverlust aschgrau.

Benzoësaures Uranoxyd. Die Uranoxydsalze werden durch benzoësaures Kali nicht gefällt.

Benzoësaures Wismuthoxyd. Benzoësaures Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Wasser zum Theil löslichen Niederschlag; letzterer löst sich auch beim Erwärmen in überschüssiger Benzoësäure auf und krystallisirt aus der Flüssigkeit beim Erkalten in Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen und dabei eine geringe Menge eines basischen Salzes hinterlassen.

Benzoësaures Zinnoxyd und Zinnoxydul. Weisse Niederschläge, die man durch doppelte Zersetzung mittelst der Zinnoxydul- und Zinnoxydsalze darstellt.

Benzoësaures Bleioxyd, $C_{14} H_5 Pb O_4 + Aq$. Ein weisses Pulver, das aus siedender Essigsäure in Blättchen krystallisirt. Es enthält 3,79 Proc. Wasser = 1 Atom, welche bei 100° fortgehen.

Mit basisch essigsaurem Bleioxyd und benzoësaurem Kali erhält man auch ein unlösliches *basisches Salz*.

Destillirt man benzoësaures Bleioxyd, so geht eine kleine Menge Benzoësäure, gemengt mit einem riechenden Oele, über; das Product enthält kein benzoësaures Phenyloxyd (Stenhouse).

Benzoësaures Silberoxyd, $C_{14} H_5 Ag O_4$. Weisser, käsiger Niederschlag, den man durch doppelte Zersetzung erhält. Siedendes Wasser löst ihn; aus der Lösung scheidet er sich beim Erkalten in weissen Schuppen ab, die kein Krystallwasser enthalten.

Brom verwandelt das benzoësaure Silberoxyd in Brombenzoësäure (§ 1525) und in Silberbromid.

Benzoësaures Quecksilber. α) Das *Oxydulsalz*, käsiger, zuweilen krystallinischer Niederschlag.

β) Das *Oxydsalz*. Weisser, in Wasser und Alkohol wenig

1) Moberg, Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 307; Journ. für prakt. Chem. XLIV. p. 330; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 414.

löslicher Niederschlag. Ammoniak scheint denselben in benzoësaures Trimercurammoniumoxyd, $C_{14}H_5(NHHg_3)O_4 + 2$ Aq. zu verwandeln.

Methyl-, Aethyl- .... Phenylderivate der Benzoësäure. Benzoësaure Aether.

§ 1518. Die benzoësauren Aether sind benzoësaure Salze, in welchen das Metall durch Methyl, Aethyl, Amyl und Phenyl ersetzt worden ist:

Benzoësaures Methyloxyd $C_{16}H_8O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2.O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$,

Benzoësaures Aethyloxyd $C_{18}H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2.O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}$,

Benzoësaures Amyloxyd $C_{24}H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2.O \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\}$,

Benzoësaures Phenyloxyd $C_{26}H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2.O \\ C_{12}H_5O \end{matrix}\right\}$.

§ 1519. Benzoësaures Methyloxyd[1]), Methyl-Benzoëäther, $C_{16}H_8O_4$. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von 2 Th. Benzoësäure, 2 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Holzgeist und Fällen des Productes mit Wasser. Man stellt sie auch durch Destillation eines Gemenges von bensoësaurem Natron und schwefelsaurem Methyloxyd dar.

Der Methyl-Benzoëäther ist ölartig, farblos, von angenehmem balsamischem Geruch und 1,10 spec. Gewicht bei 17°. Er siedet bei 198,5° und ist fast unlöslich in Wasser. Seine Dampfdichte = 4,717.

Er absorbirt Chlor; beim Erhitzen des Productes nach beendigter Chlorabsorption, entwickelt sich Salzsäure, gemischt mit etwas Methylchlorür; nach und nach hört diese Entwickelung auf und gegen 194° geht Benzoylchlorür über; man darf nicht höher als 105° erhitzen, weil sonst der Rückstand geschwärzt und das Destillat gefärbt werden würde; der Rückstand ist ein Gemenge von Benzoësäure, benzoësaurem Methyloxyd und wahrscheinlich gechlortem benzoësaurem Methyloxyd.

---

1) Dumas und Péligot (1834), Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. p. 50; Malaguti, ibid. LXX. p. 387.

§ 1520. Benzoësaures Aethyloxyd [1]), Benzoësäureäther, Benzoeäther, $C_{18}H_{10}O_4$. Man erhält es durch Destillation von 4 Th. gewöhnlichem Alkohol, 2 Th. krystallisirter Benzoësäure und 1 Th. starker Salzsäure; durch wiederholte Cohobation kann man fast alle Benzoësäure ätherificiren; man wechselt die Vorlage jedes Mal, sobald die übergehende Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser sich trübt. Das Product wird durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron gereinigt; vollkommen rein erhält man es nur durch Rectification über Bleiglätte.

Benzoësäure allein ätherificirt den Alkohol in der Wärme nicht; man braucht aber zur gesättigten Lösung nur einige Tropfen Salzsäure (oder besser mit salzsaurem Gase gesättigten Alkohol) zu setzen, damit die Flüssigkeit nach 8—14 Tagen sich fast vollständig in benzoësaures Aethyloxyd verwandelt habe. Man scheidet den Aether durch Wasser ab und reinigt ihn wie oben angegeben (Liebig).

Nach einem anderen Verfahren bringt man Benzoylchlorür mit absolutem Alkohol zusammen: es findet starke Erhitzung statt und es entwickeln sich Salzsäuredämpfe in reichlicher Menge. Nach beendigter Reaction setzt man zu dem Product Wasser, wodurch sich der Aether als ölige Schicht abscheidet. Man wäscht ihn mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt ihn (Liebig und Wöhler).

Das am wenigsten flüchtige Oel, das sich bei der trocknen Destillation des Tolubalsams bildet, ist ebenfalls benzoësaures Aethyloxyd. Das rohe Destillat wird langsam auf 200° erhitzt, hierbei destillirt alles Toluol über; der Rückstand wird wiederholt destillirt, aber nur das zuerst Uebergehende aufgefangen, mit Bleioxyd digerirt und destillirt. Der Rückstand in der Retorte erstarrt gewöhnlich zu einer Masse von Benzoesäure (Deville).

Der Benzoeäther ist ein farbloses Oel von schwachem, aromatischem Geruch und stechendem Geschmack; sein spec. Gewicht = 1,0539 bei 10,5°. Er siedet bei 209° und destillirt unverändert über; seine Dampfdichte = 4,07. Er ist unlöslich in kaltem Was-

---

1) Scheele, Opuscula II. p. 141; Thénard, Mém. d'Arcueil II. p. 8; Dumas und Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII. p. 20; Wöhler und Liebig, ibid. LI. p. 299; Liebig, ibid. LXV; Malaguti, ibid. LXX. p. 374; Deville, ibid. (3) III. p. 188; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 353.

ser, etwas löslich in der Wärme. Er löst sich in Alkohol in jedem Verhältniss; er löst auch Benzoësäure und erstarrt, wenn er damit gesättigt ist, bei 21°.

Wässriges Kali verwandelt ihn nach und nach in Alkohol und in benzoësaures Kali. Beim Erhitzen mit Kali-Kalk entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht essigsaures und benzoësaures Kali (Dumas und Stass).

Bleiglätte zersetzt den Benzoëäther durch wiederholte Rectificationen.

Ammoniak wird vom benzoësauren Aethyloxyd absorbirt und es bildet sich eine weisse, aus Warzen bestehende Substanz, die mit Wasser zusammengebracht, wieder in Ammoniak und in benzoësaures Aethyloxyd zerfällt; Säuren beschleunigen diese Reaction. Wenn man monatelang benzoësaures Aethyloxyd mit Ammoniakflüssigkeit stehen lässt, so bildet sich etwas Benzamid (Deville). Erhitzt man benzoësaures Aethyloxyd mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre bei einer Temperatur, die über 100° liegt, so erhält man Benzamid mit Leichtigkeit (Dumas, Malaguti und Leblanc).

Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure (E. Kopp) oder einem kalten Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet sich Nitrobenzoëäther (List und Limpricht).

Destillirt man benzoësaures Aethyloxyd über geschmolzenes Chlorzink, so entwickelt sich viel Aethylchlorür und bildet sich benzoësaures Zinkoxyd: letzteres zersetzt sich bei höherer Temperatur, wobei Benzoësäure, gemengt mit Benzol, entsteht (Gerhardt):

$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_4}_{\text{Benzoësaures Aethyloxyd.}} + ZnCl = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethyl-chlorür.}} + \underbrace{C_{14}H_5ZnO_4}_{\text{Benzoësaures Zinkoxyd.}}.$$

Phosphorsuperchlorid greift das benzoësaure Aethyloxyd nicht an.

Chlor wirkt erst bei 60—70° auf benzoësaures Aethyloxyd ein, es entsteht zuerst Salzsäure gemengt mit Aethylchlorür, sodann erhält man ein aus Benzoylchlorür und einer Substanz bestehendes Oel, das sich bei der Destillation unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt.

Natrium wirkt in der Kälte nicht auf benzoësaures Aethyloxyd ein, erst zwischen 60 und 70° findet Einwirkung statt; der Aether bräunt sich und wird nach und nach fest, ohne dass Gasentwickelung

zu bemerken ist. Behandelt man das Product der Reaction mit Aether, so scheidet sich eine aus Aethyloxyd-Kali und benzoësaurem Kali bestehende Masse ab, während der Aether ein Oel auflöst, welches Kali (besonders dessen weingeistige Lösung) in benzoësaures Kali und in ein anderes Kalisalz zerlegt, dessen Säure (Unterbenzoylige Säure nach Löwig und Weidmann)[1]) harzähnlich, gelblichbraun, von der Consistenz des Terpentins, vollkommen unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist.

§ 1521. Benzoësaures Amyloxyd[2]), Amyl-Benzoeäther, $C_{24}H_{16}O_4$. Ein zwischen 252 und 254° siedendes Oel, das man durch Destillation von 1 Th. Amylalkohol und 2 Th. Schwefelsäure mit benzoësaurem Kali erhält.

§ 1522. Benzoësaures Phenyloxyd[3]), Benzophenid, benzoësaure Carbolsäure, Benzoyloxyd, Phenidin, $C_{26}H_{10}O_4$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf phenylige Säure; nach List und Limpricht besteht aus ihr die neutrale Substanz, die von Ettling bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxydes erhalten worden war. Sie bildet sich endlich bei der trocknen Destillation des benzoësauren Salicyloxydes (Gerhardt).

Zur Darstellung des benzoësauren Phenyloxydes erhitzt man ein Gemenge von Benzoylchlorür und phenyliger Säure, so lange als sich noch Salzsäure entwickelt. Das Product erstarrt zu einer Krystallmasse, die man mit einem Gemisch von Aether und Alkohol behandelt; aus der Flüssigkeit scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten Nadeln von benzoësaurem Phenyloxyd ab.

Gewöhnlich scheidet sich zuerst eine gewisse Menge einer öligen Substanz aus, die benzoësaures Aethyloxyd zu sein scheint, und benzoësaures Phenyloxyd aufgelöst enthält und durch die Einwirkung von Alkohol aus überschüssigem Benzoylchlorür entstanden ist.

---

1) Löwig und Weidmann, Poggend. Ann. I. p. 95; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVI. p. 297; diese Chemiker gaben der unterbenzoyligen Säure die Formel $C_{14}H_6H_2\,{}^1/_2$ (Analyse: 76,67 Kohlenstoff, 5,60 Wasserstoff).

2) Riekher (1847), Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 1.

3) Ettling (1845), Ann. der Chem. u. Pharm. LIII. p. 87; Stenhouse, ibid. LIII. p. 91; LV. p. 10; Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 429; Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 75; Gerhardt, ibid. LXXXVII. p. 161; List und Limpricht, ibid. XC. p. 190.

Erhitzt man vollkommen trocknes benzoësaures Kupferoxyd bis auf etwa 220°, so vermindert es unter Entwickelung von Kohlensäure (und etwas Kohlenoxyd) beträchtlich sein Volumen und liefert ein öliges Product, das zum grössten Theile beim Erkalten krystallisirt; es bleibt ein rothbrauner Rückstand. Das Destillat besitzt den Geruch des Naphtalins (der phenyligen Säure?) und besteht aus benzoësaurem Phenyloxyd, Benzoësäure und einer kleinen Menge eines nicht untersuchten Oeles; der Rückstand enthält salicylsaures Kupferoxydul und metallisches Kupfer. Man behandelt das Destillat in der Wärme mit verdünnter Kalilauge, das benzoësaure Phenyloxyd scheidet sich dabei auf der Oberfläche als farbloses Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol.

Bei der trocknen Destillation des benzoësauren Salicyloxydes (wasserfreie Benzo-Salicylsäure, § 1603) erhält man neben einigen in Kali löslichen Producten einen unlöslichen Körper, der alle Eigenschaften des benzoësauren Phenyloxydes besitzt.

Das benzoësaure Phenyloxyd krystallisirt in farblosen, harten und glänzenden monoklinoëdrischen Prismen (nach Dauber: $\infty P : \infty P = 100^0\ 48' : OP : \infty P = 98^0\ 30'$). Es schmilzt bei 66° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Es siedet bei höherer Temperatur (über 100° nach List und Limpricht) und scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Sein Geruch erinnert an Geranium, in der Wärme wird er citronenartig.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether; die weingeistige Lösung wird durch Wasser in weissen Flocken gefällt.

Es ist unlöslich in siedendem Ammoniak; man kann es mit concentrirter Kalilauge kochen, ohne dass es sich verändert; wenn man dagegen das Gemenge in einem verschlossenen Rohre bei 150—170° erhitzt, so löst sich das benzoësaure Phenyloxyd vollständig und ohne Gasentwicklung auf; in der Lösung befindet sich dann phenylige Säure und Benzoësäure. Weingeistiges Kali bewirkt diese Zersetzung sehr leicht.

Concentrirte Schwefelsäure verhält sich dem Kali ähnlich; sie löst das benzoësaure Phenyloxyd in der Wärme auf; Wasser fällt aus dieser Lösung Flocken von Benzoësäure; in Lösung bleibt Phenyl-Schwefelsäure.

Siedende Salzsäure ist ohne merkliche Einwirkung.

Concentrirte und siedende Salpetersäure färbt das benzoësaure Phenyloxyd gelb und die Substanz schmilzt, man bemerkt aber kaum rothe Dämpfe und die Substanz scheint nicht angegriffen zu werden.

Chlor verwandelt das benzoësaure Phenyloxyd in benzoësaures Chlorphenyloxyd und benzoësaures Bichlorphenyloxyd, Brom in ein Gemenge von benzoësaurem Brom- und Bibromphenyloxyd. Ein Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure führt das benzoësaure Phenyloxyd in nitrobenzoësaures Binitrophenyloxyd über.

Benzoësaures Binitrophenyloxyd [1]), Binitrobenzophenid, $C_{26} H_8 (N O_4)_2 O_4$. Man zertheilt Binitrophenylsäure in Benzoylchlorür, so dass die Krystalle gänzlich in der ölartigen Flüssigkeit schwimmen, und erhitzt gelinde, so lange als sich noch Salzsäure entwickelt. Man darf das Erhitzen nicht zu lange fortsetzen, weil sonst das Product zerstört werden würde. Man behandelt das Product mit verdünntem siedendem Ammoniak, um die nicht angegriffene Säure hinwegzunehmen, wäscht sodann mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus siedendem Alkohol um.

Das Product setzt sich alsdann in Gestalt rhombischer Blättchen ab. Es ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Aether.

Siedendes Kali löst es theilweise, wobei es sich gelb färbt.

Benzoësaures Trinitrophenyloxyd [2]), Trinitrobenzophenid, $C_{26} H_7 (N O_4)_3 O_4$. Man behandelt Pikrinsäure mit Benzoylchlorür wie bei der Darstellung der vorigen Verbindung. Das Product wird mit kaltem Weingeist gewaschen, bis dieses nicht mehr gefärbt wird und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Das benzoësaure Trinitrophenyloxyd setzt sich in goldgelben, stark glänzenden, rhombischen Blättern ab, die sich in kaltem Alkohol noch schwerer lösen als das benzoësaure Binitrophenyloxyd.

Es schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkler und verpufft.

---

1) Laurent und Gerhardt (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 429; Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 77.

2) Laurent und Gerhardt, a. a. O.

Es ist unlöslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Aether, etwas leichter löslich in warmem.

Mit Ammoniak gekocht, färbt es sich gelb, bleibt aber zum grössten Theile ungelöst. Siedendes Kali löst es mit tief gelbrother Farbe unter Abscheidung von Krystallflocken.

Benzoësaures Chlorphenyloxyd[1]), $C_{26}H_9ClO_4$. Es bildet sich durch die Einwirkung von Chlor auf benzoësaures Phenyloxyd. Man leitet über letzteres im geschmolzenen Zustande tagelang Chlorgas. Es bildet sich ein dunkelgelbes Gemisch von einem ölartigen und einem festen Körper, welcher sehr unangenehm und stechend riecht und zu Thränen reizt. Man presst das Product zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt den festen Rückstand wiederholt aus Aether um.

Man erhält so grosse platte Krystalle, welche bei 87° schmelzen und bei höherer Temperatur in vierseitigen Säulen sublimiren; diese Krystalle besitzen einen schwachen, Kohlensesquichlorid nicht unähnlichen Geruch.

Benzoësaures Bromphenyloxyd und Bibromphenyloxyd[2]) $C_{26}H_9BrO_4$ und $C_{26}H_8Br_2O_4$. Brom wirkt lebhaft auf benzoësaures Phenyloxyd ein; das aus siedendem Alkohol ausgeschiedene Product bildet lange Nadeln, die sich sehr leicht in Aether und siedendem Weingeist, nicht in Wasser lösen, unter 100° schmelzen und wie es scheint, unzersetzt flüchtig sind. Dieses Product ist gewöhnlich ein Gemenge von benzoësaurem Bromphenyloxyd und benzoësaurem Bibromphenyloxyd. Weingeistige Kalilösung zersetzt es in Benzoësäure und in ein Gemenge von Bromphenylsäure und Bibromphenylsäure.

Ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das benzoësaure Bibromphenyloxyd in nitrobenzoësaures Bibromphenyloxyd.

§ 1522a. Benzoësaures Toluenyloxyd[3]), $C_{28}H_{12}O_4 = C_{14}H_5(C_{14}H_7)O_4$. Man erhält diese Verbindung, wenn man Toluenyloxydhydrat (den Alkohol der Benzoësäure, § 1812) mit einem

1) Stenhouse (1845), a. a. O.

2) List und Limpricht (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 196.

3) Cannizaro (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 254; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 86.

Aequivalent Benzoylchlorür oder wasserfreier Benzoësäure destillirt. Die destillirte Flüssigkeit krystallisirt zum grossen Theile in Nadeln (welche in einem Oele von der nämlichen Zusammensetzung wie das Oel schwimmen), zuweilen auch in Rhomboëdern. Sie schmelzen über 20° zu einem Oele, welches lange Zeit flüssig bleibt und erst in einem Frostgemisch erstarrt.

Gechlorte Derivate der Benzoësäure.

§ 1523. Wenn man unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Chlorgas über Benzoësäure leitet, so erhält man mehr oder weniger gechlorte Derivate[1]), deren Trennung oft nur schwierig auszuführen ist; je nach der Dauer der Reaction bilden sich auf diese Weise Gemenge einer einfach gechlorten Säure mit einer zweifach und dreifach gechlorten. Aehnliche Gemenge erhält man beim Behandeln von Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder Zimmtsäure mit Chlorkalk.

Chiozza[2]) erhielt die einfach gechlorte Benzoësäure zum ersten Male rein beim Erhitzen von Phosphorsuperchlorid mit Salicylsäure.

St. Evre glaubte gezeigt zu haben, dass die Benzoësäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali durch die Einwirkung des Chlors eine theilweise Entkohlung erleide, wodurch sich ein gechlortes Derivat der Oxyphensäure (§ 1396), die Chlorniceïnsäure bilde. Spätere Untersuchungen haben jedoch bewiesen, dass diese Säure nichts als Chlorbenzoësäure sei.

§ 1524. Chlorbenzoësäure, Chloromichmylsäure, $C_{14}H_5ClO_4$. Ein Gemenge von Salicylsäure und Phosphorsuperchlorid schmilzt unter Wärmeentwickelung; beim Destilliren steigt der Siedepunkt sehr schnell, während sich fortwährend Salzsäure entwickelt und ein geringer Anflug im Halse der Retorte sich bildet. Zuletzt schwärzt sich die Masse, bläht sich auf und hinterlässt sehr leichte Kohle.

Wenn man das Product der Destillation rectificirt und nur das

---

1) Herzog, Archiv. der Pharm. XXIII. p. 279; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 1; Field, ibid. LXV. p. 55.

2) Chiozza (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVI. p. 102; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 317; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 28; Pharm. Centralbl. 1852 p. 575; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 493.

zwischen 200 und 250° Uebergehende auffängt, so erhält man Chlorbenzoylchlorür (§ 1546), welches durch Wasser in Salzsäure und in Chlorbenzoësäure verwandelt wird.

Nach Scharling[1]) stellt man Chlorbenzoësäure dar, indem man Harn mit Salpetersäure zersetzt, den salpetersauren Harnstoff abfiltrirt und das Filtrat destillirt, wobei eine saure Flüssigkeit mit einem grüngelben Oele übergeht und zuletzt im Halse der Retorte sich Chlorbenzoësäure absetzt. Man erhält von letzterer noch eine grössere Menge, wenn man das Destillat nach Abscheidung des Oeles mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt[2]).

In reiner Gestalt erscheint die Chlorbenzoësäure in farb- und geruchlosen, der Salicylsäure sehr ähnlichen, glänzenden Nadeln, von welcher sie sich aber sehr leicht dadurch unterscheiden, dass ihre Lösung Eisenoxydsalze nicht violett färbt. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser; eine siedend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr schönen Nadeln bestehenden Masse. Ihr Schmelzpunkt ist etwas höher als der der Benzoësäure. Sie sublimirt unverändert.

Das *Ammoniaksalz* ist leicht löslich.

Das *Barytsalz*, $C_{14}H_4BaClO_4$ ist leicht löslich in Wasser; beim Erkalten einer concentrirten Lösung bildet es eine strahlig krystallinische Masse oder kleine blendend weisse Krystallwarzen.

Das *Silbersalz*, $C_{14}H_4AgClO_4$. Wird eine siedende Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fallen kleine schwere Krystalle nieder. Beim Erkalten der darüber stehenden Flüssigkeit scheiden sich grössere Krystalle aus.

Gebromte Derivate der Benzoësäure.

§ 1525. Brombenzoësäure[3]), $C_{14}H_5BrO_4$. Man erhält diese Säure durch die Einwirkung von Brom auf benzoësaures Silberoxyd; zu diesem Behufe lässt man Bromdämpfe auf das Silbersalz

1) Scharling, Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 49; XLII. p. 268.

2) Vergl. Liebig, Gmelin's Handb. der Chem. VI. p. 92.

3) Péligot (1838), Compt. rend. III. p. 9; Ann. der Chemie und Pharm. XXVIII. p. 246; Laurent, Compt. rend. XXX. p. 339; XXXII. p. 11; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 354.

einwirken, indem man 20 bis 24 Gr. benzoësaures Silberoxyd und eine offene Röhre mit Brom in ein Stöpselglas bringt und 24 Stunden lang verschlossen stehen lässt. Die Reaction ist beendigt, sobald man röthliche Dämpfe bemerkt. Die Masse wird mit Aether behandelt, welcher die Brombenzoësäure auflöst und Bromsilber zurücklässt; die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen braunen ölartigen Rückstand, der nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Product ist noch mit etwas Benzoësäure und einer färbenden öligen Substanz verunreinigt.

Man löst sie, um sie zu reinigen, in Kali, entfärbt die Lösung durch etwas Steinkohle und scheidet die Brombenzoësäure mittelst Salpetersäure ab.

Die Brombenzoësäure bildet eine krystallinische farblose Masse, welche bei 100° schmilzt und bei 1250° sublimirt, wobei ein Kohlerückstand bleibt. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist. Sie brennt mit grün gesäumter Flamme. Ihre Lösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd kein Bromsilber.

Sie bildet mit Basen krystallisirbare, im Wasser grösstentheils sehr leicht lösliche Salze, das *Kalk-*, *Baryt-*, *Quecksilberoxydul-* und *Kupfersalz* sind minder leicht löslich. Das *Silbersalz* ist löslich und krystallisirbar. Das *Eisenoxydsalz* ähnelt dem entsprechenden benzoësauren Salze. Das *Bleisalz* bildet gelbe Krystallkörner, die Lösung im warmen Wasser giebt beim freiwilligen Verdunsten gelbe voluminöse Krystalle von anscheinend sphärischer Gestalt.

Nitroderivate der Benzoësäure.

§ 1526. Nitrobenzoësäure, Benzoësalpetersäure, Nitrobenzoësäure[1]), $C_{14}H_5(NO_4)O_4$. Benzoësäure löst sich in überschüssiger siedender Salpetersäure auf, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt und Stickoxyd entwickelt. Setzt man das Sieden stundenlang fort, so nimmt die Gasentwickelung fortwährend ab und

---

1) Plantamour (1839), Ann. der Pharm. XXX. p. 349; Mulder (1840) ibid. XXXIV. p. 297; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 253; XIX. p. 362; Mitscherlich, ibid. XXII. p. 196; R. F. Marchand, ibid. XVIII p. 254; XIX. p. 365; Abel, Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 313; H. Blumenau, ibid. LXVII. p. 127; Bertagnini, ibid. LXXIX. p. 259; Gerland, ibid. XCI. p. 185.

hört endlich auf; ebenso verschwindet auch die Färbung. Aus der abgekühlten Lösung setzen sich nach und nach Krystalle von Nitrobenzoësäure ab, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt.

Man erhält die Nitrobenzoësäure ferner durch fortgesetzte Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Zimmtsäure, Cinnamylwasserstoff und andere Cinnamylverbindungen, beim Kochen von Drachenblut mit verdünnter Salpetersäure, bei längerem Kochen von Salpetersäure mit Cumol, beim Einwirken von Chromsäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Nitrobenzoylhydrür, bei der Zersetzung der Nitrobenzoësäure durch Salzsäure etc.

Die Nitrobenzoësäure scheidet sich als eine aus kleinen farblosen Krystallen bestehende Masse ab.

Sie löst sich leicht in siedendem Wasser; sie schmilzt in heissem Wasser noch unter 100° zu einem schweren Oele; Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Wasser nur geringe Mengen, 1 Th. Nitrobenzoësäure löst sich in 400 Th. Wasser von 10° und in 10 Th. Wasser von 100°. Diese Lösungen reagiren entschieden sauer.

Die trocknen Krystalle schmelzen bei 127°, sublimiren aber schon bei 110° und unverändert, wenn sie vollkommen rein sind. Ihre Dämpfe reizen zum Husten.

Die Säure, selbst die reinste, zersetzt sich beim Sieden, wird schwarz und entwickelt brenzliche Dämpfe.

Siedende Salpetersäure löst sie, ohne sie zu zersetzen; eben so verhält sich Salzsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne sie zu färben; beim Erhitzen sublimirt etwas Nitrobenzoësäure und bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure nimmt das Gemenge eine schöne rothe Farbe an. Verdünnt man die rothe Lösung mit Wasser, so fallen Flocken unzersetzter Nitrobenzoësäure nieder und das Filtrat giebt mit kohlensaurem Baryt ein eigenthümliches lösliches Salz.

Schwefelammonium greift die Nitrobenzoësäure unter Bildung von Benzaminsäure an (siehe § 1531).

In der Kälte wirkt Phosphorsuperchlorür nicht auf die Nitrobenzoësäure ein; wenn man aber das Gemenge gelinde erwärmt, so

findet lebhafte Reaction statt und es destillirt ein Gemenge von Phosphoroxychlorür und Nitrobenzoylchlorür (§ 1547).

Im menschlichen Körper geht die Nitrobenzoësäure in Nitrohippursäure über und findet sich als solche im Harne[1]; die Nitrobenzoësäure ist selbst in grösserer Gabe ohne nachtheilige Einwirkung auf die Gesundheit.

§ 1527. Die *nitrobenzoësauren Salze* sind zum grossen Theile in Wasser und Alkohol löslich und können krystallisirt dargestellt werden. Sie verpuffen in der Wärme, entwickeln Nitrobenzol und verkohlen. Man erhält sie entweder direct, oder durch doppelte Zersetzung.

Das *neutrale Ammoniaksalz*, durch Sättigen der Nitrobenzoësäure mit Ammoniak erhalten, entwickelt beim Abdampfen der Lösung Ammoniak. Es setzen sich sodann glänzende Nadeln eines *sauren Salzes*, $C_{14} H_4 (N H_4) (N O_4) O_4 C_{14} H_5 (N O_4) O_4$ ab, welche beim vorsichtigen Erwärmen sublimirt werden können. Erhält man nitrobenzoësaures Ammoniak längere Zeit im Schmelzen, so bildet sich Nitrobenzamid (Field).

Das *Kalisalz*, direct durch Sättigen der Nitrobenzoësäure erhalten, bildet kleine Nadeln. Es schmilzt in der Wärme und zertheilt sich unter Funkensprühen in 3—4 Zoll lange schwarze wurmförmige Massen, dabei entweicht viel Nitrobenzol.

Das *Natronsalz* ist zerfliesslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Kalisalz.

Das *Barytsalz*, $C_{14} H_4 Ba (N O_4) O_4 + Aq.$ bildet glänzende Krystalle, welche 13 Proc. = 4 At. Wasser enthalten. Es schwärzt sich in der Wärme, entwickelt Nitrobenzol und entzündet sich unter Explosion.

Das *Strontiansalz*, $C_{14} H_4 Sr (N O_4) O_4 + 2 Aq.$ (?) erscheint in federfärbigen, büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 150° 9, 52 Proc. Wasser verlieren.

Das neutrale *Zinksalz* enthält $C_{14} H_4 Zn (N O_4) O_4 + 5 Aq.$ Auf Zusatz von schwefelsaurem Zinkoxyd zu einer Lösung von nitrobenzoësaurem Ammoniak mit überschüssiger Säure, bildet sich ein gallertartiger Niederschlag des basischen Salzes $2 C_{14} H_4 Zn (N O_4)$

1) Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 100.

ZnO. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Schuppen der neutralen Salze von der angegebenen Zusammensetzung.

Das *Manganoxydulsalz*, $C_{14}H_4Mn(NO_4) + 4$ Aq. bildet farblose Prismen, die man durch Abdampfen eines Gemenges von saurem nitrobenzoësaurem Ammoniak und schwefelsaurem Manganoxydul erhält.

Das *Kupfersalz*, $C_{14}H_4Cu(NO_4)O_4 +$ Aq. ist ein blaues Pulver, das sich beim Erkalten abscheidet, wenn man eine heisse Lösung der Nitrobenzoësäure mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt.

Das *Eisenoxydsalz* enthält $C_{14}H_4Fe(NO_4)O_4$. Nitrobenzoësäure löst Eisenoxyd in der Siedehitze nicht auf. Um das Eisenoxyd darzustellen, mischt man eine Eisenchloridlösung mit einer siedenden Lösung von Nitrobenzoësäure; das Eisenoxydsalz fällt dabei als voluminöses, fleischrothes Pulver nieder. Es ist wasserfrei, und selbst in siedendem Wasser unlöslich.

Das *Bleisalz* enthält $C_{14}H_4Pb(NO_4)O_4$. Man erhält es, indem man basisch essigsaures Bleioxyd in eine siedende Lösung von Nitrobenzoësäure giesst, bis der sich anfangs bildende Niederschlag sich nicht wieder auflöst; es bilden sich beim Erkalten schon bei 90° sternförmige Krystalle, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen, so dass sie zu einer weissen Masse gesteht. Dieses Salz scheint sich durch fortgesetztes Waschen in ein basisches Salz zu verwandeln.

Kocht man eine Lösung von Nitrobenzoësäure mit kohlensaurem Bleioxyd, so nimmt letzteres beträchtlich an Volumen zu und es bildet sich ein unlösliches basisches Salz neben einem anderen löslichen.

Die Lösung des nitrobenzoësauren Ammoniaks oder Kali giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weissen Niederschlag, welcher mehr Blei enthält, als der Zusammensetzung des neutralen nitrobenzoësauren Bleioxydes entspricht. Es ist indessen wahrscheinlich, dass das Salz durch Waschen basisch werde.

Das *Silbersalz*, $C_{14}H_4Ag(NO_4)O_4$, wird als flockiger Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von nitrobenzoësaurem Ammoniak mit salpetersaurem Bleioxyd mischt. Dieses Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es in wasserfreien, perlmutterglänzenden Blättchen. Bei 120° wird es grau und verliert etwas Säure; bei stärkerem Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe zersetzt es sich unter Explosion. Wird es vor-

sichtig in einem Destillirapparate erwärmt, so schmilzt es, schwärzt sich und entwickelt Nitrobenzol in reichlicher Menge.

§ 1528. Das nitrobenzoësaure Methyloxyd[1]), oder der Methyl-Nitrobenzoëäther, $C_{14}H_4(C_2H_3)(NO_4)O_4 = C_{16}H_7NO_8$ wird wie das benzoësaure Aethyloxyd dargestellt. Es ist unlöslich in Wasser, nicht sehr löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Holzgeist. Beim Abdampfen setzt es sich aus seinen Lösungen in ziemlich deutlichen, weissen, fast undurchsichtigen Krystallen ab. Diese Krystalle sind gerade rhombische Säulen ($\infty P : \infty P = 118$ bis 120^0) und isomorph mit dem nitrobenzoësauren Aethyloxyd. Sie riechen schwach gewürzhaft und schmecken erfrischend. Sie schmelzen bei 70^0 und sieden bei 279^0.

Das nitrobenzoësaure Methyloxyd scheidet sich auch nach kurzer Zeit aus einer Lösung von Nitrobenzoylchlorür in Holzgeist ab.

Das nitrobenzoësaure Aethyloxyd[2]) oder der Nitrobenzoëäther, $C_{14}H_4(C_4H_5)(NO_4)O_4 = C_{18}H_9NO_8$ wird erhalten, indem man durch eine siedende weingeistige Lösung von Nitrobenzoësäure salzsaures Gas leitet, bis ein Theil des Alkohols überdestillirt ist; der Rückstand theilt sich in zwei Schichten, die untere ist Nitrobenzoëäther, die beim Erkalten erstarrt. Man fällt den noch in Weingeist gelösten Aether mit Wasser, reinigt das Product durch Schütteln mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron, wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, presst zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt aus Alkohol um.

Man erhält diesen Aether ferner, wenn man eine weingeistige Lösung von Nitrobenzoësäure anhaltend mit etwas Schwefelsäure kocht, die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und mit Wasser fällt (Mitscherlich), oder eine Lösung von Nitrobenzoylchlorür in Alkohol stehen lässt, wobei sich schöne Krystalle von Nitrobenzoëäther abscheiden (Bertagnini).

Nach List und Limpricht erhält man den Nitrobenzoëäther, wenn man einem abgekühlten Gemische von 1 Th. Salpetersäure und

---

1) Chancel, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 177; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 140; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 327; Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 269.

2) E. Kopp (1847), Compt. rend. des trav. de Chim. 1847 p. 199; Chancel, a. a. O.; Bertagnini, a. a. O.; List und Limpricht, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 206.

2 Th. Schwefelsäure tropfenweise Benzoeäther zusetzt und die Mischung allmälig in kaltes Wasser giesst; der ausgeschiedene Aether wird abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Nitrobenzoeäther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme; er krystallisirt ausgezeichnet in durchsichtigen, farblosen und glänzenden rhombischen Säulen ($\infty P : \infty P = 122^0$); er riecht aromatisch nach Erdbeeren und schmeckt kühlend und etwas bitter.

Mit Kalilauge behandelt, zerfällt er ziemlich leicht in Nitrobenzoesäure und Alkohol.

Ammoniak verwandelt ihn in Nitrobenzamid und Weingeist:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_8}_{\text{Nitrobenzoeäther.}} + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_2N_6O_6}_{\text{Nitrobenzamid.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}.$$

§1528 a. Nitrobenzoesaures Bibromophenyloxyd[1]), $C_{14}H_4(C_{12}H_3Br_2)(NO_4)O_4 = C_{26}H_7Br_2NO_8$ erhält man, wenn man benzoesaures Bibromophenyloxyd in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einträgt; es scheidet sich fast vollständig als harzige Masse ab, die sich in viel siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in kleinen, zu Warzen gruppirten Nadeln abscheidet. Concentrirte Lösungen scheiden es in Gestalt eines Oeles ab. Es schmilzt zwischen 90 und 100°. Eine weingeistige Kalilösung spaltet es in Nitrobenzoesäure und in Bibromphenylsäure.

Das nitrobenzoesaure Binitrophenyloxyd, $C_{14}H_4(C_{12}H_3[NO_4]_2)(NO_4)O_4 = C_{26}H_7N_3O_{16}$ wird dargestellt, indem man benzoesaures Phenyloxyd in kleinen Portionen in ein abgekühltes Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure einträgt. Die Substanz löst sich zuerst ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe auf, und aus der Flüssigkeit scheiden sich nach und nach gelbliche Krystalle von nitrobenzoesaurem Binitrophenyloxyd ab. Man erhält noch mehr davon, wenn man die saure Flüssigkeit in eiskaltes Wasser giesst.

Das nitrobenzoesaure Binitrophenyloxyd ist in der Kälte in Wasser und Alkohol unlöslich; in der Siedehitze löst es sich in Alkohol und Aether in kleiner Menge. Es schmilzt bei 150°; nach dem Erkalten bleibt es durchscheinend und amorph, und nimmt die krystal-

1) List und Limpricht (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 200.

linische Textur erst beim Wiedererwärmen oder beim Berühren mit der Spitze eines harten Körpers wieder an. Beim Erhitzen in einem Rohr zersetzt es sich unter geringer Explosion.

In der Wärme löst es sich in weingeistiger Kalilösung und zersetzt sich dabei in Nitrobenzoësäure und Binitrophenylsäure.

Es löst sich in wässrigem Ammoniumsulfhydrat mit dunkelrother Farbe. Diese Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbade eine violette, harzähnliche Masse, die sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel auflöst; die Lösung ist von schön purpurrother Farbe gleich der des übermangansauren Kalis. Verdunstet man die salzsaure Lösung zur Trockne, so bleiben blaue, warzenförmige Krystalle zurück, welche sich in Wasser nur theilweise mit gelber Farbe lösen, während ein blaues Pulver ungelöst zurückbleibt.

§ 1529. Binitrobenzoësäure [1]), $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$. Man erwärmt ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf 50—60° und taucht geschmolzene Benzoësäure in kleinen Stücken ein; während sich die Benzoësäure löst, findet geringe Gasentwickelung statt. Nach völliger Lösung erwärmt man gelinde etwa eine Stunde lang; sobald die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, wird sie abgekühlt und mit Wasser gemischt; es scheiden sich gelbliche Flocken ab, die durch Waschen mit Wasser weiss werden. Sobald die Waschwässer nicht mehr sauer reagiren, presst man das feste Product zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um, aus welchem es sich beim Erkalten in stark glänzenden, kleinen Krystallen abscheidet.

Auf diese Weise dargestellt, bildet die Binitrobenzoësäure kurze Prismen, die bei ziemlich niederer Temperatur schmelzen und beim vorsichtigen Erwärmen in feinen Nadeln sublimiren. Wasser löst in der Kälte nur Spuren davon auf; in der Siedehitze lösen sich grössere Mengen und scheiden sich beim Erkalten in Gestalt dünner Nadeln ab. Alkohol und Aether lösen sie besonders in der Wärme ziemlich leicht.

Salpetersäure löst sie in der Wärme leicht auf und scheidet sie

---

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 30; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 341; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 241; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 534.

beim langsamen Erkalten in harten, glänzenden Krystallen wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme und zersetzt sie bei höherer Temperatur.

Die Binitrobenzoësäure bildet *Salze*, die man direct durch Sättigen mit Basen erhält.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{14}H_3(NH_4)(NO_4)_2O_4$ bildet im trocknen Zustande seidenglänzende, feine Nadeln, die sich, besonders in der Wärme, leicht in Wasser lösen.

Das *Kalisalz* und *Natronsalz* sind auch leicht löslich und krystallisirbar.

Das *Bleisalz* und *Silbersalz* sind wenig löslich.

§ 1530. Das binitrobenzoësaure Aethyloxyd [1]) oder der Binitrobenzoeäther, $C_{14}H_3(C_4H_5)(NO_4)_2O_4 = C_{18}H_8N_2O_{12}$ wird erhalten, indem man Binitrobenzoësäure in siedendem, starkem Alkohol bis zur Sättigung auflöst; er scheidet sich nach einiger Zeit in Gestalt eines Oeles aus, dessen Quantität auf Zusatz von Wasser zunimmt. Dieses Oel erstarrt beim Erkalten. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, glänzenden, kaum gelb gefärbten Nadeln; durch starke Kalilauge wird es in der Wärme schnell in Alkohol und binitrobenzoësaures Kali zersetzt.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate der Benzoësäure.

§ 1531. Benzaminsäure [2]), Carbanilidsäure, $C_{14}H_7NO_4$. Dieser, mit der Phenyl-Carbaminsäure oder Anthranilsäure (§ 125, Bd. I., S. 242) isomere Körper wird durch Reduction der Nitrobenzoësäure erhalten. Kocht man eine mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung von Nitrobenzoësäure, so wird sie grün, trübt sich und scheidet reichliche Mengen von Schwefel ab, wobei sie sich wieder klärt. Um eine vollständige Zersetzung zu erzielen, muss man die Flüssigkeit decantiren, sie mit dem wein-

1) Cahours (1848), a. a. O.

2) Zinin (1845), Bulletin de St. Pétersbourg II. Nr. 18 und 19; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 93; Chancel, Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 185; Gerland, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 145; XCI. p. 185; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 110; LXIII. p. 372. — Der Name Benzaminsäure ist ungeeignet, da diese Säure nicht die der Benzoësäure entsprechende Aminsäure ist.

geistigen Ammoniak mischen, das während des Siedens in einer Vorlage condensirt worden ist, mit Schwefelwasserstoff sättigen und von Neuem destilliren. Diese Operation muss zwei- bis dreimal wiederholt werden, bis sich kein Schwefel mehr absetzt. Endlich dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ein, übersättigt sie mit concentrirter Essigsäure, sammelt den sich abscheidenden dicken Brei auf einem Filter und lässt ihn abtropfen; man trocknet ihn sodann auf einem porösen Ziegelsteine, löst ihn in Wasser, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und filtrirt die siedende Lösung.

Nach Gerland wendet man vortheilhafter nicht eine weingeistige, sondern eine wässrige Lösung der Nitrobenzoësäure an. Diese Säure wird zu dem Ende in überschüssigem wässrigem Ammoniak gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter fortwährendem Zuleiten dieses Gases und möglichstem Luftabschluss gekocht. Das Gas wird vollständig absorbirt, bis die Umsetzung vollendet ist. Die Lösung wird von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, schnell eingedampft und mit Essigsäure versetzt. Die Benzaminsäure scheidet sich beim Erkalten fast vollständig und farblos aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ohne Anwendung von Thierkohle rein erhalten.

Die Bildung der Benzaminsäure aus Nitrobenzoësäure lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_4}_{\text{Nitrobenzoësäure.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Benzaminsäure.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Die Benzaminsäure bildet sich ferner in der ersten Phase der Einwirkung von Kali-Kalk auf Phenyl-Harnstoff (§ 237):

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Phenyl-Harnstoff.}} + KO,\,HO = NH_3 + \underbrace{C_{14}H_6KO_4}_{\text{Benzaminsaures Kali.}}.$$

Die aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Säure bildet entweder harte, krystallinische Massen oder beim langsamen Abkühlen schöne, durchsichtige Krystalle, die an der Luft bald trübe werden und zerfallen, ohne ihr Gewicht zu verändern. Aus der alkoholischen Lösung erhält man amorphe Benzaminsäure, die in krystallinische übergeführt werden kann, wenn ihre Lösung oder die eines ihrer Salze einige Zeit auf einer Temperatur erhalten wird, die den Siedepunkt des Wassers um wenige Grade übersteigt. Die

Benzaminsäure kann daher beliebig krystallisirt oder amorph erhalten werden.

In Alkohol und Aether löst sich die Benzaminsäure noch leichter als in siedendem Wasser; sie ist ohne Geruch, aber von süssem, etwas säuerlichem Geschmack. Ihre Lösung verändert sich nach und nach an der Luft unter Bildung eines braunen Harzes.

In der Wärme schmilzt sie und entwickelt scharfe Dämpfe, denen der Benzoësäure ähnlich; als Rückstand bleibt viel Kohle.

Erhitzt man sie mit Kalihydrat, so giebt sie ammoniakhaltige, brenzliche Dämpfe, die aber keine Spur von Anilin enthalten (die Phenyl-Carbaminsäure liefert unter diesen Umständen Anilin in reichlicher Menge). Erst in der Rothglühhitze giebt das Gemisch von Kali und Benzaminsäure neben anderen Producten auch kleine Mengen von Anilin.

Schwefelsäure und Salpetersäure lösen die Benzaminsäure unter Bildung krystallisirter Verbindungen (§ 1533).

Eine wässrige Lösung von Benzaminsäure giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure einen rothen, harzähnlichen Körper, der unter dem fortgesetzten Einflusse von salpetriger Säure in eine neue Säure, in die mit der Salicylsäure isomere Oxybenzoësäure, $C_{14}H_6O_6$ (vergl. § 1603 c) übergeht[1]). Die salpetrige Säure wirkt also auf die Benzaminsäure in der nämlichen Weise ein, wie auf die mit ihr isomere Anthranilsäure, und die Producte sind wieder isomer, aber nicht identisch.

Rauchende und siedende Salpetersäure verwandelt die Benzaminsäure in Pikrinsäure.

Wird Benzaminsäure anhaltend mit Mangansuperoxyd und Wasser gekocht, so geht sie in Benzoësäure über; ähnlich, nur viel rascher als Mangansuperoxyd wirkt übermangansaures Kali.

Eine heisse Lösung von Benzaminsäure absorbirt Chlorgas vollständig. Unterbricht man das Hindurchleiten des Chlorgases, sobald dasselbe nicht mehr aufgenommen wird, so findet sich in der Flüssigkeit Salzsäure und Benzoësäure.

---

1) Möglich, dass die Benzaminsäure identisch ist mit der von Laurent (Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 325) beim Behandeln des Schieferöles (*huile de schiste*) mit Salpetersäure erhaltenen Säure $C_{14}H_6O_6$, die er *Ampelinsäure* (§ 1603 b) nennt. W.

§ 1532. Die Salze der Benzaminsäure sind den phenylcarbaminsauren Salzen sehr ähnlich.

Die *Salze der Alkalien und alkalischen Erden* sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie sind nicht krystallisirt erhalten worden.

Das *Kupfersalz*, $C_{14} H_6 Cu N O_4$ ist ein grüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher, in Säuren löslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz*, $C_{14} H_6 Ag N O_4$ ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der endlich in ein krystallinisches Pulver übergeht; in siedendem Wasser wird es violettbraun, ohne sich aufzulösen; im trocknen Zustande an der Luft erhitzt, schwärzt es sich, bläht sich auf und giebt einen scharfen Dampf aus; als Rückstand bleibt Kohle.

Es scheinen *drei Bleisalze* zu existiren: ein pulverförmiges in Wasser unlösliches Salz; ein anderes, in Nadeln krystallisirendes, wenig lösliches Salz und ein drittes, leichter lösliches Salz, das in glänzenden Schuppen krystallisirt.

§ 1532a. Die oben (§ 125; Bd. I. S. 242) unter den Namen *phenyl-carbaminsaures Methyl- und Aethyloxyd* erwähnten Körper scheinen die Aether der mit der Phenyl-Carbaminsäure isomeren Benzaminsäure zu sein.

§ 1533. Die Verbindungen der Benzaminsäure mit anderen Säuren[1]) werden direct dargestellt.

Die *Schwefelsäureverbindung* enthält $2 C_{14} H_7 N O_4$, $S_2 O_6$, $2 HO + 4 Aq$.

Beim Uebergiessen von trockner Benzaminsäure mit englischer Schwefelsäure bildet sich unter Wärmeentwickelung eine klare Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzt werden kann und beim Erkalten zu einem Netzwerke diamantglänzender, wenig gefärbter Nadeln erstarrt, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Alkohol farblos sind, sich an der Luft nicht verändern und in wässriger Lösung äusserst süss schmecken. Beim Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Kali, oder beim Kochen

---

1) Gerland (1852), Ann. der Chemie und Pharm. LXXXVI. p. 151; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 110; Pharm. Centralbl. 1853 p. 801; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 458.

Die Phenyl-Carbaminsäure oder Anthranilsäure giebt mit Schwefelsäure und Salpetersäure Verbindungen, welche den aus der Benzaminsäure entstehenden ähnlich sind.

derselben mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Bleioxyd oder Chlorbaryum tritt Zersetzung zu Schwefelsäure und Benzaminsäure ein.

Die *Salpetersäureverbindung* enthält $C_{14} H_7 N O_4$, $N O_6 H$. In Salpetersäure, die von salpetriger Säure frei sein muss, löst sich die Benzaminsäure in der Wärme ohne Gasentwickelung und beim Erkalten scheiden sich kleine Blättchen aus. Um diese Verbindung rein zu erhalten, dampft man die Lösung im Wasserbade ab und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser um. Die Verbindung bleibt an der Luft unverändert und löst sich leicht in siedendem Wasser so wie in Alkohol.

Schwefelsäurederivate der Benzoësäure.

§ 1534. Sulfobenzoësäure [1]), Benzoëschwefelsäure, $C_{14} H_6 S_2 O_{10} = C_{14} H_6 O_4, 2 S O_3$. Leitet man Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure zur trocknen Benzoësäure, oder mischt man feste, wasserfreie Schwefelsäure allmälig mit trockner Benzoësäure, so bildet sich unter Wärmeentwickelung eine zähe, durchsichtige Masse. Wenn 2 Th. Benzoësäure mit 1 Th. wasserfreier Schwefelsäure gemischt sind, wird nach dem Erkalten noch überschüssige Benzoësäure hinzugesetzt und die feste Masse mit Wasser behandelt, welches Benzoëschwefelsäure und überschüssige Schwefelsäure auflöst, während Benzoësäure sich ausscheidet. Man sättigt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, dampft ein und vermischt noch heiss mit Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich benzoësaurer Baryt in Krystallen ab. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die Benzoëschwefelsäure rein.

Die Benzoëschwefelsäure ist eine feste, krystallinische Masse, welche auf 150° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden; in feuchter Luft zerfliesst sie nach und nach, in trockner wird sie wieder fest.

Sie ist eine zweibasische Säure.

Mit überschüssigem Kali erhitzt, geben ihre *Salze* einen Rückstand, welcher schwefelsaures und schwefligsaures Kali enthält. Sie geben keine Schwefelsäure, wenn man sie mit überschüssigem Kali sieden lässt.

---

1) Mitscherlich (1834), Poggend. Ann. XXXII. p. 227; Ann. der Chem. u. Pharm. XII. p. 314; Fehling, ibid. XXVII. p. 822.

Setzt man Benzoëschwefelsäure zu einer Lösung von Chlorbaryum oder von salpetersaurem Baryt, so erhält man einen Niederschlag von saurem benzoësauren Baryt.

Das *neutrale Kalisalz* ist zerfliesslich; es lässt sich in schönen Krystallen erhalten.

Das *saure Kalisalz* bildet auch schöne verwitternde Krystalle.

Das *saure Natronsalz* ist krystallisirbar.

Das *neutrale Barytsalz*, $C_{14} H_4 Ba_2 S_2 O_{10}$, durch Kochen des sauren Barytsalzes mit kohlensaurem Baryt erhalten, ist sehr leicht löslich in Wasser und lässt sich nur schwierig in deutlichen Krystallen erhalten. Es erträgt eine hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Das *saure Barytsalz*, $C_{14} H_5 Ba S_2 O_{10} + 3$ Aq. (?) krystallisirt in schiefen, rhombischen, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörigen Prismen (gewöhnliche Combination O P. ∞ P. ∞ P ∞, zuweilen auch mit den Flächen — P. Die schiefe Seitenkante ist gewöhnlich abgestumpft, auch meistens die spitze Ecke dieser Seitenkante; seltner finden sich Oktaëderflächen. Neigung der Flächen O P : ∞ P = 98° 6′; ∞ P : ∞ P = 82° 21′). Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, an der Luft unveränderlich, löslich in 20 Th. Wasser von 20°, leichter löslich in heissem Wasser; ihre Lösung reagirt sauer. Sie verlieren bei 200° 10,63 Proc. Wasser; die Zersetzung dieses Salzes findet erst bei ziemlich hoher Temperatur statt. Das Salz giebt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure keine Schwefelsäure.

Das *saure Magnesiasalz* bildet schöne Krystalle.

Das *saure Zinksalz*, *Kobaltoxydulsalz*, *Nickeloxydulsalz*, *Kupferoxydsalz* und *Eisenoxydulsalz* sind gleichfalls löslich.

Das *neutrale Bleisalz*, $C_{14} H_4 Pb_2 S_2 O_{10} + 4$ Aq., durch Sieden der Benzoëschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd dargestellt, ist wenig löslich in kaltem Wasser und erscheint in sehr feinen, wawellitähnlichen Krystallen, welche 8 Proc. Krystallwasser enthalten.

Das *neutrale Silbersalz*, $C_{14} H_4 Ag_2 S_2 O_{10} + 2$ Aq. bildet kleine, gelbliche Krystalle, welche beim Trocknen 2 At. Wasser verlieren.

Ameisensaure Derivate der Benzoësäure.

§ 1535. Das Glycocoll oder Glycin (§ 129), der Ameisensäurereihe angehörend, verwandelt sich unter dem Einflusse von Benzoylchlorür in Hippursäure; auf der anderen Seite zerfällt die Hippursäure wieder in Glycocoll und Benzoësäure.

Behandelt man Hippursäure mit salpetriger Säure, so verwandelt sich erstere in Benzoglycolsäure, welche sich sehr leicht in Benzoësäure und Glycolsäure zersetzt.

Die Glycolsäure selbst ist ein directes Derivat des Glycocolls.

Diese Reactionen rechtfertigen die Bezeichnung, unter welcher wir die Hippursäure und die Benzoglycolsäure beschreiben [1]).

§ 1536. Hippursäure [2]), Pferdeharnsäure, $C_{18}H_9NO_6$.

---

1) Die Reactionen und die Bildungsweise der Hippursäure zeigen deutlich, dass diese Säure die Elemente der Ameisensäure und die der Benzoësäure enthält; die Ameisensäureelemente gehören dem Glycocoll oder Leimzucker. Kennt man die rationelle Formel des Glycocolls, so liesse sich die der Hippursäure leicht deduciren, da diese Säure Benzoyl-Glycocoll ist:

Glycocoll $C_4 H_5 N O_4$,

Hippursäure $C_4 H_4 (C_{14} H_5 O_2) N O_4$.

Da das Glycocoll mit dem Alanin (§ 449) homolog ist, so ist es gestattet anzunehmen, dass es das Radikal Formyl, von der Reaction der Blausäure auf das Formylhydrür herrührend, enthalte. Diese Reaction geht eben so wie bei dem Anilin unter Mitwirkung der Elemente des Wassers vor sich, daher kann man annehmen, dass die Elemente der Blausäure in Ameisensäureelemente verwandelt werden (die Blausäure verwandelt sich bekanntlich in ameisensaures Ammoniak); auf diese Weise enthielte das Glycocoll zweimal das Radikal Formyl; der Stickstoff wäre darin nicht als Cyan, sondern als Ammonium oder Ammoniak. Nach dieser Hypothese lässt sich das Glycocoll auf den Typus Wasserstoff zurückführen, es wäre das Glycocoll Ammoniumhydrür, in welchem 2 At. Wasserstoff durch Formyl ersetzt worden sind:

Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$,

Ammoniumhydrür $\left.\begin{matrix}N H_3\\H\end{matrix}\right\}$,

Glycocoll oder Diformylammoniumhydrür $\left.\begin{matrix}N H_2 (C_2 H O_2)_2\\H\end{matrix}\right\}$.

Die Hippursäure ist nach dieser Ansicht Ammoniumhydrür, in welchem 3 At. durch Formyl und Benzoyl ersetzt worden sind:

$$\left.\begin{matrix}N H (C_4 H_5 O_2) (C_2 H O_2)_2\\H\end{matrix}\right\}.$$

Diese Formel erklärt z. B. sehr gut die Umwandelung der Hippursäure in Benzamid und Kohlensäure durch Bleisuperoxyd.

2) Liebig (1829), Ann. der Chem. und Pharm. XII. p. 29; Poggend. Annal.

Es war gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, als Rouelle in dem Kuh- und Kameelharne eine Säure bemerkte, deren Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure hatten, Fourcroy und Vauquelin fanden dasselbe und isolirten diese Säure durch einfachen Zusatz von Salzsäure. Aber Liebig erst erkannte diese Säure für eine eigenthümliche und bestimmte ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften. Nach der Entdeckung von Liebig war man veranlasst anzunehmen, dass die erstgenannten Beobachter die Hippursäure mit der Benzoësäure, einem Zersetzungsproduct der Hippursäure, verwechselt, oder dass sie letztere durch die verschiedenen Operationen in Benzoësäure übergeführt hätten. Heutzutage ist aber nachgewiesen, dass der Harn der Thiere bald Hippursäure, bald Benzoësäure enthält, so enthält der Harn von Luxuspferden Hippursäure, der Harn von Pferden, die zu anstrengender Arbeit gebraucht werden, Benzoësäure [1]). Diese Säuren finden sich im Harn in Gestalt von Ammoniaksalz oder Natronsalz.

Die Hippursäure findet sich nicht allein in dem Harn der Pflanzenfresser, Liebig [2]) fand sie auch in dem Harne des Menschen bei normaler Beschaffenheit ungefähr in derselben Quantität wie die Harnsäure. Bei gewissen Krankheiten kann die Menge dieser Säure bedeutend zunehmen, so z. B. bei Diabetes [3]), bei dem Veitstanze [4]). Sie findet sich ferner im Ochsenblut [5]) und in den Excrementen der Raupen von Schmetterlingen und Habichtsmotten und der Schmetterlinge und Habichtsmotten selbst [6]).

Es ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden, dass der Genuss von gewissen Substanzen wie Benzoësäure [7]), Benzoëäther,

---

XVII. p. 389; Dumas und Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 327; Ann. der Chem. und Pharm. XIV. p. 69; Fehling, ibid. XXVIII. p. 48.

1) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 492.

2) Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. L. p. 169.

3) Lehmann, Journ. für prakt. Chem. VI. p. 113.

4) Pettenkofer, Ann. der Chemie und Pharm. LII. p. 86.

5) Verdeil und Dollfus, Compt. rend. XXIX. p. 789; XXX. p. 657; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 529; 1850 p. 564.

6) J. Davy, N. Ed. phil. Journ. XLV. p. 17.

7) Ure, Prov. medic. and surg. Journ. 1841; Keller, Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p. 108; Baring-Garrod, Journ. de Pharm. (3) III. p. 40.

Benzoylhydrür [1]) und Zimmtsäure [2]) den Hippursäuregehalt des Harns erhöht.

Dessaignes [3]) hat neuerdings eine sehr interessante Bildungsweise der Hippursäure kennen gelehrt: sie besteht darin, Benzoylchlorür und Glycocoll-Zinkoxyd (§ 130) in einem verschlossenen Gefässe bei 120° oder durch fortgesetzten Contact auf einander einwirken zu lassen:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoyl-chlorür.}} + \underbrace{C_4H_4ZnNO_4}_{\text{Glycocoll-Zinkoxyd.}} = ZnCl + \underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}}.$$

Die Darstellung der Hippursäure aus dem Harne geschieht stets durch Fällen derselben mittelst Salzsäure; man muss zu diesem Zwecke immer frischen Kuh- oder Pferdeharn aus den Ställen anwenden; da aber das Product, das man so erhält, nicht immer chemisch rein ist, so sind von verschiedenen Chemikern Aenderungen in der Darstellungsart vorgeschlagen worden.

H. Schwarz [4]) dampft den Harn bis auf $^1/_6$ oder $^1/_8$ seines Volumens bei gelinder Wärme ab, setzt Salzsäure hinzu und reinigt die sich abscheidenden Krystalle. Diese Reinigung geschieht auf folgende Weise: Man kocht die Hippursäure mit Kalkmilch, wobei der meiste Farbstoff beim Niederschlag bleibt, fällt das Filtrat mit überschüssigem kohlensauren Natron, kocht, filtrirt, fällt mit Chlorcalcium, wobei der niederfallende kohlensaure Kalk noch Farbstoff mit sich reisst, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Ist die Hippursäure in Folge zu starken Abdampfens mit Benzoësäure verunreinigt, so kann man sie davon durch Aether befreien, welcher die Benzoësäure, aber nur geringe Mengen von Hippursäure auflöst. Die Benzoësäure ist daran zu erkennen, dass die Salzlösung, anstatt in der Kälte durch Mineralsäuren in langen Nadeln gefällt zu werden, zuerst milchig wird und erst später Krystalle absetzt.

In dieser Hinsicht leistet übrigens auch das Mikroskop gute Dienste: die Hippursäure erscheint gewöhnlich in kleinen rectangu-

---

1) Wöhler und Frerichs, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 336.

2) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 491.

3) Dessaignes (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 251; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 325; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 148; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 462.

4) H. Schwarz, Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 29.

lären Prismen mit dreiflächiger Zuspitzung, während die Benzoësäure breite, oft dendritische Blätter bildet.

Die Ammoniakentwicklung nach dem Zusatz der Kalkmilch zeigt gleichfalls an, dass Hippursäure in Benzoësäure übergegangen ist; in frischem Harne entwickelt nämlich Kalk eine kaum wahrnehmbare Menge Ammoniak.

Nach Bensch [1]) verfährt man zweckmässiger auf folgende Weise: Man dampft im Wasserbade frischen Pferdeharn, am besten Morgenharn ein, fällt in der Kälte mit Salzsäure, sammelt die ausgeschiedene Hippursäure, presst sie aus und setzt die zehnfache Menge siedendes Wasser und Kalkmilch im Ueberschusse zu. Sodann versetzt man die durchgegangene Flüssigkeit mit Alaunlösung, bis die alkalische Reaction aufhört, lässt bis auf 40° erkalten, setzt dann so viel kohlensaures Natron hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, presst aus und fällt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Man wäscht die gefällte Hippursäure und presst sie aus und löst sie in siedendem Wasser; man setzt auf jedes Kilogramm der feuchten Hippursäure 650 Gr. Thierkohle und filtrirt die Lösung durch Papier.

Um an Zeit zu gewinnen, schlägt Gregory [2]) vor, den frischen Kuh- oder Pferdeharn mit überschüssiger Kalkmilch zu versetzen und während einiger Augenblicke zu kochen, die heisse Flüssigkeit zu coliren und die klare, hippursauren Kalk enthaltende Lösung so schnell als möglich auf $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens einzukochen und mit Salzsäure zu übersättigen, wo nach dem völligen Erkalten eine ansehnliche Krystallisation von etwas röthlich oder gelblich gefärbter Hippursäure erhalten wird.

Riley [3]) benutzt die Eigenschaft der Hippursäure, sich bei weitem weniger in einer sehr sauren Flüssigkeit als in einer nur schwach angesäuerten Flüssigkeit zu lösen, um das Abdampfen des Urins bei der Darstellung der Hippursäure zu vermeiden: er fällt die Hippursäure durch Mischen des Harns mit überschüssiger concentrirter Salzsäure (60 Gr. auf jedes Liter Harn).

---

1) Bensch, Ann. der Chem. und Pharm. LVIII. p. 157.

2) Gregory, ibid. LXIII. p. 125; Journ. für prakt. Chemie XLII. p. 40; Pharm. Centralbl. 1847 p. 638; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 584.

3) Riley, Chemic. Societ. Quart. Journ. V. p. 97; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 525.

Nach Boussingault[1]) enthalten 1000 Th. Kuhharn 13 Th. Hippursäure, während die nämliche Menge Pferdeharn nur 3,8 Th. enthält. Der Menschenharn ist noch ärmer an Hippursäure (in dem Harne der Schweine kommt keine Hippursäure vor). Kameelharn und Elephantenharn geben grosse Mengen. Im gefaulten Zustande geben alle diese Harnarten nur Benzoësäure.

§ 1537. Die Hippursäure bildet lange wasserhelle oder milchweisse Säulen, welche dem rhombischen Systeme angehören (gewöhnliche Combination nach Dauber[2]) : $\infty P . \bar{P}\infty . \breve{P}\infty$: Hauptaxe : Brachydiagonale : Makrodiagonale = 1 : 0,9760 : 1,1605, wonach im brachydiagonalen Hauptschnitte $\infty P : \infty P = 99^0 52'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 98^0 30'$. Schabus[3]) beobachtete dieselbe Combination; er fand das Axenverhältniss = 1 : 0,9742 : 1,1606, $\infty P : \infty P = 99^0 59'$, $\breve{P}\infty$ und $\breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = $98^0 30'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitte = $88^0 30'$; die Krystalle können durch Vorherrschen Einer Fläche $\breve{P}\infty$ an einem Ende monoklinoëdrischen Habitus zeigen; ziemlich leichte Spaltbarkeit findet statt parallel OP; spec. Gew. = 1,308. Zu ähnlichen Resultaten hinsichtlich der Krystallform gelangte auch Miller[4]). Sie besitzen einen bittern Geschmack und röthen stark Lakmus. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser; 1 Th. Säure braucht zu seiner Lösung 600 Th. Wasser von 0^0. In siedendem Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich.

In Aether ist sie nicht löslich, weshalb sich die Hippursäure leicht von der in Aether leicht löslichen Benzoësäure unterscheidet[5]).

Die Hippursäure ist auch in einer Flüssigkeit, die viel Salzsäure enthält, nur wenig löslich.

---

1) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XV. p. 97.

2) Dauber, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 202; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 410.

3) Schabus, Wien. Akad. Ber. 1850 Juli p. 211; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 410.

4) Miller in Riley o. a. Abhandlung; siehe auch Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 526.

5) Es kommt zuweilen vor, dass sich die Hippursäure aus Alkohol im *amorphen*

Sie schmilzt bei gelinder Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Der Destillation unterworfen, siedet sie bei 240° und giebt ein krystallinisches Product, das zum grössten Theile aus röthlich gefärbter Benzoësäure besteht, so wie ein nach Tonkabohnen riechendes, aus Phenylcyanür (Benzonitril)[1]) bestehendes Oel; zugleich entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure; in der Retorte bleibt poröse Kohle in reichlicher Menge zurück.

Concentrirte und siedende Salzsäure löst die Hippursäure auf; unterhält man das Sieden, so spaltet sich die Hippursäure in Benzoësäure und in Glycocoll (§ 129):

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}.$$

Verdünnte und siedende Schwefelsäure, Salpetersäure und selbst Oxalsäure bewirken dieselbe Spaltung[2]).

Concentrirte Schwefelsäure löst die Hippursäure bei gelinder Wärme ohne sich zu färben auf; bei stärkerem Erhitzen schwärzt sich aber das Gemisch und es sublimirt Benzoësäure, während zugleich schweflige Säure sich entwickelt.

Leitet man Stickstoffgas durch eine Lösung von Hippursäure in concentrirte Salpetersäure, so entweicht Stickstoffgas und man erhält Benzoglycollsäure (§ 1540).

Kocht man die Hippursäure eine halbe Stunde lang mit Kali oder Natron, so verwandelt sich dieselbe in benzoësaures Alkali und in Glycocoll (Dessaignes).

Destillirt man Hippursäure mit der einfachen Gewischtsmenge Aetzkali, so bildet sich kohlensaurer Kalk und man erhält Ammoniak, so wie ein riechendes Oel (wahrscheinlich Benzol, Liebig). Gerhardt fand, dass, wenn man Hippursäure vorsichtig mit Aetzbaryt destillirt, eine Flüssigkeit von Benzolgeruch, ohne eine Spur von Ammoniak, übergeht.

Diese Flüssigkeit verwandelt sich beim Zusammenbringen mit Salzsäure in weisse Blättchen: sie ist demnach kein Benzol; dieser

---

Zustande absetzt. Lässt man eine weingeistige Lösung einige Monate lang stehen, so bildet sich ein blumenkohlähnlicher Absatz (Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 351).

1) Limpricht und Uslar, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 133.

2) Dessaignes, Compt. rend. XXI. p. 1224.

Versuch gelingt jedoch nicht immer, da das Ganze sich oft bis zur plötzlichen Verflüchtigung erhitzt und viel Ammoniak liefert. Wenn man die Flüssigkeit, welche mit Salzsäure erstarrt, destillirt, so verwandelt sie sich in Benzol, welches nicht mehr erstarrt.

Chlorwasser verändert die Hippursäure nicht (Liebig).

Kocht man eine Lösung von Hippursäure mit Mangansuperoxyd und sehr verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich viel Kohlensäure und die Lösung enthält ausser dem Manganoxydulsalz schwefelsaures Ammoniak und Benzoësäure, welche sich beim Erkalten abscheidet (Pelouze).

Beim Kochen von Hippursäurelösung mit Bleisuperoxyd bildet sich hippursaures Bleioxyd, während ein anderer Theil der Säure sich unter Kohlensäureentwickelung umwandelt. Zersetzt man das hippursaure Bleioxyd durch die erforderliche Menge Schwefelsäure, kocht das Filtrat von Neuem mit Bleisuperoxyd und wiederholt diese Operationen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, so erhält man eine vollkommen neutrale und bleifreie Lösung, aus der sich beim Abdampfen Krystalle von Benzamid absetzen[1]) (Fehling):

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + 3\,O_2 = 2\,HO + 2\,C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid.}}.$$

Wenn man nach H. Schwarz[2]) das bei dieser Reaction sich bildende rohe Benzamid aus siedendem Wasser umkrystallisirt, so bleibt eine kleine Menge einer fast unlöslichen aus kleinen seideglänzenden Nadeln bestehenden Substanz zurück, welche Schwarz Hipparaffin nennt. Dieser Körper bildet sich besonders beim Behandeln von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und überschüssiger Schwefelsäure (Phosphorsäure oder Salpetersäure). Er ist leicht löslich in siedendem Alkohol, so wie in Aether, ist geruch- und geschmacklos und schmilzt bei etwa 200°; stärker erhitzt destillirt er theilweise unverändert, mit Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes. Siedendes wässriges Kali greift ihn nicht an. Beim Glühen mit Natron-Kalk entwickelt er Ammoniak, so wie grosse Mengen von Benzol.

Das Hipparaffin gab bei der Analyse:

---

1) Fehling, Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 48.

2) H. Schwarz (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 190; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 411.

	Versuch.			Theorie.
Kohlenstoff	71,75	71,33	71,31	71,64
Wasserstoff	6,08	5,97	6,21	5,97
Stickstoff	10,75	10,79	10,06	10,45.

Schwarz deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{16} H_8 N O_2$.

Die Hippursäure löst sich sehr leicht in Wasser, welche gewöhnliches phosphorsaures Natron enthält; ebenso verhält sich die Harnsäure in der Wärme. Diese Säuren lösen sich darin in so grosser Menge auf, dass das phosphorsaure Natron seine alkalische Reaction verliert und sauer wird; dieser Umstand erklärt die saure Reaction des frischen Menschen- und Thierharnes (Liebig).

§ 1538. Die hippursauren Salze haben die allgemeine Formel:

Neutrale hippursaure Salze $C_{18} H_8 M N O_6 = C_{18} H_8 N O_6, M O$.

Die Hippursäure löst die meisten Metalloxyde auf. Das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesiasalz sind leicht löslich und krystallisiren nur schwierig; ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze isabellgelb gefällt; sie fällt salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul käsig und weiss.

Man erkennt die hippursauren Salze daran, dass sie mit überschüssigem Kali oder Kalk geschmolzen, Ammoniak entwickeln und bei der Destillation Benzol geben. Durch Mineralsäuren werden sie unter Fällung von Hippursäure gefällt.

Schwarz [1]) hat eine grosse Anzahl hippursaure Salze untersucht.

Das hippursaure Ammoniak scheint nur als saures Salz, $C_{18} H_8 (N H_4) N O_6$, $C_{18} H_9 N O_6 + 2 Aq.$ erhalten werden zu können, selbst wenn man die Hippursäure in überschüssigem Ammoniak auflöst. Es krystallisirt in quadratischen Säulen mit auf die Ecken gesetzter vierflächiger Zuspitzung; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Beim Erhitzen auf 180—200° verliert es viel Ammoniak und lässt einen rothen Rückstand, welcher in heissem Wasser gelöst, rosenroth gefärbte Krystalle von Hippursäure giebt.

Schwarz erhielt bei der Analyse dieses Salzes folgende Zahlen:

---

1) Schwarz, a. a. O.

	Versuch.			Theorie.	
				für das neutrale Salz.	für das saure Salz.
Kohlenstoff	54,48	54,55	54,81	54,89	55,1
Wasserstoff	5,96	6,07	6,14	5,85	6,1
Wasser (bei 100° entwickelt)	4,12	,,	,,	4,11	,,

Der Stickstoff ist nicht bestimmt worden.

Neutrales hippursaures Kali, $C_{18}H_8KNO_6 + 2$ Aq. bildet sich durch Neutralisiren einer Lösung von Hippursäure in warmem Wasser mit kohlensaurem Kali; man krystallisirt wiederholt aus Alkohol um und wäscht mit Aether. Die wässrige Lösung erstarrt beim Abdampfen zu einer Krystallkruste; es enthält 2 At. Wasser, die bei 100° entweichen. Beim Verkohlen zeigt es einen angenehmen Geruch, dem der *Satureja hortensis* ähnlich und ganz verschieden von dem, welchen freie Hippursäure zeigt.

Saures hippursaures Kali, $C_{18}H_8KNO_6$, $C_{18}H_9NO_6 + 2$ Aq. entsteht bei Anwendung von überschüssiger Säure; es krystallisirt schon bei geringer Concentration in breiten, atlasglänzenden Blättern, welche unter dem Mikroskop als quadratische Säulen mit abgestumpften Endkanten erscheinen. Es verliert bei 100° 4,77 Proc. Krystallwasser.

Hippursaures Natron, $C_{18}H_8NaNO_6 + 1/2$ Aq. (?), wie das neutrale Kalisalz dargestellt, bildet eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die sich sehr leicht in Wasser und siedendem Alkohol, fast nicht in Aether und absolutem Alkohol in der Kälte löst.

Hippursaurer Baryt, $C_{18}H_8BaNO_6 + 1/2$ Aq. (?) entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Hippursäure und Abdampfen der Lösung; beim Erkalten scheiden sich Krystallrinden aus, welche aus mikroskopischen quadratischen Säulen bestehen. Dieses Salz entwickelt bei 100° 3,7 Proc. Wasser.

Löst man ein Gemenge von 1 At. Hippursäure und 1 At. Benzoësäure in Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Barytwasser, so erhält man beim Abdampfen erst benzoësaures, dann hippursaures Salz und endlich in ziemlich grosser Menge Warzen einer Verbindung von hippursaurem und benzoësaurem Baryt, $C_{18}H_8BaNO_6$, $C_{14}H_5BaO_4 + 5$ Aq.

Hippursaurer Strontian, $C_{18}H_8SrNO_6 + 5$ Aq. wird wie das Barytsalz dargestellt. Es löst sich sehr wenig in kaltem

Wasser, Alkohol und Aether, löst sich aber leicht in siedendem Wasser und Alkohol. Aus diesen Lösungen schiesst es in breiten Blättern an, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen und unter dem Mikroskop als quadratische Säulen mit geraden Endflächen erscheinen. Es verliert sein Krystallwasser (16,24 Proc.) bei 100°.

Hippursaurer Kalk, $C_{18}H_8CaNO_6 + 3$ Aq. Man löst Hippursäure in Kalkmilch, filtrirt, entfernt aus dem Filtrat den überschüssigen Kalk durch einen Strom Kohlensäure, filtrirt und lässt krystallisiren. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an [1]). Beobachtete Combination $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, P, $\frac{2}{3}P\frac{2}{3}$, $\infty \breve{P} \frac{5}{2}$; durch Vorherrschen von $\infty \bar{P} \infty$ sind die Krystalle blättchenförmig, die Pyramidenflächen zeigen sich oft nur auf der einen Seite der Hauptaxe; Hauptaxe: Makrodiagonale: Brachydiagonale = 1 : 1,9244 : 1,3697; die Endkanten von P sind = 114° 8′ und 134° 28′, die Seitenkanten = 83° 44′; die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel $\infty \bar{P} \infty$, vom spec. Gewicht 1,318; Zwillingsbildung ist häufig, mit der Zusammensetzungsfläche $\breve{P} \infty$. Die Krystalle verlieren ihr Wasser (12,0 Proc.) bei 100°.

Hippursaure Magnesia, $C_{18}H_8MgNO_6 + 5$ Aq., durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Hippursäure erhalten, krystallisirt in concentrirter Lösung in Gestalt von Warzen, welche bei 100° noch 1 At. Wasser enthalten.

Hippursaures Nickeloxydul, $C_{18}H_8NiNO_6 + 5$ Aq. bildet apfelgrüne Krystallkrusten, die sich wenig in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, nicht in Aether lösen. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Hippursaures Kobaltoxydul, $C_{18}H_8CoNO_6 + 5$ Aq. bildet rosenrothe Nadeln oder Warzen, die beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Kobaltoxydul in Hippursäure entstehen. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Hippursaures Kupferoxyd, $C_{18}H_8CuNO_6 + 3$ Aq. wird durch Abdampfen eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd

---

1) Schabus, Wien. Akad. Ber. 1850 Juli p. 215; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 411.

und hippursaurem Kali erhalten. Man reinigt die Krystalle durch Auflösen in Alkohol. Es sind himmelblaue, mikroskopische, schiefe, rhombische Säulen, die im Wasserbade unter Verlust ihres Krystallwassers grün werden.

Hippursaures Eisenoxyd wird als voluminöser, isabellfarbener Niederschlag erhalten, wenn man neutrale Lösungen von Eisenchlorid und hippursaurem Kali mit einander mischt. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser und bäckt in siedendem Wasser zu einer braunen, harzähnlichen Masse zusammen. Siedender Alkohol löst es in grosser Menge und scheidet es beim freiwilligen Verdunsten in Büscheln von rothen, schiefen, rhombischen Säulen aus.

Hippursaures Bleioxyd, $C_{18}H_8PbNO_6 + 2$ Aq. und 3 Aq. wird durch Fällen einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer kalten Lösung von hippursaurem Kali erhalten. Es ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nur schwierig in siedendem Wasser löst. Ist die Lösung siedend und gehörig verdünnt, so scheidet sich das Salz in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten feinen Nadeln aus (+ 2 Aq.), welche sich oft plötzlich, besonders in concentrirten Auflösungen, unter Aufnahme von 1 At. Wasser vollständig in breite, glänzende Blättchen verwandeln, die sich deutlich als vierseitige Tafeln erkennen lassen. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei.

Hippursaures Silberoxyd, $C_{18}H_8AgNO_6 +$ Aq. (?) bildet sich durch Fällen von hippursaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd; es setzt sich in weissen Flocken ab, die sich in siedendem Wasser lösen und in schönen, seideglänzenden Nadeln krystallisiren. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser (3,42 Proc.).

§ 1539. Hippursaures Aethyloxyd [1]), Hippursäureäther, enthält $C_{18}H_8(C_4H_5)NO_6 = C_{22}H_{23}NO_6$. Zu seiner Darstellung destillirt man eine Lösung von Hippursäure in Alkohol von 0,815 unter fortwährendem Hindurchleiten von Salzsäuregas, indem der abdestillirende Alkohol immer wieder zurückgegossen wird. Sobald die Flüssigkeit dick und ölig geworden ist, wird der Aether durch Wasser ausgefällt. Er erscheint als ein dickes Oel, welches, vom Alkohol und der Säure befreit, krystallinisch erstarrt (Stenhouse).

---

1) Stenhouse (1839), Ann. der Chem. u. Pharm. XXXI. p. 148; Liebig, ibid. LXV. p. 351.

Aus einer warm gesättigten Lösung von Hippursäure in Alkohol scheiden sich nach monatelangem Stehen Krystalle von hippursaurem Aethyloxyd aus (Liebig).

Der Hippursäureäther krystallisirt aus der etwas verdünnten alkoholischen Lösung in weissen, seideglänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln, die geruchlos sind und terpentinölähnlich schmecken; sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss aber löslich in Alkohol. Setzt man zu der weingeistigen Lösung etwas Wasser, so scheiden sich oft sehr lange, sternförmig gruppirte Krystalle ab.

Sein spec. Gewicht = 1,043 bei 23°; er schmilzt bei 44° und erstarrt von Neuem bei 32°. Er lässt sich nicht unzersetzt destilliren, wobei er einen Geruch nach bittern Mandeln verbreitet; bei Zutritt der Luft erhitzt, giebt er Benzoësäuredämpfe.

Eine siedende Lösung von Kali verwandelt ihn in hippursaures Kali und in Alkohol; wässriges Ammoniak wirkt eben so ein. Als Gas scheint das Ammoniak selbst in der Kälte nicht einzuwirken.

Siedende Salpetersäure zerstört ihn unter Bildung von Benzoësäure; Schwefelsäure verkohlt ihn in der Wärme und bildet gleichfalls Benzoësäure.

Chlor greift ihn besonders in der Wärme an und bildet wahrscheinlich einen mehr oder weniger gechlorten Körper. Das Product ist weiss und krystallisirt aus Alkohol und Aether in büschelförmigen Krystallen, die schwerer sind als Wasser. Beim Erhitzen mit Kalilauge geben sie Chlorkalium und nach dem Ansäuern der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle aus, welche weder Hippursäure, noch der Benzoësäure ähnlich sind.

§ 1539a. Nitrohippursäure[1], $C_{18}H_8(NO_4)NO_6$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf Hippursäure; sie entsteht ferner, wenn Nitrobenzoësäure innerlich genommen wird; diese Säure findet sich in dem Harne als Nitrohippursäure wieder.

Man stellt sie dar, indem man 1 Th. Hippursäure in 4 Th. kalter, rauchender Salpetersäure löst, allmälig unter Vermeidung von

---

1) Bertagnini (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 100; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 581 und 1851 p. 454.

Erwärmung ein dem der Salpetersäure gleiches Volumen Schwefelsäure hinzusetzt, nach zwei Stunden mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und die Flüssigkeit zwölf Stunden lang ruhig stehen lässt, wo sich die Nitrohippursäure (ungefähr das halbe Gewicht der angewendeten Hippursäure) in schönen Nadeln ausscheidet; eine weitere Menge derselben setzt sich aus der Flüssigkeit noch ab, wenn man diese mit kohlensaurem Natron bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann stehen lässt. Das so erhaltene Product ist gewöhnlich gelb gefärbt; man entfärbt es durch Waschen mit etwas kaltem Wasser. Um es zu reinigen, führt man es in das Kalksalz über und fällt die Lösung dieses Salzes in warmem Wasser mit Salzsäure; die ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus siedendem Wasser krystallisirt.

Die Nitrohippursäure bildet farblose, sehr saure Nadeln. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter jedoch löslich als die Hippursäure; 1 Th. Nitrohippursäure braucht zu seiner Lösung etwa 271 Th. Wasser von 23°. Sie ist sehr leicht löslich in siedendem Wasser; die concentrirte Lösung wird beim Erkalten milchig und setzt Oeltröpfchen ab, die nach einiger Zeit erstarren. Eine Spur einer Verunreinigung genügt, um die Löslichkeit der Hippursäure in kaltem Wasser zu vermehren und die Krystallisation zu stören. Alkohol löst die Nitrohippursäure selbst in der Kälte leicht auf und scheidet sie beim Abdampfen in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln ab; in Aether ist die Nitrohippursäure ziemlich leicht löslich.

Eben so wie die Harnsäure und Hippursäure löst sich auch die Nitrohippursäure leichter in Wasser, welches phosphorsaures Natron enthält, als in reinem Wasser.

Die Nitrohippursäure schmilzt bei etwa 150°; die geschmolzene Substanz krystallisirt beim Erkalten von Neuem. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Säure und entwickelt scharfe Dämpfe von Nitrobenzoësäure; geschah das Erhitzen hastig, so bemerkt man sogleich einen aromatischen Geruch, der an Zimmtöl erinnert.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die Nitrohippursäure auf; erhitzt man die Lösung gelinde und verdünnt man sie hierauf mit Wasser, so setzen sich Krystalle von Nitrobenzoësäure ab. Bei höherer Temperatur schwärzt sich die Lösung.

Beim Sieden mit rauchender Salzsäure spaltet sich die Nitrohippursäure in Glycocoll und Nitrobenzoësäure:

$$\underbrace{C_{18}H_8(NO_4)NO_6}_{\text{Nitrohippursäure.}} + 2HO = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + \underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_4}_{\text{Nitrobenzoësäure.}}.$$

Erhitzt man Nitrohippursäure mit starker Kalilauge, so färbt sie sich unter Ammoniakentwickelung braun; bei höherer Temperatur entwickelt das Gemenge Wasserstoff und färbt sich roth.

Ein Gemenge von Nitrohippursäure mit der 4 fachen Menge Kalk giebt bei der Destillation viel Ammoniak und ein röthliches, nach Zimmt riechendes Oel.

Leitet man Stickoxyd in eine Auflösung von Nitrohippursäure in concentrirte Salpetersäure, so entwickeln sich Gasblasen; das Product enthält sodann eine von der Nitrohippursäure verschiedene Säure.

Eine wässrige Lösung von Nitrohippursäure wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak findet aber Einwirkung statt; die Flüssigkeit färbt sich roth und beim Neutralisiren mit Schwefelsäure bildet sich ein reichlicher Absatz von Schwefel.

§ 1539 b. Die nitrohippursauren Salze sind gewöhnlich krystallisirbar, in Wasser und zum Theil auch in Weingeist löslich und entwickeln in der Wärme aromatische Dämpfe. Sie haben grosse Neigung, in concentrisch gruppirten Nadeln zu krystallisiren.

Das *Ammoniaksalz* wird beim Abdampfen der wässrigen Lösung sauer; der krystallinische Rückstand ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

Das *Kalisalz*, durch Sättigen einer concentrirten und siedenden Lösung von Nitrohippursäure mit kohlensaurem Kali, Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne und Wiederaufnahme mit Alkohol erhalten. Man erhält das Salz durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt; es ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol und reagirt alkalisch.

Das *Natronsalz* wird wie das Kalisalz dargestellt; es ist weniger leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und setzt sich aus der wässrigen Lösung in Krystallkrusten ab; aus der weingeistigen, siedenden Lösung setzt es sich in schönen Nadeln ab. Es reagirt alkalisch.

Das *Barytsalz* bildet Nadeln.

Das *Kalksalz*, $C_{18}H_7Ca(NO_4)O_6 + 3Aq.$, durch Sättigen von

Kalkmilch mit einer siedenden Lösung von Nitrobenzoësäure und Entfernen des überschüssigen Kalkes durch einen Strom Kohlensäuregas erhalten, bildet farblose, in siedendem Wasser leicht lösliche, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln. Die Lösungen reagiren weder sauer, noch alkalisch. Bei 100 oder 110° verliert es 10 Proc. = 3 At. Wasser.

Das *Magnesiasalz* bildet kleine, in Alkohol leicht lösliche Krystalle; es krystallisirt besser aus Alkohol, als aus Wasser.

Das *Zinksalz*, $C_{18} H_7 Zn (N O_4) N O_6 + 6 Aq.$ wird durch Zusatz von Chlorzink zu einer warmen und ziemlich concentrirten Lösung von nitrohippursaurem Kalk dargestellt; nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit kleinen Nadeln, die man aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich in Wasser und Alkohol, leichter darin löslich in der Wärme. Bei 100 oder 110° verliert es alles Krystallwasser (17,46 Proc. = 6 Atome).

Das *Kupfersalz*, $C_{18} H_7 Cu (N O_4) N O_6 + 5 Aq.$ wird durch doppelte Zersetzung vermittelst nitrohippursauren Natrons oder Kalis und schwefelsauren Kupferoxydes dargestellt. Sind die Lösungen concentrirt, so entsteht sogleich ein hellblauer Niederschlag; wendet man verdünnte Lösungen an, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von nitrohippursaurem Kupferoxyd. Man wäscht das Salz aus und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um. Die weingeistige Lösung ist kaum grünlich; sie scheidet das Salz in feinen Nadeln ab, die nach dem Trocknen hellblau sind und seideähnlich glänzen. Sie enthalten 15,01 Proc. Wasser = 5 At., welches sie zwischen 100 und 110° verlieren.

Das *Eisenoxydsalz* ist ein gelber, flockiger Niederschlag, den man mit Eisenchlorid und nitrohippursauren Alkalien darstellt; der Niederschlag löst sich in siedendem Wasser, kann aber nicht krystallisirt erhalten werden.

Das *Bleisalz*, $C_{18} H_7 Pb (N O_4) N O_6$ (bei 110°) erscheint als weisser, krystallinischer Niederschlag, der fast augenblicklich krystallinisch wird, wenn man salpetersaures Bleioxyd zu einer concentrirten und siedenden Lösung von nitrohippursaurem Kalk setzt. Der Niederschlag scheint wasserfrei zu sein. Wendet man kalte Lösungen an, so ist der Niederschlag sogleich krystallinisch und enthält 12,10 Proc. = 5 At. Krystallwasser.

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_7Ag(NO_4)NO_6$ wird durch Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von nitrohippursaurem Kalke erhalten. Sind die Lösungen verdünnt, so setzt sich das Salz nur nach und nach und krystallinisch ab, sind sie dagegen concentrirt, so erhält man einen käsigen Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird. Das Salz ist leicht löslich in siedendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in Nadeln ab; es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Im feuchten Zustande wird es am Lichte schnell verändert.

§ 1540. Benzoglycolsäure [1]), $C_{18}H_8O_8$ (oder vielmehr $C_{36}H_{16}O_{16}$?). Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippursäure.

$$\underbrace{2\,C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + 2\,NO_3 = \underbrace{2\,C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure.}} + 2\,HO + 2\,N_2.$$

Man zerreibt trockne Hippursäure mit Salpetersäure zu einem dünnen Brei und leitet einen Strom von Stickoxydgas hinein, während das Gemisch abgekühlt und häufig umgeschüttelt wird; es entwickelt sich Stickstoff und die Hippursäure wird gelöst. Wenn die Flüssigkeit grün erscheint, was nach 5—6 Stunden der Fall ist, so hat sich ein Theil der Benzoglycolsäure krystallinisch ausgeschieden. Die Hauptmenge der Säure wird aber aus der Lösung durch Wasser gefällt. Die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennte und durch Waschen mit möglichst kaltem Wasser von der Salpetersäure befreite Benzoglycolsäure ist noch schwach gelblich gefärbt; sie wird in Wasser vertheilt mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei bald zu einer festen Masse gesteht; das Kalksalz wird durch Erwärmen wieder gelöst; es krystallisirt aus dem Filtrat in langen, feinen Nadeln, die nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und starkem Auspressen vollkommen weiss sind. Die etwas gefärbte Mutterlauge lässt sich durch Thierkohle entfärben, enthält aber gewöhnlich etwas benzoësauren Kalk.

Die von der rohen Benzoglycolsäure abgelaufene saure Flüssig-

---

1) A. Strecker (1848), Ann. der Chem. u. Pharm. LXVIII. p. 54; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 584; Socoloff und Strecker (1851), Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 17; Pharm. Centralbl. 1852 p. 3; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 456; Gössmann, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 181.

keit hält noch etwas Säure aufgelöst, welche gewonnen wird, wenn man mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, den Salpeter durch wiederholtes Eindampfen auskrystallisiren lässt und die letzte Mutterlauge mit starker Salpetersäure versetzt. Die so erhaltene Benzoglycolsäure enthält gewöhnlich viel Benzoësäure eingemengt. Um diese zu entfernen, neutralisirt man die eine Hälfte des Gemenges genau mit Kalk, vereinigt sie mit der anderen Hälfte, dampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande die Benzoësäure durch Aether aus, während Benzoglycolsäure zurückbleibt.

Die Ausscheidung der Benzoglycolsäure aus dem Salze geschieht, indem man das Salz in Wasser löst und die Lösung durch Salzsäure zersetzt; man erhält so ein leichtes, krystallinisches Pulver; grössere Krystalle bilden sich, wenn das Kalksalz in Alkohol gelöst, durch Schwefelsäure zersetzt und die vom schwefelsauren Kalk abfiltrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird.

Nach Gössmann stellt man die Benzoglycolsäure vortheilhafter dar, indem man Hippursäure in überschüssiger, ziemlich verdünnter Kalilauge löst, in die Lösung langsam Chlorgas leitet, wenn die Entwickelung von Stickstoffgas beendigt ist, mit Salzsäure neutralisirt, die Flüssigkeit in gelinder Wärme eindampft und etwas überschüssige Salzsäure zusetzt. Die Lösung gesteht zu einer Krystallmasse. In der Wärme scheidet sich die Benzoglycolsäure in gelben Oeltropfen aus, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Um sie zu reinigen, löst man die Säure in Aether und destillirt den Aether über einer niedrigen Wasserschicht vorsichtig ab, wobei sich die reine Säure im Wasser ölartig abscheidet.

Die Benzoglycolsäure bildet flache Prismen ($\infty P : \infty P = 142^0 20'$), welche häufig als dünne Tafeln erscheinen. Sie verlieren bei 100° nichts von ihrem Gewichte, scheinen aber bei längerem Verweilen in dieser Temperatur, namentlich bei feuchter Luft allmälig zersetzt zu werden.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; in einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser erhitzt, schmilzt sie zu ölartigen Tropfen.

Sie schmilzt beim Erhitzen auf einem Platinblech und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse; stärker erhitzt, giebt sie zum Husten reizende, Benzoësäure haltende Dämpfe und wenig leicht verbrennende Kohle.

Durch verdünnte Säuren wird sie in der Wärme in Benzoësäure und in Glycolsäure (§ 131) zersetzt:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycol-säure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoë-säure.}} + \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycol-säure.}}.$$

§ 1541. Die benzoglycolsauren Salze sind meist in Wasser löslich, einige sind auch in Alkohol löslich. Sie sind neutral und besitzen einen eigenthümlichen, wenig hervortretenden Geschmack. Die meisten stärkeren Säuren, selbst die Essigsäure, fällen die Benzoglycolsäure aus den Lösungen ihrer Salze.

Die Zusammensetzung der benzoglycolsauren Salze lässt sich durch die allgemeine Formel:

$$C_{18}H_7MO_8 = C_{18}H_7O_7,\ MO.$$

ausdrücken.

Die Lösung der benzoglycolsauren Salze lässt sich anhaltend kochen, ohne dass wie bei der freien Säure eine Zersetzung eintritt.

Das *Ammoniaksalz* verliert beim Abdampfen Ammoniak.

Das *Kalisalz*, entweder durch Sättigen von Benzoglycolsäure mit kohlensaurem Kali, oder durch Fällen von benzoglycolsaurem Kalk mit kohlensaurem Kali erhalten, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung scheidet es sich in breiten, sehr dünnen Tafeln ab; beim freiwilligen Verdunsten bildet es blumenkohlähnliche Massen.

Das *Natronsalz*, $C_{18}H_7NaO_8 + 6$ Aq. krystallisirt leichter als das Kalisalz. Man erhält es beim Erkalten der warm gesättigten Lösung in ziemlich grossen, rhombischen Tafeln. Es verliert bei 100° 15,42 Proc. = 6 At. Krystallwasser.

Das *Barytsalz*, $C_{18}H_7BaO_8 + 2$ Aq. krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche 6,78 Proc. = 2 At. Krystallwasser enthalten, welches bei 100° entweicht.

Das *Kalksalz*, $C_{18}H_7CaO_8 +$ Aq. bildet sich, wie schon oben erwähnt, beim Sättigen der Benzoglycolsäure mit Kalkmilch. Es erscheint in feinen, concentrisch strahlig vereinigten, seideglänzenden Nadeln, welche sich an der Luft nicht verändern und bei 100° nichts an Gewicht verlieren; ihr Krystallwasser (14,07 Proc. = 1 At.) entweicht erst bei 120°. 1 Th. Salz löst sich in 42,32 Th. Wasser von 11° und in 7,54 Th. siedendem Wasser.

Das *Magnesiasalz* wird durch Mischen siedender Lösungen von benzoglycolsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia und Behandeln der beim Erkalten erstarrten Masse mit absolutem Alkohol erhalten. Es krystallisirt beim Abdampfen und Erkalten in Gestalt langer, äusserst feiner und voluminöser Nadeln.

Das *Zinksalz*, $C_{18}H_7ZnO_8 + 4Aq.$, durch Mischen einer siedenden Lösung von benzoglycolsaurem Kalk und Chlorzink erhalten, setzt sich beim Erkalten in sternförmig gruppirten, langen, farblosen, dünnen Nadeln ab. Es verliert bei 100° 14,54 Proc. = 4 At. Krystallwasser.

Das *Kupfersalz*, durch Mischen einer siedenden Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt, setzt sich beim Erkalten in schön blauen, rhombischen Tafeln ab, welche sich sehr wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Wasser lösen. Die Krystalle werden bei 100° grün und undurchsichtig, behalten aber ihren Glanz; sie lösen sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; beim Erhitzen mit einer zum Lösen unzureichenden Menge Wasser bildet das Ungelöste ein grünes Pulver, wahrscheinlich wasserfreies Salz.

Das *Eisensalz* [1]), $C_{18}H_7feO_8$, $feO = 3C_{18}H_7O_7$, $2Fe_2O_3$. Eine Lösung des Kalksalzes giebt mit Eisenchloridlösung einen fleischfarbenen Niederschlag, der in Wasser vollkommen unlöslich ist. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 27,12 Proc. Wasser.

Das *neutrale Bleisalz* enthält $C_{18}H_7PbO_8$. In der Kälte giebt die Lösung des benzoglycolsauren Kalkes mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser wenig löst; beim Behandeln mit siedendem Wasser schmilzt es und löst sich endlich vollständig auf; beim Erkalten erhält man zuerst einen amorphen Niederschlag, sodann Krystalle eines *basischen Salzes* $2C_{18}H_7PbO_8$, $PbO + 3Aq.$, das bei 100° sein Krystallwasser verliert und schmilzt. Die von den Krystallen getrennten Mutterlaugen scheiden mit der Zeit dünne und kurze Nadeln des neutralen Salzes ab.

Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt mit einer siedenden Lösung von benzoglycolsaurem Kalk einen amorphen, in Essigsäure fast

---

1) $fe = \frac{1}{6} Fe_2$.

vollständig löslichen Niederschlag, der ein Gemenge ist mehrerer basischer Salze.

Mischt man in der Kälte eine Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so erhält man Flocken eines anderen *basischen Salzes*, $C_{18}H_7PbO_8$, $5\,PbO + 2\,Aq.$, welche in siedendem Wasser nicht schmelzen und sich darin nur sehr wenig lösen.

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_7AgO_8$ ist wasserfrei. Man erhält es durch Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit benzoglycolsaurem Ammoniak. Der Niederschlag ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem, aus welchem es sich in kleinen, mikroskopischen Krystallen absetzt, die im feuchten Zustande am Lichte schnell schwarz werden.

§ 1542. Das benzoglycolsaure Aethyloxyd scheint sich in kleiner Menge zu bilden, wenn man eine weingeistige Lösung von Benzoglycolsäure lange Zeit stehen lässt; die Flüssigkeit besitzt wenigstens einen Geruch, der von einer Aethylverbindung herzurühren scheint. Leitet man trocknes salzsaures Gas durch eine weingeistige Lösung von benzoglycolsaurem Kalk und setzt man sodann Wasser zur Lösung, so scheidet sich ein Oel ab, welches gänzlich aus benzoësaurem Aethyloxyd besteht; die Benzoglycolsäure wird daher unter diesen Umständen durch Salzsäure zersetzt.

Essigsaure Derivate der Benzoësäure.

§ 1543. Es wurde § 453 die Verbindung erwähnt, die man beim Erhitzen der Benzoësäure mit Milchsäure erhält. Da die Milchsäure in der Essigsäurereihe dasselbe Glied ausmacht, wie die Glycolsäure in der Ameisensäurereihe, so ist es einleuchtend, dass diese Verbindung (*Benzomilchsäure*) mit der Benzoglycolsäure homolog ist.

Wir haben ferner § 1514 die wasserfreie Benzoë-Essigsäure beschrieben, d. h. Benzoësäure, in welcher der basische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt worden ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2.O \\ HO \end{matrix}\right\} \text{Benzoësäurehydrat,}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2.O \\ C_4H_3O_2.O \end{matrix}\right\} \text{Wasserfreie Benzoë-Essigsäure.}$$

Schwefelbenzoyl.

Syn.: Benzoylsulfuret, Schwefelbenzaldid, Benzoëbiacisulfid, Oxyschwefelbenzoyl.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_{28} H_{10} O_4 S_2 = C_{14} H_5 O_2 S, C_{14} H_5 O_2 S$.

§ 1543a. Destillirt man Benzoylchlorür mit fein gepulvertem Schwefelblei, so geht ein gelbes Oel über, welches zu einer gelben, weichen, unangenehm nach Schwefel riechenden, krystallinischen Masse erstarrt, die Schwefelbenzoyl zu sein scheint [1]). Es verbrennt mit leuchtender, russender Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure. Durch Alkohol wird es nicht zersetzt. Siedendes Wasser scheint es nicht zu zersetzen. Durch Kochen mit wässrigem Kali bildet es sehr langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium.

Chlorbenzoyl.

Syn.: Chlorbenzaldid, Benzoylchlorid, Oxychlorbenzoyl.

Zusammensetzung: $C_{14} H_5 O_2, Cl$.

§ 1544. Diese Verbindung [2]) bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Benzoylhydrür (Liebig und Wöhler), von Phosphorsuperchlorid auf Benzoësäure (Cahours) und von Phosphoroxychlorür auf die benzoësauren Salze (Gerhardt):

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + P Cl_5 = \underbrace{C_{14} H_5 O_2 Cl}_{\text{Benzoylchlorür.}} + H Cl + P Cl_3 O_2.$$

$$\underbrace{3\, C_{14} H_5 M O_4}_{\text{Benzoësaures Salz.}} + P Cl_3 O_2 = \underbrace{3\, C_{14} H_5 O_2 Cl}_{\text{Benzoylchlorür.}} + \underbrace{P O_5, 3\, M O}_{\text{Phosphorsaures Salz.}}.$$

Bei der Einwirkung von Chlor auf benzoësaures Methyloxyd oder Aethyloxyd beobachtet man auch Bildung von Benzoylchlorür.

Die Darstellung des Benzoylchlorürs aus Chlor und Benzoylhydrür ist langwierig, es ist deshalb bei weitem vorzuziehen, Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid zu behandeln. Man wendet beide

---

1) Liebig und Wöhler (1832), Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 267; Poggend. Annal. XXVI. p. 342.

2) Liebig und Wöhler (1832), Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 262; Poggend. Annal. XXVI. p. 237; Cahours, Compt. rend. XXII. p. 846; Ann. der Chem. u. Pharm. LX. p. 251; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 290; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 63.

Körper in dem Verhältniss der Aequivalente (122 Th. der ersten auf 211 Th. des zweiten) an, bringt sie in eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte und erhitzt anfangs sehr vorsichtig; es findet lebhafte, mit reichlicher Entwickelung von salzsaurem Gas begleitete Reaction statt. Nachdem die Einwirkung ruhiger geworden, bringt man in den Tubulus der Retorte ein Thermometer und destillirt die Flüssigkeit, wobei man nur die vor 196° übergehenden Antheile auffängt. Diese Antheile sind ein Gemenge von Benzoylchlorür und Phosphoroxychlorür. Die darauf übergehende Flüssigkeit ist reines Benzoylchlorür.

Es lassen sich bei dieser Darstellung auch die ersten Antheile verwerthen, indem man dieselben in einer Retorte auf benzoësaures Natron einwirken lässt; auf diese Weise verwandelt sich alles Phosphoroxychlorür in Benzoylchlorür, welches durch Destillation abgeschieden werden kann. Es ist nothwendig, einen geringen Ueberschuss des Chlorürs zur Zersetzung des benzoësauren Natrons anzuwenden, weil sonst ein Theil des letzteren sich in wasserfreie Benzoësäure umwandeln würde.

Das Benzoylchlorür ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, höchst durchdringendem Geruche, der die Augen heftig angreift und an Meerrettig erinnert. Es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, grün gesäumter, stark russender Flamme.

In Wasser sinkt es zu Boden, ohne sich darin zu lösen. Sein spec. Gewicht = 1,196 (Liebig und Wöhler, 1,25 bei 15° Cahours). Es siedet bei 196°. Seine Dampfdichte = 4,987.

Siedendes Wasser löst es nach und nach auf und verwandelt es in Salzsäure und in Benzoësäure. Dieselbe Umwandelung erleidet es beim längeren Verweilen an der feuchten Luft.

Mit Alkohol erhitzt es sich und bildet Salzsäure und benzoësaures Aethyloxyd. Auf reinen Aether wirkt es nicht ein. Beim Erhitzen mit phenyliger Säure entwickelt sich Salzsäure und man erhält benzoësaures Phenyloxyd (§ 1522).

Es lässt sich über Aetzkalk und Baryt destilliren, ohne verändert zu werden. Wenn man es aber mit Lösungen von Alkalien erhitzt, so giebt es sogleich Chlormetall und benzoësaures Alkali.

Mit Ammoniakgas zusammengebracht, zersetzt es sich in Salmiak und Benzamid (§ 1552). Dieselbe Reaction findet beim Zusammenbringen von Benzoylchlorür mit kohlensaurem Ammoniak statt.

Das Anilin und ähnliche organische Basen werden durch Benzoylchlorür gleichfalls unter Bildung dem Benzamid analoger Basen angegriffen.

Benzoylchlorür und Oxamid wirken erst bei sehr hoher Temperatur unter Bildung von Salzsäure, Phenylcyanür (Benzonitril), Blausäure, Kohlensäure und Wasser auf einander ein (Chiozza):

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorür.}} + \underbrace{C_4H_4N_2O_4}_{\text{Oxamid.}} = HCl + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenylcyanür.}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure.}} + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Lässt man Benzoylchlorür auf oxaminsaures Aethyloxyd einwirken, so bemerkt man bei 160° Entwickelung von Salzsäure; es scheint sich Phenylcyanür, benzoësaures Aethyloxyd und Kohlensäure zu bilden.

Gewisse Bromüre, Jodüre, Sulfüre und Cyanüre wirken auf das Benzoylchlorür ein und geben durch doppelte Zersetzung Benzoylbromür, -jodür, -sulfür und -cyanür.

Das Benzoylchlorür zersetzt auch in der Wärme eine grosse Anzahl von Sauerstoffsalzen der Alkalien und giebt mit ihnen durch doppelte Zersetzung wasserfreie Säuren. So liefert es mit benzoësaurem Natron wasserfreie Benzoësäure (§ 1513).

Mischt man geschmolzenes und sodann gepulvertes ameisensaures Natron mit Benzoylchlorür, so findet in der Kälte fast keine Einwirkung statt; die Temperatur des Gemenges steigert sich etwas und beide Körper scheinen einfach sich mit einander zu verbinden. Bei gelindem Erhitzen findet aber lebhafte Einwirkung statt: es entwickelt sich Gas in reichlicher Menge und es sublimiren Nadeln von Benzoësäure. In der Vorlage verdichtet sich keine Flüssigkeit und der vollkommen weisse Rückstand besteht nur aus Chlornatrium und freier Benzoësäure, die man durch Waschen mit kaltem Wasser isoliren kann. Das Gas ist reines Kohlenoxydgas. Folgende Gleichung erklärt die Reaction:

$$\underbrace{C_2HNaO_4}_{\text{Ameisensaures Natron.}} + \underbrace{C_{14}H_5ClO_2}_{\text{Benzoylchlorür.}} = NaCl + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + C_2O_2.$$

Es ist wahrscheinlich, dass sich zuerst durch doppelte Zersetzung Chlornatrium und ameisensaures Benzoyloxyd bildet, welches letztere *in statu nascenti* sich in Benzoësäure und Kohlenoxyd zer-

setzt. Der Rückstand riecht stark nach Ameisensäure, welche aber von einer secundären Reaction der Benzoësäure auf überschüssiges ameisensaures Natron herzurühren scheint.

Bringt man Benzoylchlorür mit trocknem Kupferwasserstoff zusammen, so findet beträchtliche Gasentwickelung statt; ein Theil des Kupferwasserstoffs verwandelt sich in Kupferchlorür, während der grösste Theil sich zersetzt, ehe er mit dem Benzoylchlorür in Berührung kommt. Behandelt man das Product mit schwacher Kalilauge, so bemerkt man entschieden den Geruch nach Benzoylhydrür (Chiozza):

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorür.}} + HCu_2 = \underbrace{C_{14}H_5O_2.H}_{\text{Benzoylhydrür.}} + Cu_2Cl.$$

Kalium scheint das reine Benzoylchlorür nicht anzugreifen.

Schwefelkohlenstoff mischt sich in allen Verhältnissen mit Benzoylchlorür, ohne, wie es scheint, angegriffen zu werden.

Schwefel und Phosphor lösen sich darin in der Wärme auf und setzen sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab.

Phosphorsuperchlorid scheint auf das Benzoylchlorür nicht einzuwirken.

§ 1545. Verbindung des Benzoylchlorürs mit Benzoylhydrür[1]), $C_{14}H_5O_2Cl$, $C_{14}H_6O_2 = C_{28}H_{11}ClO_4$. Bittermandelöl verwandelt sich nicht immer vollständig in Benzoylhydrür, selbst wenn man überschüssiges Chlorgas hindurchleitet.

Wird das Product in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen, so erstarrt es nach und nach zu farblosen, glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, die sich in kaltem Alkohol wenig lösen und deshalb durch Waschen damit gereinigt werden können. Diese Verbindung enthält gleiche Atome Benzoylchlorür und Benzoylhydrür.

Sie ist im trocknen Zustande fast geruchlos; im feuchten Zustande oder nach dem Befeuchten mit Alkohol giebt sie scharfe Dämpfe von sich und nimmt einen Geruch nach bittern Mandeln an. Sie ist sehr leicht schmelzbar und bleibt in der Ruhe lange flüssig, so wie

---

1) Laurent und Gerhardt (1850), Compt. rend. des trav de Chim. 1850 p. 123; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 302; Pharm. Centralbl. 1851 p. 49; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 489.

man sie aber mit einem Glasstabe berührt, erstarrt sie zu einer harten krystallinischen Masse.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Benzoylchlorür; bei der Destillation giebt sie ein Gemenge von Benzoylchlorür und Benzoylhydrür. Heisses Wasser verwandelt sie in Benzoylhydrür, Salzsäure und Benzoësäure.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sie gelb und entwickelt sogleich Salzsäure; setzt man zu dem Rückstand Wasser, so entfärbt er sich und es wird Benzoylhydrür und Benzoësäure abgeschieden.

§ 1545 a. Benzureïd [1]), $C_{16} H_8 N_2 O_4$. Diese von Zinin entdeckte Verbindung ist Harnstoff, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Benzoyl $C_{14} H_5 O_2$ ersetzt worden ist:

$$C_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ C_{14} H_5 O_2 \end{matrix} \right\} N_2 O_2.$$

Zu ihrer Darstellung werden 2 Aequiv. getrockneter zerriebener Harnstoff mit 1 Aequiv. Benzoylchlorür übergossen und in einem Oelbade auf 150—155° erhitzt. Ist aller Harnstoff geschmolzen, so rührt man tüchtig um; die Mischung wird unter Temperaturerhöhung zu einem Teige. Steigerung der Temperatur über 160° ist zu vermeiden. Nach beendigter Reaction ist der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden und die Masse lässt sich zu Klümpchen zerreiben; nach dem Abkühlen wird sie ziemlich hart. Sie wird mit kaltem Alkohol gewaschen.

Das Benzureïd bleibt als ein krystallinisches Pulver zurück, welches in siedendem Alkohol gelöst, beim Abkühlen der Lösung sich in langen, dünnen, vierseitigen, oft zugespitzten Blättern absetzt, die zu breiten Gruppen zusammengewachsen sind; diese Krystalle ähneln sehr der Benzoësäure, sind aber schwer löslich in Alkohol (1 Th. erfordert 24 Th. siedenden und fast 100 Th. kalten Alkohol zur Auflösung). In kaltem und siedendem Wasser, so wie in Aether sind sie noch schwerer löslich als in Alkohol.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es zersetzt und aus der Lösung scheiden sich Krystalle von Benzoësäure aus. Von Ammoniak wird es nicht angegriffen. Kalte Kalilauge löst es leicht und auch

---

1) Zinin (1854), Petersb. Akad. Bullet. XII. p. 281; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 360; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 404; Pharm. Centralbl. 1854 p. 426.

aus der erwärmten Lösung wird es durch Säuren unverändert gefällt; beim Kochen einer solchen Lösung aber entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein Gemisch von kohlensaurem und benzoësaurem Kali zurück:

$$\underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Benzureïd.}} + 2KO, HO = 2KO, C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + 2H_3N.$$

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und entwickelt zuerst den Geruch von Benzonitril, und unter vollständiger Verflüchtigung zuletzt den von Cyansäure.

Wird das Benzureïd einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so beginnt die Flüssigkeit zu schäumen und erfüllt sich plötzlich mit langen weissen Nadeln; kalter Alkohol zieht aus dem abgekühlten Gemisch Benzamid aus, während nadelförmige Krystalle von reiner Cyanursäure zurückbleiben:

$$3\,\underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Benzureïd.}} = \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure.}} + \underbrace{3\,C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid.}}.$$

Gechlorte Derivate des Benzoylchlorürs.

§ 1546. Chlorbenzoylchlorür, $C_{14}H_4ClO_2, Cl$. Dieser Körper scheint das ölige Product zu bilden, welches Chiozza[1]) bei der Destillation der Salicylsäure mit Phosphorsuperchlorid (§ 1524) erhielt:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + 2PCl_2 = \underbrace{C_{14}H_4Cl_2O_2}_{\text{Chlorbenzoylchlorür.}} + 2HCl + 2PO_2Cl_3.$$

Das Chlorbenzoylchlorür lässt sich nur schwierig rein darstellen. Es ist schwerer als Wasser, stark lichtbrechend und von erstickendem Geruche. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, verliert es seine Klarheit und zersetzt sich endlich; siedendes Wasser verwandelt es sogleich in Salzsäure und in Chlorbenzoësäure.

Bringt man es mit Salicylhydrür zusammen und erwärmt etwas, so entwickelt sich Salzsäure und der dunkelgrüne Rückstand erstarrt beim Erkalten zu kleinen, farblosen Krystallen, welche die Zusam-

1) Chiozza (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVI. p. 102; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 317; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 28; Pharm. Centralbl. 1852 p. 575; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 493.

mensetzung und die Eigenschaften des Benzoylsalicylürs (Parasalicyls) besitzen.

Das Chlorobenzoylchlorür ist noch nicht analysirt worden.

Nitroderivate des Benzoylchlorürs.

§ 1547. Nitrobenzoylchlorür[1], $C_{14}H_4(NO_4)O_2Cl$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Nitrobenzoylhydrür, es entsteht ferner beim gelinden Erhitzen von Phosphorsuperchlorid mit Nitrobenzoësäure; man erhält so ein Gemenge von Phosphoroxychlorür und Nitrobenzoylchlorür, das man der Destillation unterwirft. Die zuletzt übergehenden Theile fängt man für sich auf; man behandelt das Product mit kaltem Wasser, digerirt es über Chlorcalcium und destillirt es nochmals.

Das Nitrobenzoylchlorür ist ein gelbes, zwischen 265 und 268° siedendes Oel, das schwerer ist als Wasser und darin unlöslich ist. An feuchter Luft verändert es sich nach und nach unter Bildung von Salzsäure und sehr schönen Krystallen von Nitrobenzoësäure.

Concentrirte Kalilauge zersetzt es schnell in der Siedehitze unter Bildung von Chlorkalium und nitrobenzoësaurem Kali. Trocknes Ammoniakgas verwandelt es in eine feste und krystallisirbare Masse, aus Nitrobenzamid bestehend. Anilin erhitzt sich mit ihm und giebt eine krystallisirbare Substanz, welche wahrscheinlich Phenyl-Nitrobenzamid ist.

Reiner Aether greift es nicht an. Absoluter Alkohol und Holzgeist erhitzen sich mit ihm unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von nitrobenzoësaurem Aethyloxyd oder Methyloxyd.

Benzoylbromür.

Syn.: Brombenzaldid, Benzoëbiacibromid, Oxybrombenzoyl.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_2$, Br.

§ 1548. Diese Verbindung[2]) bildet sich durch directe Einwirkung des Broms auf Benzoylhydrür, wobei sich das Gemisch erwärmt

---

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 339; Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 268.

2) Wöhler und Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 266; Poggend. Annal. XXVI. p. 341.

und dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure ausstösst. Das Product wird erwärmt, um alle Bromwasserstoffsäure und das überschüssige Brom auszutreiben.

Das Benzoylbromür ist eine weiche, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, grossblättrige, krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einer bräunlichen Flüssigkeit, riecht dem Benzoylchlorür ähnlich, aber weit weniger stark und etwas aromatisch. Es raucht etwas an der Luft und stösst beim Erwärmen dicke Dämpfe aus. Es ist entzündlich und brennt mit heller, russender Flamme.

Mit Wasser zersetzt es sich sehr langsam; es sinkt darin unter und verwandelt sich nur durch fortgesetztes Sieden in Bromwasserstoffsäure und in Benzoësäure.

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ohne sich zu zersetzen.

Benzoyljodür.

Syn.: Jodbenzaldid, Benzoëbiacijodid, Oxyjodbenzoyl.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_{14} H_5 O_2$, J.

§ 1549. Man erhält es [1]) durch Erhitzen von Jodkalium mit Benzoylchlorür. Es destillirt eine braune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer krystallinischen, durch überschüssiges Jod gefärbten Masse erstarrt.

Im reinen Zustande ist es farblos, blättrig, leicht schmelzbar und zersetzt sich, wenn es geschmolzen wird, immer zum Theil unter Entwickelung von Jod. Es verhält sich dem Benzoylchlorür ähnlich und verhält sich eben so wie dieser Körper gegen Wasser und Alkohol.

Amide der Benzoësäure.

Syn.: Benzoylamide.

§ 1550. Die Amide der Benzoësäure repräsentiren Ammoniak, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch sein Aequivalent an Benzoyl ersetzt worden ist:

---

1) Wöhler und Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 267; Poggend. Annal. XXVI. p. 342.

Benzoyl- und Wasserstoffazotür oder Benzamid	$C_{14}H_7NO_2 = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H,\end{matrix}\right.$
Benzoyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür oder Benzanilid	$C_{26}H_{11}NO_2 = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\\H,\end{matrix}\right.$
Benzoyl-, Phenyl- und Benzoylazotür oder Dibenzanilid	$C_{40}H_{15}NO_4 = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5,\end{matrix}\right.$
Benzoyl-, Nitrocumenyl- und Wasserstoffazotür oder Benzo-Nitrocumid	$C_{32}H_{16}N_2O_6 = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{18}H_{10}(NO_4)\\H,\end{matrix}\right.$
Benzoyl-, Methyl-Nitrophenyl- und Wasserstoffazotür oder Benzonitranisid	$C_{28}H_{12}N_2O_8 = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_6(NO_4)O_2\\H.\end{matrix}\right.$

(Die übrigen Benzoylazotüre siehe § 1406a und § 1630).

§ 1551. Alle diese Azotüre bilden sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Ammoniak (Wasserstoffazotür), auf Anilin (Phenyl- und Wasserstoffazotür) und auf andere Alkalien:

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Wasserstoff-azotür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoyl-chlorür.}}$$

$$= \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Benzoyl- und Wasserstoffazotür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorwasserstoff.}}.$$

Man hat ferner:

$$\underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Phenyl- und Wasserstoffazotin.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoylchlorür.}}$$

$$= \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Phenyl-, Benzoyl- u. Wasserstoffazotür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorwasserstoff.}}.$$

§ 1552. Benzoyl- und Wasserstoffazotür, $C_{14}H_7NO_2$. Dieser Körper[1]), bekannter unter dem Namen *Benzamid*, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Ammoniak.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Benzoylchlorür, so steigert sich die Temperatur und man erhält eine weisse Masse, die man mit kaltem Wasser wäscht, um den Salmiak zu entfernen und sodann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Um die Reaction zu vervollständigen, muss man die Masse mehrere Male aus dem Gefäss heraus nehmen, auspressen und von Neuem der Einwirkung des Gases aussetzen.

Gerhardt findet es vortheilhafter, künstliches kohlensaures Ammoniak zur Darstellung des Benzamids anzuwenden: man reibt in einem Mörser Benzoylchlorür mit überschüssigem kohlensauren Natron zusammen, erhitzt die Masse etwas, um die Reaction zu vervollständigen, und wässert sodann das Product mit kaltem Wasser, um den Salmiak zu entfernen. Das Benzamid bleibt auf dem Filter zurück und kann durch Auflösen in Alkohol oder siedendem Wasser schön krystallisirt erhalten werden.

Löst man Benzoeäther in Ammoniak, das mit etwas Weingeist versetzt worden ist, auf, so scheidet sich nach einigen Monaten Benzamid in Krystallen aus (Deville). Diese Umwandelung geht noch schneller vor sich, wenn man wässriges Ammoniak bis über 100° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt (Dumas, Malaguti, Leblanc).

Die Hippursäure (§ 1536) bildet bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd gleichfalls Benzamid (Fehling).

Das Benzamid setzt sich beim plötzlichen Erkalten seiner Lösung in siedendem Wasser in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen ab. Bei langsamem Erkalten erstarrt es zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei vom Ansehen des Caffeïns; nach einiger Zeit bilden sich in der krystallinischen Masse einige Höhlungen, in denen grosse Krystalle sich bilden; nach und nach erleiden alle Nadeln dieselbe Umwandelung. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Beobachtete Combination $\infty P. \infty \breve{P} \infty. \bar{P} \infty$; die Fläche $\infty \breve{P} \infty$ nimmt oft dergestalt über-

1) Liebig und Wöhler (1832), Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 268; H. Schwarz, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 195; Gerhardt und Chiozza, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.

band, dass die Krystalle das Ansehen von Tafeln annehmen; Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$. Sie sind perlmutterglänzend und durchscheinend. Sie schmelzen bei 115° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blättrigen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur destillirt die Substanz unverändert über. Ihr Dampf riecht nach bittern Mandeln; sie ist leicht entzündlich und brennt mit russender Flamme.

Kaltes Wasser löst Benzamid fast nicht auf; siedendes Wasser löst es ziemlich leicht; ist das Wasser ammoniakhaltig, so findet die Auflösung noch leichter statt. Die wässrige Lösung lässt sich bis zum Sieden erhitzen, ohne dass Zersetzung stattfindet. Alkohol löst das Benzamid leicht auf; siedender Aether löst es ebenfalls und scheidet es in vollkommen deutlichen Krystallen ab.

In der Kälte entwickelt Aetzkali aus dem Benzamid kein Ammoniak; in der Siedehitze findet aber Zersetzung statt und man erhält unter Ammoniakentwickelung benzoësaures Kali. Die nämliche Zersetzung erleidet das Benzamid beim Behandeln in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure. Erhitzt man eine mit einem Eisensalze versetzte Lösung von Benzamid bis zum Sieden, so trübt sie sich und scheidet basisch benzoësaures Eisenoxyd ab.

Concentrirte Salzsäure löst das Benzamid unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung (§ 1553) auf.

Erhitzt man gleiche Atome von Benzamid und wasserfreier Benzoësäure, so erhält man Benzoësäurehydrat und Phenylcyanür (Benzonitril, § 206):

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid.}} + \underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}} = \underbrace{2\,C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure-hydrat.}} + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenyl-cyanür.}}$$

Eine ähnliche Umwandelung findet beim Erhitzen des Benzamids mit Benzoylchlorür statt:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid.}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoyl-chlorür.}} = HCl + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenyl-cyanür.}}$$

Da die Zusammensetzung des Benzamids sich von der des Phenylcyanürs nur durch die Elemente des Wassers (2 HO) unterscheidet, so ist leicht einzusehen, auf welche Weise dieses Cyanür sich bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure oder Aetzbaryt

auf Benzamid bildet. Eine gewisse Menge von Cyanphenyl bildet sich auch, wenn man Benzamiddämpfe durch ein rothglühendes Rohr leitet. Schmilzt man endlich Benzamid mit Kalium zusammen, so bildet sich gleichfalls Phenylcyanür und Cyankalium.

Bleisuperoxyd lässt die wässrige Lösung von Benzamid unverändert; setzt man aber vorher zu der Flüssigkeit etwas Schwefelsäure und Salpetersäure, so oxydirt sich die Substanz allmälig; die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, bei Zutritt der Luft mit etwas Ammoniak versetzt, scheidet sie eine Humussubstanz ab.

Das Benzamid löst Quecksilberoxyd (§ 1555) auf; es löst nur sehr wenig Kupferoxyd und Silberoxyd.

Es verbindet sich mit Brom.

§ 1553. Das salzsaure Benzamid [1]) enthält $C_{14}H_7NO_2$, HCl. Das Benzamid löst sich in der Wärme in concentrirter Salzsäure in reichlicher Menge auf. Aus der Lösung setzen sich beim Erkalten lange Prismen ab. Diese Verbindung ist äusserst unvollständig, die Krystalle stossen, so wie sie aus der Mutterlauge herausgenommen worden sind, saure Dämpfe aus, werden an der Luft undurchsichtig und verlieren nach einigen Tagen alle Säure.

§ 1554. Das Brombenzamid [2]) enthält $C_{14}H_7NO_2$, Br. Das Benzamid löst sich in Brom auf, ohne Bromwasserstoffsäure zu entwickeln; lässt man die Lösung in einem verschlossenen Gefässe während des Winters einige Tage lang stehen, so setzen sich daraus Krystalle von Brombenzamid ab. Ammoniak zersetzt diese Krystalle sogleich und macht Benzamid frei; Wasser bewirkt die nämliche Zersetzung, aber nur weit langsamer [3]).

§ 1555. Benzoyl-, Quecksilber- und Wasserstoffazotür [4]), Quecksilberoxyd-Benzamid, $C_{14}H_6HgNO_2 = NHHg.(C_{14}H_5O_2)$. Eine wässrige Lösung von Benzamid löst Quecksilberoxyd auf. Nach und nach erstarrt die Flüssigkeit zu einem durch überschüssiges Oxyd gefärbten, aus feinen Krystallen bestehenden

1) Dessaignes (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIV. p. 146.

2) Dessaignes (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIV. p. 146; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 231; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 432; Pharm. Centralbl. 1852 p. 141; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 527.

3) Laurent (1844), Revue scientif. XVI. p. 392.

4) Cahours (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 254; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 65.

Brei. Man setzt Alkohol hinzu bis zur vollständigen Lösung der Krystalle und filtrirt. Beim Erkalten bilden sich blendend weisse, schuppenförmige Krystalle.

Benzoylchlorür und Quecksilberoxyd-Benzamid wirken sehr lebhaft auf einander ein und bilden Quecksilberchlorid, Benzoësäure und Phenylcyanür (Benzonitril); diese Umwandelung geht selbst vor sich, wenn man mit Eis abkühlt:

$$\underbrace{C_{14}H_6HgNO_2}_{\text{Quecksilberoxyd-Benzamid.}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorür.}} = HgCl + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Phenylcyanür.}}$$

§ 1555 a. Benzoyl-, Octyl- und Wasserstoffazotür[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Octylamin (Caprylamin, vergl. Bd. II., S. 865). Beide Körper erhitzen sich beim Zusammenbringen und bilden ein zähes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt; dabei bilden sich ziemlich harte Prismen (Cahours).

§ 1556. Benzoyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür[2]), Benzanilid oder Phenyl-Benzamid, $C_{26}H_{11}NO_2 = N(C_{14}H_5O_2)(C_{12}H_5)H$. Man erhält diese Verbindung durch directe Einwirkung der wasserfreien Benzoësäure auf Anilin (Phenyl- und Wasserstoffazotür, § 1411):

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorür.}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} = HCl + \underbrace{C_{26}H_{11}NO_2}_{\text{Benzanilid.}}.$$

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}} + 2\,C_{12}H_7N = 2\,HO + \underbrace{2\,C_{26}H_{11}NO_2}_{\text{Benzanilid.}}.$$

Mischt man Benzoylchlorür mit Anilin, so findet lebhafte Reaction statt und die Masse erstarrt beim Erkalten. Man wäscht das Product mit siedendem Wasser, um das salzsaure Anilin aufzulösen, und krystallisirt den in Wasser unlöslichen Theil aus siedendem Alkohol um.

Die Darstellung des Benzanilids vermittelst wasserfreier Benzoësäure ist auch leicht auszuführen. Man beobachtet bei dieser Reaction deutlich Austreten von Wasser. Man erhitzt die wasserfreie

1) Dessaignes (1852), a. a. O.

2) Gerhardt (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 327.

Säure mit einem geringen Ueberschusse von Anilin, wäscht das Product mit schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser und krystallisirt das Benzanilid aus siedendem Alkohol um.

Das Benzanilid bildet glänzende, in Wasser unlösliche Blättchen. Beim Erhitzen mit schmelzendem Kali bildet sich unter Entwickelung von Anilin benzoësaures Kali.

Benzoylchlorür greift das Benzanilid in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung des folgenden Amides an.

Benzoyl-, Phenyl- und Benzoylazotür [1]), Dibenzanilid, Dibenzoyl-Phenylamid, Phenyl-Dibenzamid, $C_{40}H_{15}NO_4 = N(C_{14}H_5O_2)_2(C_{12}H_5)$. Erhitzt man Benzanilid mit Benzoylchlorür, so entwickelt sich viel Salzsäure und die anfangs flüssige Masse erstarrt beim Erkalten. Man digerirt sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, um das überschüssige Benzoylchlorür zu entfernen, und krystallisirt sie sodann aus siedendem Alkohol um. Beim Erkalten erhält man feine, glänzende Nadeln, die sich in gewöhnlichem Alkohol in der Kälte wenig lösen.

§ 1557. Benzoyl-, Nitrocumenyl- und Wasserstoffazotür [2]), Benzonitrocumid, $C_{32}H_{16}N_2O_6 = N(C_{14}H_5O_2)(C_{18}H_{10}NO_4)H$. In der Wärme greift das Benzoylchlorür das Nitrocumidin (§ 1844) lebhaft an; das mit angesäuertem Wasser, sodann mit alkalischer Flüssigkeit und zuletzt mit reinem Wasser gewaschene Product löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in Gestalt blendend weisser Nadeln aus.

§ 1558. Benzoyl-, Methyl-Nitrophenyl- und Wasserstoffazotür [3]), Benzonitranisid, Nitrobenzanisidid, $C_{28}H_{12}N_2O_8 = N(C_{14}H_5O_2)(C_{14}H_6[NO_4]O_2)H$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Methyl-Nitrophenidin (Nitranisidin, § 1388, Bd. III., S. 64). Beim Erhitzen beider Substanzen findet lebhafte Einwirkung statt und es bildet sich ein

1) Gerhardt und Chiozza (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 90; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 296; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 144, Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 465.

2) Cahours (1848), Compt. rend. XXVI. p. 317; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 665.

3) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 450; Journ. für prakt. Chem. XLIX. p. 271; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV. p. 305; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 405.

festes Product, das man nach einander mit Salzsäure, alkalischem Wasser und reinem Wasser wäscht und sodann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Benzonitranisid bildet kleine, blonde Nadeln, die vollständig unlöslich sind in kaltem und warmem Wasser, sich kaum in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, leicht in siedendem Alkohol lösen. Aether löst es selbst in der Siedehitze nur in kleiner Menge und scheidet es beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab. Es schmilzt bei gelinder Wärme; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme unter rothbrauner Färbung auf.

Nitroderivate der Benzoylazotüre.

§ 1559. Nitrobenzoyl- und Wasserstoffazotüre [1]), Nitrobenzamid, $C_{14}H_6(NO_4)NO_2 = N(C_{14}H_4[NO_4]O_2)H_2$. Diese Verbindung bildet sich in kleiner Menge, wenn man nitrobenzoësaures Ammoniak einige Zeit lang schmilzt; dieses Verfahren ist aber nicht bequem, und es ist nach Chancel bei Weitem vorzuziehen, Ammoniak auf nitrobenzoësaures Aethyloxyd einwirken zu lassen. Man löst diesen Aether in einer ziemlich grossen Menge Alkohol und setzt zu der Lösung flüssiges Ammoniak in einer zur Fällung des Aethers unzureichenden Menge; das Gemisch wird in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Die Umwandelung des Nitrobenzoëäthers in Nitrobenzamid ist beendigt, sobald eine kleine Menge der Flüssigkeit durch Zusatz von viel Wasser nicht mehr getrübt wird. Bei Anwendung gelinder Wärme findet die Umwandelung noch schneller statt. Nach beendigter Einwirkung dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade ab; beim Erkalten erstarrt das Nitrobenzamid zu einer Krystallmasse, die man ein- oder zweimal aus einem Gemenge von Alkohol und Aether umkrystallisirt.

Das Nitrobenzamid löst sich nur in kleiner Menge im kalten Wasser auf; in warmem Wasser ist es in grösserer Menge löslich.

1) Field (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 45; Journ. für prakt. Chem. XLIV. p. 136; Pharm. Centralbl. 1848 p. 151; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 589; Chancel, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 180; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 140; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 274; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 327.

Aether, Alkohol und Holzgeist lösen es mit Leichtigkeit; beim freiwilligen Verdunsten aus diesen Flüssigkeiten erhält man es in langen Nadeln; beim langsamen Abdampfen erhält man deutliche und sehr voluminöse Krystalle. Diese Krystalle sind gypsähnliche Tafeln, welche von einem schiefen rhombischen Prisma mit abgestumpften entsprechenden Kanten deriviren. Das Nitrobenzamid schmilzt über 100° zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt.

Mit concentrirter Kalilösung erhitzt, verwandelt sich das Nitrobenzamid unter Ammoniakentwickelung in nitrobenzoësaures Kali.

Ammoniumsulfhydrat verwandelt das Nitrobenzamid in Phenyl-Harnstoff (§ 237):

$$\underbrace{C_{14}H_6N_2O_6}_{\text{Nitrobenzamid.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Phenyl-Harnstoff.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

§ 1560. Nitrobenzoyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür[1]) oder Nitrobenzanilid. Diese Verbindung bildet sich wahrscheinlich bei der Einwirkung des Nitrobenzoylchlorürs auf Anilin; es findet beträchtliche Erhitzung statt, wobei sich unter Salzsäureentwickelung eine feste Substanz bildet, welche aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Geschwefelte Derivate der Benzoylazotüre.

§ 1561. Sulfobenzoyl- und Wasserstoffazotüre[2]), geschwefeltes Benzamid, $C_{14}H_7NS_2 = N(C_{14}H_5S_2)H_2$. Diese Verbindung ist zu betrachten als Benzamid, in welchem aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden ist.

Löst man Phenylcyanür (Benzonitril, § 206) in Alkohol, der etwas Ammoniak enthält und leitet durch die Lösung einen Strom Schwefelwasserstoffgas, so färbt sich dieselbe bräunlichgelb. Wenn man nach einigen Stunden die Flüssigkeit durch Sieden concentrirt, und wenn sie bis auf $^1/_4$ Volumen eingeengt ist, Wasser hinzusetzt, so scheiden sich zuerst schwefelgelbe Flocken ab. Dieses Product

---

1) Bertagnini (1851), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIX. p. 269; Pharm. Centralbl. 1852 p. 65; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 521.

2) Cahours (1848), Compt. rend. XXVII. p. 239; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 354; Pharm. Centralbl. 1848 p. 780; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 595.

löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich bei sehr langsamem Erkalten in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln aus.

Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd wird das geschwefelte Benzamid unter Bildung von Wasser und Schwefelquecksilber und Regeneration von Phenylcyanür zersetzt.

Benzoylcyanür.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_2$, Cy.

§ 1562. Man erhält diese Verbindung[1]) durch Destillation von Benzoylchlorür mit Quecksilbercyanid; es geht ein goldgelbes Oel über, welches durch Rectification farblos wird und nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche zur Entfernung von allem Quecksilbersalz so lange mit heissem Wasser gewaschen wird, bis Schwefelwasserstoff das Waschwasser nicht mehr schwärzt. Zuletzt wird es zwischen Fliesspapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Benzoylcyanür krystallisirt beim langsamen Erkalten in zollgrossen Tafeln, die bei 21° schmelzen und nach dem Erkalten oft erst beim Schütteln wieder fest werden. Es siedet zwischen 206 und 208°, riecht stechend und zu Thränen reizend, ist leicht entzündlich, verbrennt mit weisser, stark russender Flamme und giebt mit trocknem Ammoniakgas Cyanammonium und Benzamid.

Andere Benzoylverbindungen.

§ 1563. Das *essigsaure Benzoyl* (§ 1514), das *angelicasaure Benzoyl* (§ 915 a), das *valeriansaure Benzoyl* (§ 1063), das *pelargonsaure Benzoyl* (§ 1175), das *salicylsaure Benzoyl* (§ 1603) etc. sind wasserfreie Säuren oder Oxyde, welche zwei verschiedene Radicale enthalten. Das essigsaure Benzoyl z. B. ist Acetyl- und Benzoyloxyd:

Essigsaures Benzoyl oder wasserfreie Benzoë-Essigsäure $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2.O \\ C_{14}H_5O_2.O \end{matrix}\right\}$.

---

1) Liebig und Wöhler (1832), Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 267; Poggend. Ann. XXVI. p. 342; Kolbe, Ann. der Chemie und Pharm. XC. p. 62.

β) Stilbin-Untergruppe.

Benzoïn.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{12}O_4 = C_{28}H_{11}O_4, H$.

§ 1564. Diese Substanz [1]) findet sich zuweilen zufällig in dem rohen Bittermandelöl und bleibt bei der Rectification dieses Oeles über Kalk und Eisenchlorür in der Retorte zurück. Man entzieht dem Rückstande den Kalk und das Eisen vermittelst Salzsäure und löst das Zurückbleibende in Alkohol.

Zinin hat eine Methode angegeben, Benzoïn nach Belieben darzustellen: Man mischt rohes, blausäurehaltiges Bittermandelöl mit einem gleichen Volumen weingeistiger und gesättigter Kalilösung; die Flüssigkeit erstarrt oft schon nach einigen Minuten zu einer Krystallmasse. Man presst das Product aus und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol; seine Menge ist ziemlich der des angewendeten Bittermandelöles gleich.

Reines Benzoylhydrür verwandelt sich fast eben so schnell in Benzoïn, wenn man es mit einer schwachen Lösung von Cyankalium in Alkohol behandelt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Bittermandelöl nicht immer die gleiche Menge Benzoïn giebt: der Erfolg der Operation ist gänzlich von dem Alter des Oeles und der darin enthaltenen Blausäuremenge abhängig. Bevor man grössere Mengen von Substanz anwendet, muss man sich stets durch vorläufige Versuche von der Qualität des Oeles überzeugen. Wenn das Gemisch des Alkalis mit dem Oel schnell krystallinisch erstarrt und der flüssig bleibende Theil nur schwach gefärbt ist, so ist dies ein Beweis für gute Qualität des Oeles; bleibt dagegen das Gemisch lange Zeit flüssig und bräunt es sich stark, so erhält man nur sehr wenig Benzoïn und das Product ist mit Cyanbenzoylhydrür (§ 1503) verunreinigt. Im letzteren Falle schlägt Zinin vor, das Oel in reinen Benzoylwasserstoff überzuführen und ihn sodann mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium oder von Kali, zu der man einige Tropfen Cyanwasserstoffsäure gesetzt hat, zu behandeln.

---

1) Stange (1823), Buchn. Repert. XIV. p. 329; Robiquet und Boutron-Charlard, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 352; Liebig und Wöhler, Ann. der Chem. u. Pharm. III. p. 276; Zinin, ibid. XXXIII. p. 186.

Das Benzoïn wird vollkommen weiss erhalten, wenn man es in siedendem Wasser löst und den Niederschlag, der sich beim Erkalten der wässrigen Lösung absetzt, aus Alkohol umkrystallisirt.

Es ist nicht leicht, sich über die Art und Weise der Wirkung der Cyanwasserstoffsäure und des Cyankaliums auf das Benzoylhydrür Rechenschaft zu geben, da das Benzoïn dem Benzoylhydrür gleich zusammengesetzt ist und nur ein doppelt so hohes Atomgewicht hat.

Das Benzoïn bildet durchscheinende, stark glänzende, prismatische Krystalle, ist geruch- und geschmacklos und schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten von Neuem zu einer strahligen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur siedet und destillirt sie.

Es ist unlöslich in kaltem Wasser; in der Siedehitze löst es sich in Wasser in kleiner Menge und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Krystallnadeln ab.

Leitet man seinen Dampf durch ein rothglühendes Glasrohr, so verwandelt es sich von Neuem in Benzoylhydrür.

Es löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe auf; in der Wärme schwärzt sich das Gemenge.

In der Wärme mit Chlor behandelt, verwandelt es sich in Benzil und in Salzsäure:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn.}} + Cl_2 = \underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}} + 2\,HCl.$$

Salpetersäure bewirkt in der Wärme dieselbe Umwandelung. Brom greift es lebhaft an unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

In weingeistigem Kali löst es sich mit violetter Farbe auf und verwandelt sich in der Siedehitze unter Wasserstoffentwickelung in benzilsaures Kali:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn.}} + KO,\ HO = \underbrace{C_{28}H_{11}KO_6}_{\text{Benzilsaures Kali.}} + H_2.$$

Beim Schmelzen mit Kali verwandelt es sich unter Wasserstoffentwickelung in benzoësaures Kali:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn.}} + 2\,(KO,\ HO) = 2\,\underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + 2\,H_2.$$

Mit Ammoniak digerirt, bildet es verschiedene stickstoffhaltige Producte (§ 1565).

Phosphorsuperchlorid greift das Benzoïn lebhaft an; es bilden sich Phosphoroxychlorür und andere Producte, die nur schwierig gereinigt werden können (Cahours).

Cyanwasserstoffsäure scheint ohne Einwirkung auf das Benzoïn zu sein.

Ammoniakderivate des Benzoïns.

§ 1565. Laurent beschrieb zwei Producte, welche die Elemente des Benzoïns, plus Ammoniak, minus Wasser enthalten:

$$\underbrace{C_{84}H_{36}N_4}_{\text{Benzoïnamid.}} = 3\,\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn.}} + 4\,NH_3 - 12\,HO,$$

$$\underbrace{C_{56}H_{24}N_2O_2}_{\text{Benzoïnam.}} = 2\,\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn.}} + 2\,NH_3 - 6\,HO.$$

α) Benzoïnamid [1]), Stilbenazotür, $C_{84}H_{36}N_4 = 2\,C_{42}H_{18}N_2$. Diese Verbindung ist isomer oder polymer mit dem Hydrobenzamid (§ 1483). Man erhält sie, wenn man Benzoïn mit wässrigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe hinstellt; nach Verlauf von zwei Monaten findet sich darin ein weisses, in Alkohol und siedendem Aether fast unlösliches Pulver (das Benzoïn ist in diesen Flüssigkeiten ziemlich leicht löslich); nachdem das Ammoniak entfernt worden ist, kocht man den Rückstand mit Alkohol, um das nicht umgewandelte Benzoïn zu entfernen, und behandelt ihn sodann mit einer grossen Menge siedendem Aether, aus welchem sich das Benzoïnamid beim Erkalten abscheidet.

Das Benzoïnamid ist weiss, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Unter dem Mikroskop erscheint es in äusserst feinen, seideglänzenden Nadeln.

Nach dem Schmelzen erstarrt es beim Erkalten zu einer fasrigen Masse. Es destillirt unverändert über.

Bei der Analyse gab es:

	Versuch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	83,45	84,56
Wasserstoff	5,55	6,04
Stickstoff	8,94	9,40
	97,94	100,00.

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 189; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 353.

β) Benzoïnam [1]), $C_{56}H_{24}N_2O_2$. Lässt man in einem verschlossenen Gefässe ein Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Benzoïn monatelang stehen, so bilden sich zuweilen ausser dem Benzoïnamid mehrere Producte, die nur schwierig von einander getrennt werden können. Das eine dieser Producte, das von Laurent isolirt worden ist, besitzt folgende Eigenschaften: Es fällt in weissen, mikroskopischen, geruchlosen, in Wasser löslichen Nadeln, die sich in Aether und Steinöl nur in sehr kleiner Menge lösen. Beim Erkalten erfüllen sich diese Flüssigkeiten dergestalt mit Nadeln, dass man glauben könnte, das Benzoïnam sei ziemlich löslich. Es ist schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten zum Theil in Nadeln.

Die Analyse des Benzoïnams ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	82,9	82,9	83,15
Wasserstoff	5,8	6,0	5,90
Stickstoff	7,4	7,4	6,90
Sauerstoff	3,9	3,7	4,05
	100,0	100,0	100,00.

Kali scheint auf das Benzoïnam ohne Einwirkung zu sein.

Salzsäure löst es bei Gegenwart von siedendem Alkohol leicht auf; verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt etwas Benzoïnam nieder; durch Ammoniak wird auch der Rest gefällt. Die sehr concentrirte weingeistige und saure Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme unter röthlicher Färbung auf. Wasser fällt aus dieser Lösung orangegelbe Flocken.

Benzil.

Syn.: Stilbese-suboxyd.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_4$.

§ 1566. Das Benzil [2]) bildet sich durch Austreten von Wasserstoff aus dem Benzoïn durch Einwirkung des Chlors oder der Salpetersäure:

1) Laurent (1835), Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 37.

2) Laurent (1835), Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 402; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 333; Zinin, ibid. XXXIV. p. 190; Gregory, Compt rend. des trav. de Chim. 1845 p. 308; Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 372.

$$C_{28}H_{12}O_4 + Cl_2 = 2\,HCl + C_{28}H_{10}O_4,$$
$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn.}} + O_2 = 2\,HO + \underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}}.$$

Laurent stellte das Benzil dar, indem er Chlorgas über geschmolzenes Benzoïn leitete, so lange als sich noch salzsaures Gas entwickelt.

Noch leichter erhält man das Benzil nach Zinin, wenn man Benzoïn vorsichtig mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Salpetersäure erhitzt: die Substanz schmilzt und die Einwirkung ist als beendigt zu betrachten, sobald ein helles Oel oben aufschwimmt und die Entwickelung der rothen Dämpfe aufgehört hat. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Aether oder aus Alkohol.

Gregory erhielt einmal Benzil, anstatt Benzoïn, als er Blausäure zu rohem Bittermandelöl setzte, eine alkoholische Kalilösung hinzufügte und das Ganze gelinde, aber nicht bis zum Sieden erhitzte.

Das Benzil bildet schöne, sechsseitige Säulen (∞ P. O P. P; Neigung der Flächen ∞ P : ∞ P = 120°, ∞ P : P = 134° und 152°); in den Krystallen findet sich gewöhnlich in der Richtung der Axe ein sechsseitiger hohler Kanal. Es ist gelblich, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist schmelzbar und unzersetzt flüchtig; beim Erkalten erstarrt es zwischen 90 und 92° zu einer fasrigen Masse.

Siedende Salpetersäure greift es nicht an. Schwefelsäure löst es in der Wärme, Wasser fällt es aus dieser Lösung.

Wässrige und siedende Kalilösung greift es gleichfalls nicht an, lässt man aber eine weingeistige Kalilösung einwirken, so nimmt dieselbe die Farbe des Lackmus an, entfärbt sich beim Sieden und enthält alsdann benzilsaures Kali:

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}} + KO,\ HO = \underbrace{C_{28}H_{11}KO_6}_{\text{Benzilsaures Kali.}}.$$

Giesst man Ammoniak zu einer weingeistigen und siedenden Benzillösung, so erhält man Producte, die je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung verschieden sind (siehe § 1568).

Behandelt man Benzil mit Ammoniumsulfhydrat, so erhält man einen Absatz von Schwefel und ein dickes, gelbes, nach Zwiebeln riechendes Oel; dieses Product bildet sich auch in grösserer Menge

bei der Destillation von Benzil mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniumsulfhydrat.

Bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Benzil bilden sich zwei oder drei Producte, von welchen das eine (*Hydrobenzil*) $C_{28} H_{12} O_2$ enthält (nach Zinin); es ist ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der sich aus seiner Lösung in Gestalt periskopischer Linsen abscheidet. Diese Krystalle schmelzen bei 47° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unverändert überdestillirt und bei 42° zu einer Krystallmasse erstarrt. Ihr Geruch gleicht dem des Bittermandelöles; ihr Geschmack ist zugleich süss und stechend. Sie löst sich leicht in Schwefelsäure; Wasser fällt sie aus dieser Lösung. Chlor greift sie nur schwierig an. Weingeistiges Kali scheint sie in der Siedehitze nicht zu verändern.

§ 1567. Cyanwasserstoffsaures Benzil [1]), $C_{28} H_{10} O_4$, CyH. Setzt man zu einer Lösung von Benzil in siedendem Weingeist ungefähr ein gleiches Gewicht fast reiner Blausäure, so setzt das Gemenge nach und nach blendend weisse, ziemlich voluminöse und glasglänzende rhombische Tafeln ab. Diese Krystall[illegible] schmelzen in der Wärme und zersetzen sich unter Zurücklassung [illegible] Benzil. Sie werden weder durch siedendes Wasser, noch d[illegible] concentrirte siedende Salzsäure verändert. Mit wässrigem Am[illegible] oder mit Salpetersäure erhitzt, hinterlassen sie Benzil.

Setzt man zu einer weingeistigen Lösung von cyanwasserstoffsaurem Benzil eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so fällt Cyansilber nieder und die zurückbleibende Flüssigkeit giebt Krystalle von Benzil.

Eine weingeistige Lösung des cyanwasserstoffsauren Benzils giebt mit Quecksilberoxyd erhitzt, metallisches Quecksilber, und zugleich nimmt man entschieden den Geruch nach Benzoeäther wahr.

Ammoniakderivate des Benzils.

§ 1568. Laurent [2]) hat mehrere Verbindungen beschrieben, welche die Elemente des Benzils und des Ammoniaks, minus die Elemente des Wassers enthalten:

---

1) Zinin (1840), Ann. der Chem. und Pharm. XXXIII. p. 189.
2) Laurent, Revue scientif. X. p. 122; XIX. p. 440.

$$\underbrace{C_{28}H_{11}NO_2}_{\text{Imabenzil.}} = \underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}} + NH_3 - 2\,HO.$$

$$\underbrace{C_{56}H_{22}N_2O_4}_{\text{Benzilimid.}} = 2\,\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}} + 2\,NH_3 - 4\,HO.$$

$$\underbrace{C_{56}H_{18}N_2}_{\text{Benzilam.}} = 2\,\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}} + 2\,NH_3 - 8\,HO.$$

Man löst Benzil bei gelinder Wärme in absolutem Weingeist und leitet durch die noch warme Flüssigkeit einen Strom trocknes Ammoniakgas. Beim Erkalten unter fortwährendem Einleiten des Gases bildet sich ein weisser, pulverförmiger Absatz, nach 24stündigem Stehen hat sich der Absatz mit kleinen Nadeln überzogen und die Lösung enthält andere Substanzen. Diese Körper sind ein Gemenge von in Alkohol und siedendem Aether fast unlöslichem Imabenzil, in Alkohol und Aether etwas löslichem Benzilid, in Alkohol und Aether leicht löslichem Benzilam und einem darin leicht löslichen Oele.

α) Imabenzil, $C_{28}H_{11}NO_2$. Diese Verbindung bleibt auf dem Filter, wenn man das Product der vorstehenden Reaction bis zum Sieden erhitzt und das Gemenge filtrirt. Um es zu reinigen, wäscht man es mit Aether. Es erscheint sodann als ein weisses, geruchloses, in Wasser unlösliches, in siedendem Alkohol und Aether sehr wenig lösliches Pulver; aus den letztgenannten Flüssigkeiten fällt die Substanz beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskop betrachtet, aus geraden, rhombischen Prismen bestehend erscheint.

Das Imabenzil gab bei der Analyse:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	80,0	80,34	80,4
Wasserstoff	5,3	5,18	5,3
Stickstoff	7,3	6,80	6,7
Sauerstoff	7,4	7,68	7,6
	100,0	100,00	100,0.

Das Imabenzil schmilzt gegen 140° und wird beim Erkalten weich und zähe und erstarrt nur sehr langsam, ohne zu krystallisiren. Es ist aber sodann zersetzt, denn es löst sich leicht in Aether und giebt mindestens zwei Producte, von denen das eine in Aether sehr wenig löslich ist.

Bei der Destillation hinterlässt es keinen Kohlerückstand und liefert keine gasartigen Substanzen, wenigstens nicht, wenn man kleine Mengen anwendet.

In weingeistigem siedendem Kali löst es sich leicht auf: Wasser bewirkt in der Lösung einen Niederschlag von Benzilimid.

Eine weingeistige Lösung von Chlorwasserstoff wirkt auf das Imabenzil nicht ein.

Gelinde erwärmte Salpetersäure zersetzt es schnell unter Entwickelung von rothen Dämpfen; nach einigen Augenblicken schon ist das Imabenzil in ein gelbliches Oel verwandelt, welches beim Erkalten krystallisirt; diese Substanz ist unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in concentrisch gruppirten kleinen Nadeln. Gewöhnliche Schwefelsäure löst das Imabenzil in gelinder Wärme leicht auf; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich Benzilam ab.

β) Benzilimid, $C_{56}H_{22}N_2O_4 = 2\,C_{28}H_{11}NO_2$. Es ist mit dem Imabenzil isomer oder polymer. Um es darzustellen, behandelt man Benzil mit Ammoniak oder kocht Imabenzil mit weingeistigem Kali.

Es erscheint in weissen, seideglänzenden, äusserst feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop betrachtet, büschelförmig oder zu strahligen Kugeln vereinigt sind. Es ist mässig löslich in Alkohol und in Aether.

Es gab bei der Analyse:

	Versuch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	80,0	80,4
Wasserstoff	5,6	5,3
Stickstoff	7,0	6,7
Sauerstoff	7,4	7,6
	100,0	100,0.

Das Benzilimid schmilzt gegen 130° zu einer Substanz, welche gummiartig wird und bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erstarrt, ohne zu krystallisiren. Sie destillirt anscheinend unzersetzt über; aber das Product der Destillation ist leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus beim Abdampfen.

Weingeistiges Kali ist auf das Benzilimid ohne Einwirkung.

Durch Salzsäure wird es nicht zersetzt. Salpetersäure greift es leicht bei gelinder Wärme an; es bildet sich ein gelbliches Oel, das

beim Erkalten krystallisirt; dieses Oel ist unlöslich in Ammoniak, löst sich aber in Aether und krystallisirt daraus in Nadeln. Schwefelsäure löst das Benzilimid leicht in der Wärme auf; verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, so bildet sich ein Niederschlag von Benzilam.

γ) Benzilam, $C_{56}H_{18}N_2$. Diese Verbindung lässt sich durch Behandeln von Benzil mit Ammoniak oder durch Auflösen von Imabenzil oder Benzilimid in Schwefelsäure erhalten. Sie erscheint in schönen, farblosen Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören. Beobachtete Combination $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$ mit ∞P untergeordnet. Neigung der Flächen $\infty \breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 90^0$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 115^0$; $\bar{P} \infty : \bar{P} = 106^0$.

Bei der Analyse gab das Benzilam:

	Versuch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	87,63	87,94
Wasserstoff	5,00	4,73
Stickstoff	7,00	7,33
	99,63	100,00.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt gegen 105° und, wenn es unvollständig geschmolzen wurde, krystallisirt es beim Erkalten in Nadeln, nach dem vollständigen Schmelzen kann es dagegen bei ziemlich niedriger Temperatur flüssig bleiben; wird es sodann wieder erwärmt, so wird es undurchsichtig und krystallinisch.

Es destillirt unverändert. Weingeistige und siedende Kalilösung ist ohne Einwirkung. Schwefelsäure löst es leicht auf. Salpetersäure verwandelt es in ein Oel, welches beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

δ) Eine vierte Verbindung ist von Zinin [1]) dargestellt worden, indem er eine weingeistige und warme Lösung von Benzil mit flüssigem Ammoniak behandelte.

Diese Verbindung war löslich in Alkohol und krystallisirte in dünnen, abgeplatteten, schillernden Nadeln, löste sich leicht und unverändert in weingeistigem Kali, in Ammoniak und Salzsäure. Zinin drückt die Zusammensetzung durch die nicht wahrscheinliche Formel $C_{42}H_{15}N_4O_2$ aus.

---

1) Zinin, Ann. der Chemie u. Pharm. XXXIV. p. 190.

Bei der Analyse erhielt er:

	Versuch.		Theorie.
Kohlenstoff	84,12	84,2	84,84
Wasserstoff	5,12	5,2	5,05
Stickstoff	4,83	4,4	4,71
Sauerstoff	5,93	6,2	5,40
	100,00	100,0	100,00.

Nach Zinin bildet sich zugleich mit der vorstehenden Verbindung Benzoeäther, so wie eine andere in Nadeln krystallisirende Substanz.

Benzilsäure.

Syn.: Stilbinsäure.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{12} O_6 = C_{28} H_{11} O_5, HO$.

§ 1569. Diese Säure [1]) bildet sich bei der Einwirkung der Alkalien auf das Benzil. Man löst Benzil in weingeistiger und siedender Kalilösung; es tritt eine violette Färbung ein, welche durch fortgesetztes Sieden verschwindet. Man hört auf, Benzil hinzuzusetzen, sobald die Flüssigkeit entschieden alkalisch reagirt und sich mit Wasser ohne Trübung mischt. Man dampft sodann zur Trockne, reibt die Masse fein und bringt sie in eine Kohlensäureatmosphäre, bis alles Kali in kohlensaures übergegangen ist und die weingeistige Lösung des Productes nicht mehr alkalisch reagirt. Endlich löst man das Gemenge in Alkohol, entfernt das kohlensaure Salz vermittelst eines Filters, entfärbt mit Thierkohle und dampft das Salz zur Trockne ab. Die wässrige Lösung des letzteren wird in der Wärme mit Salzsäure übersättigt; beim Erkalten scheiden sich glänzende Nadeln von Benzilsäure ab.

Diese Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ist geruch- und geschmacklos, verliert bei 100° nichts an Gewicht und schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei höherer Temperatur wird sie roth gefärbt und entwickelt endlich violette Dämpfe, die sich zu einer öligen, scharfen, röthlichen Flüssigkeit verdichten, welche unlöslich ist in Wasser, löslich in Alkohol und unverändert destillirt werden kann; zugleich bleibt eine glänzende Kohle zurück.

---

1) Liebig (1839), Lehrb. der organ. Chem. p. 270; Zinin, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 329.

Die Benzilsäure färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, schön carmoisinroth; diese Färbung bleibt mehrere Stunden lang, verschwindet auf Zusatz von Wasser und kommt beim Abdampfen der Flüssigkeit wieder zum Vorschein.

Salpetersäure löst in der Wärme die Benzilsäure auf; Wasser fällt sie aus dieser Lösung unverändert. Phosphorsuperchlorid verwandelt die Benzilsäure in Benzoylchlorür.

Metallderivate der Benzilsäure.

§ 1570. Die benzilsauren Salze lassen sich durch die allgemeine Formel

$$C_{28} H_{11} M O_6 = C_{28} H_{11} O_5, M O$$

ausdrücken. Sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure violett; dadurch unterscheiden sich die benzilsauren Salze von den benzoësauren, welche diese Färbung nicht zeigen.

Benzilsaures Kali, $C_{28} H_{11} K O_6$. Die Krystalle dieses Salzes sind wasserfrei, farblos, durchscheinend, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung dieses Salzes erstarrt beim Abdampfen zu einem aus dünnen Tafeln bestehenden Brei. Bis über 200° erhitzt, schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit und entwickeln bei noch höherer Temperatur einen weissen Dampf, der sich zu einer öligen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit verdichtet, während zu gleicher Zeit Kohle und kohlensaures Kali zurückbleibt.

Das benzilsaure Bleioxyd, $C_{28} H_{11} Pb O_6$, aus Benzilsäure und neutralem essigsaurem Bleioxyd dargestellt, ist ein weisses, in siedendem Wasser wenig lösliches Pulver. Es verändert sich bei 100° nicht, schmilzt bei höherer Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit, wobei sich rothe Dämpfe entwickeln.

Das benzilsaure Silberoxyd, $C_{28} H_{11} Ag O_6$ bildet sich durch Mischen von benzilsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd; der Niederschlag ist ein weisses, in siedendem Wasser wenig lösliches Pulver. Ueber 100° nimmt es eine blaue Färbung an, ohne an Gewicht zu verlieren; bei stärkerem Erhitzen entwickelt es violette Dämpfe.

Benzilchlorür.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{11} O_4$, Cl.

§ 1571. Das Benzilchlorür [1]) bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzilsäure; es findet lebhafte Einwirkung statt und ausser dem Benzilchlorür entsteht noch Salzsäure und Phosphoroxychlorür:

$$\underbrace{C_{28} H_{12} O_6}_{\text{Benzilsäure.}} + P Cl_5 = H Cl + P Cl_3 O_2 + \underbrace{C_{28} H_{11} O_4 Cl.}_{\text{Benzilchlorür.}}$$

Man erhält das Benzilchlorür im reinen Zustande durch Rectification des flüssigen Productes, wobei man nur die über 250° übergehenden Antheile auffängt.

Das Benzilchlorür ist ein farbloses Oel von starkem Geruch, schwerer als Wasser und gegen 270° siedend. An der Luft verändert es sich schnell unter Bildung von Salzsäure und Benzilsäure. Concentrirte Kalilösung greift es in der Wärme an unter Bildung von benzilsaurem Kali.

Ammoniak und Anilin bildet mit demselben krystallinische Producte.

IV. *Salicyl- oder Phenyl-Kohlensäuregruppe.*

§ 1572. Die Salicylverbindungen repräsentiren die Typen Metall, Oxyd, Chlorür und Ammoniak, in welchen H durch das Radikal *Salicyl* $C_{14} H_5 O_4$ oder durch gechlorte, gebromte, oder Nitro-Derivate des Salicyls ersetzt worden ist; sie enthalten O_2 mehr als die entsprechenden Verbindungen der Benzoylgruppe.

Die Hauptglieder der Salicylgruppe sind:

Salicyl	$C_{28} H_{10} O_8$	$= \left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ C_{14} H_5 O_4 \end{matrix}\right\}$,
Salicylhydrür	$C_{14} H_6 O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Saligenin	$C_{14} H_8 O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$,

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 350; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 136; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 46; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 536.

Wasserfreie Salicylsäure $C_{28}H_{10}O_{10} = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4.O \\ C_{14}H_5O_4.O \end{matrix}\right\}$,

Salicylsäure $C_{14}H_6O_6 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Salicylchlorür $C_{14}H_5OCl_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,

Salicyl- und Wasserstoffazotür $C_{14}H_7NO_4 = N\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Das Radikal Salicyl enthält die Elemente des Radikales Phenyl und die der Kohlensäure ($C_{14}H_5O_4 = C_2O_4 + C_{12}H_5$); daher kommt es nicht selten vor, dass die Salicylverbindungen unter dem Einflusse gewisser energisch wirkender Agentien in Phenylverbindungen übergehen (§ 1336). Destillirt man z. B. Salicylsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt, so spaltet sich dieselbe in Phenylsäure und in Kohlensäure; unter den nämlichen Umständen verwandelt sich salicylsaures Methyloxyd in phenylsaures Methyloxyd, salicylsaures Aethyloxyd in phenylsaures Aethyloxyd etc. Die gechlorten, gebromten und Nitro-Derivate der Salicylsäure bilden bei ihrer Umwandelung gern gechlorte, gebromte und Nitro-Derivate der Phenylsäure. Umgekehrt lassen sich auch gewisse Phenylverbindungen in Salicylverbindungen überführen, so verwandelt sich z. B. die Phenyl-Carbaminsäure (§ 125) durch salpetrige Säure in Salicylsäure. Alle diese Reactionen berechtigen zu der Annahme, die Salicylverbindungen seien Phenyl-Kohlensäureverbindungen, demnach wäre die Salicylsäure kohlensaures Phenyl- und Wasserstoffoxyd, d. h. Phenyl-Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_2O_4}_{\text{Phenyl-Kohlensäure.}}.$$

Unter dem Einflusse oxydirender und zugleich chlorend wirkender Agentien werden die Salicylverbindungen in Perchlorchinon (Chloranil § 1461) übergeführt; diese Reaction verknüpft die Salicylverbindungen mit den Verbindungen der Chinongruppe.

Die Salicylgruppe schliesst sich auch direct an die Benzoylgruppe an; erhitzt man benzoësaures Kupferoxyd bis auf etwa 220°, so erhält man neben anderen Producten salicylsaures Kupferoxyd; destillirt man Salicylsäure mit Phosphorsuperchlorid, so erhält man Chlorbenzoylchlorür.

Endlich stellen mehrere Reactionen ein Band zwischen den Salicylverbindungen und den Indigoverbindungen her (§ 1758): das Indigblau wird durch Aetzkali in Salicylsäure und durch verdünnte Salpetersäure in Nitrosalicylsäure verwandelt.

Salicyl.

Syn.: Salicyl-Salicylür.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{10} O_8 = C_{14} H_5 O_4, C_{14} H_5 O_4$.

§ 1573. Das Salicyl ist noch nicht erhalten worden. Wahrscheinlich wird man es bei der Einwirkung von Salicylhydrür auf Salicylchlorür (§ 1629) erhalten.

§ 1573 a. Benzoyl-Salicylür [1]), Parasalicyl, Spirin, $C_{28} H_{10} O_6 = C_{14} H_5 O_4, C_{14} H_5 O_2$. Erhitzt man Kupfersalicylür bis auf 220°, so bräunt es sich unter Entwickelung eines gelben Oeles, aus welchem sich nach und nach Krystalle von Benzoyl-Salicylür absetzen; zugleich entweicht etwas Kohlensäure und als Rückstand bleibt salicylsaures Kupferoxydul. Das gelbe Oel besteht aus Salicylhydrür, welches Benzoylsalicylür aufgelöst enthält; man schüttelt es mit etwas Kali, um das Salicylhydrür zu entfernen; das Benzoyl-Salicylür bleibt sodann in weissen Flocken zurück.

Das Benzoyl-Salicylür bildet sich auch [2]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Salicylhydrür:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoylchlorür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylhydrür.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorwasserstoff.}} + \underbrace{\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ C_{14} H_5 O_2 \end{matrix}}_{\text{Benzoylsalicylür.}}.$$

Das Benzoylsalicylür ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in vierseitigen Prismen.

Es schmilzt bei 127° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Er-

---

1) Ettling (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 77.

2) Cahours, Compt. rend. XXXII. p. 62.

kalten zu einer strahligen Masse erstarrt; bei 180° sublimirt es in Form farbloser Nadeln.

Wässrige oder weingeistige Alkalien greifen es nicht an. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Pikrinsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert auf; in der Wärme entwickelt sich etwas schweflige Säure und es scheint sich eine gepaarte Säure zu bilden.

Chlor und Brom greifen es unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen an.

Salicylhydrür.

Syn.: Salicylige Säure, spiroylige Säure, spirige Säure, Spiraeaöl.

Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_4 = C_{14}H_5O_4$, H.

§ 1574. Das Salicylhydrür[1]) wurde 1835 von Pagenstecher aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* gewonnen und 1838 von Piria künstlich aus dem Salicin (§ 1597) dargestellt; letzterem Chemiker verdankt man auch die Kenntniss seiner Zusammensetzung und seiner hauptsächlichsten Umwandelungen.

Die Blüthen der *Spiraea ulmaria* gaben bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, aus Salicylhydrür, einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentinöls und einer krystallinischen, campherähnlichen Substanz bestehend. Schüttelt man das Oel mit Kali, so löst sich das Hydrür auf und kann aus der Lösung vermittelst einer Säure abgeschieden werden. Es kann das Hydrür auch mit Hülfe von Lösungen zweifach schwefligsaurer Alkalien getrennt werden.

Liebig hat schon die Beobachtung gemacht, dass die auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi* Salicyl-

---

1) Pagenstecher (1835), Buchner's Repert. LI. p. 337; LXI. p. 364; Löwig, Poggend. Annal. XXXVI. p. 383; Löwig und Weidmann, ibid. XLVI. p. 57; Piria, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 181; Ann. der Chem. u. Pharm. XXX. p. 151 und 189; Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 285; XVI. p. 412; XVII. p. 241; Dumas, Ann. de Chim. LXIX. p. 326; Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 241; Buchner (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 284; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 51; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 569; Wicke (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 374; LXXXIII. p. 175; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1852 p. 688.

hydrür enthalten; diese Beobachtung fand neuerdings durch Schweizer ihre Bestätigung [1]).

In grösserer Menge bildet sich das Salicylhydrür bei der Destillation von Salicin mit einem Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die vortheilhaftesten Verhältnisse sind nach Ettling 3 Th. Salicin, 3 Th. zweifach chromsaures Kali, $4^1/_2$ Th. concentrirte Schwefelsäure und 36 Th. Wasser; das Salicin wird innig mit dem zweifach chromsauren Kali gemischt, sodann $^2/_3$ des Wassers hinzugesetzt, das Ganze in einer Retorte gut umgeschüttelt, sodann die Schwefelsäure und das letzte Drittel Wasser hinzugesetzt und von Neuem umgeschüttelt. Nach und nach findet schwache Reaction mit geringer Gasentwickelung begleitet statt, welche etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden währt, wenn man 30 Gr. von jeder Substanz angewendet hat; zugleich nimmt die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe an und erhitzt sich. Nach beendigter Reaction setzt man die Retorte über Feuer und erhitzt gelinde. Das Salicylhydrür condensirt sich in der Vorlage in Form eines schweren Oeles; seine Bildung ist mit Entwickelung von Kohlensäure und Ameisensäure begleitet. Die Destillation wird fortgesetzt, bis das übergehende Wasser nicht mehr milchig ist; aus der wässrigen Lösung gewinnt man das Hydrür durch Schütteln derselben mit Aether und Abdampfen der ätherischen Lösung. Der Rückstand in der Retorte enthält Chromalaun, auf dessen Lösung gewöhnlich eine harzähnliche Substanz schwimmt, welche wahrscheinlich das Product einer secundären Reaction ist. 250 Gr. Salicin liefern nach dem vorstehenden Verfahren etwa 60 Gr. Salicylhydrür.

Anstatt des reinen Salicins kann man zur Darstellung des Salicylhydrürs auch das wässrige Weidenrindenextract (*Extractum salicis* der Pharmaceuten) anwenden [2]).

Nach Wicke findet sich das Salicylhydrür nicht nur in dem Destillat von den Blüthen, sondern auch in dem von dem Kraut und dem Wurzelstock von *Spiraea ulmaria*, ferner in dem Destillat des Krautes von *Sp. digitata, Sp. lobata* und *Sp. filipendula* [3]). Es kommt ferner

---

1) Schweizer (1854), Buchn. Repert. III. p. 212; Pharm. Centralbl. 1854 p. 640.

2) Wöhler, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 121.

3) Wicke (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 175; Pharm. Centralbl. 1853 p. 235; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 689. Es fand

in der *Crepis foetida*, einer Synantheree, in solcher Menge vor, dass beim Zerquetschen der Wurzel oder der Stengel deutlich schon der Geruch des Salicylhydrürs wahrzunehmen ist[1]).

Aus den Untersuchungen von Wicke und Buchner[2]) geht hervor, dass in allen den Pflanzen und Pflanzentheilen, welche bei der Destillation mit Wasser Salicylhydrür geben, Salicin enthalten sei. Eben so wie die Bildung der Blausäure auf einen Gehalt der Pflanze an Amygdalin schliessen lasse, eben so deute die Bildung von Salicylhydrür auf einen ursprünglichen Gehalt der Pflanze an Salicin.

Die Bildung des Salicylhydrürs aus dem Salicin ist verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass das Salicin ein Zuckerderivat (*derivé glucique*) des Saligenins ist; durch die Chromsäure verwandeln sich die Elemente des Zuckers in Kohlensäure und Ameisensäure, während sich die Elemente des Saligenins oxydiren und in Salicylhydrür übergehen.

Das Salicylhydrür erscheint als ein mehr oder minder dunkelrothgefärbtes Oel, dessen aromatischer und angenehmer Geruch etwas an den der bitteren Mandeln erinnert; durch einfache Destillation verliert es seine Farbe, die an der Luft aber wieder zum Vorschein kommt. Sein Geschmack ist scharf und brennend. Sein spec. Gewicht = 1,173 bei 13,5°; seine Dampfdichte = 4,276. Es siedet bei 196,5° (Piria; bei 182° Ettling).

Es erstarrt bei — 20°. Es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Wasser löst es in ziemlicher Menge; die Lösung ist ohne Wirkung auf Lakmus; durch Eisenoxydsalze wird sie dunkelviolett gefärbt; diese Reaction ist so empfindlich, dass sogar noch bei 572,000facher Verdünnung der Eisenoxydlösung durch Zusatz von Salicylwasserstoff ein violetter Schimmer zu bemerken ist[3]).

---

sich nur Salicylhydrür in den krautartigen Spiräen, nicht aber in den stauden- und strauchartigen. In den letzteren fand Wicke Blausäure.

1) Wicke (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 374.

2) L. A. Buchner (1853), Bayer. Akad. Anzeig. und Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 51; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 284; Buchner's Repert. II. p. 1; Pharm. Centralbl. 1853 p. 234; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 569.

3) A. Dollfus (1853), Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 202; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 256; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 672.

In Alkohol und Aether löst es sich in jedem Verhältniss. Die Lösung ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Es zersetzt die kohlensauren Alkalien schon in der Kälte. Aetzende Alkalien lösen es auf und verbinden sich mit ihm unter Bildung von Salicylüren. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, verwandelt es sich unter Wasserstoffentwickelung in salicylsaures Kali:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylhydrür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Kalihydrat.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Wasserstoff.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} KO \\ C_{14}H_5O_4 . O \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylsaures Kali.}}.$$

Ammoniak verwandelt das Salicylhydrür in Azosalicylhydrür (§ 1580).

Chlor verwandelt es in Chlorsalicylhydrür (§ 1576), Brom in Bromsalicylhydrür (§ 1577).

Jod löst sich in dem Salicyl auf, ohne es zu verändern.

Salpetersäure verwandelt es in Nitrosalicylhydrür (§ 1579). Durch längeres Sieden mit dieser Säure wird es in Pikrinsäure (§ 1373) übergeführt.

Es verbindet sich mit den zweifach schwefligsauren Alkalien (§ 1586). In der Wärme wird es durch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Ueberchlorchinon (§ 1461) übergeführt.

Metallderivate des Salicylhydrürs. Salicylüre.

§ 1575. Das Salicylhydrür verbindet sich direct mit den Alkalien. Man erkennt die *Salicylüre* [1]) (salicyligsauren oder spirigsauren Salze) leicht an dem Salicylhydrürgeruch, den sie entwickeln, wenn man sie mit einer Säure behandelt; sie kennzeichnen sich auch durch die Eigenschaft, eine Eisenoxydlösung dunkelrothviolett zu färben. An der feuchten Luft werden die meisten dieser Salze hastig zersetzt: unter Sauerstoffabsorption gewinnen sie einen Rosengeruch und werden braun und endlich schwarz. Das Kaliumsalicylür

1) Löwig, a. a. O.; Piria, a. a. O.; Ettling, a. a. O.

erleidet die genannte Zersetzung weit schneller als die übrigen Salicylverbindungen.

Ammoniumsalicylür, $C_{14}H_5(NH_4)O_4$. Man erhält es nach Löwig, wenn man Salicylhydrür bei gelinder Wärme mit starkem, wässrigem Ammoniak schüttelt: beim Erkalten krystallisirt es in gelben Nadeln. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol; es schmilzt bei 115° und verflüchtigt sich unverändert bei höherer Temperatur.

Bewahrt man es im feuchten Zustande in einem verschlossenen Gefässe auf, so zersetzt es sich nach einiger Zeit, wird schwarz, halbflüssig, entwickelt Ammoniak und nimmt einen durchdringenden Rosengeruch an.

Vertheilt man es in Kali oder Natron, so entwickelt es Ammoniak erst mit der Zeit oder beim Erwärmen (dieses Verhalten scheint anzudeuten, dass das Ammonium-Salicylür vielmehr Azosalicylhydrür, § 1580, sei).

Säuren zersetzen das Ammoniumsalicylür sogleich unter Freiwerden von Salicylhydrür.

Kaliumsalicylür. α) Das *neutrale Salz*, $C_{14}H_5KO_4 + 2$ Aq. Bringt man Kalium mit Salicylhydrür über Quecksilber zusammen und erhitzt man beide Körper vorsichtig, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich Kaliumsalicylür.

Mischt man Salicylhydrür mit concentrirter Kalilösung, so entsteht eine gelbe, krystallinische Masse von Kaliumsalicylür. Man reinigt diese Verbindung durch Auflösen in einer kleinen Menge absoluten Alkohols. Die Krystalle werden im Vacuum getrocknet.

Man kann das Kaliumsalicylür auch durch Auflösen von 1 Th. Salicylhydrür in 3 Th. Alkohol von 0,50 und Behandeln der Flüssigkeit mit weingeistigem Kali, bis das Gemisch zu einer Masse erstarrt, darstellen. Sodann setzt man 1 Th. Alkohol von 0,50 hinzu und erhitzt das Gemisch bis zur vollständigen Auflösung; endlich lässt man die Lösung langsam erkalten.

Das Kaliumsalicylür setzt sich in Gestalt von Schuppen oder viereckigen Tafeln ab, die goldgelbe Farbe und Perlmutterglanz besitzen und sich sanft wie Talk anfühlen. Es ist leicht löslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol; die Lösung reagirt alkalisch.

Das Salz lässt sich im trocknen Zustande unverändert aufbewahren; ist es aber feucht, so wird es nach einigen Tagen schwarz

unter Bildung von essigsaurem Kali und einer eigenthümlichen Substanz, die von Piria *Melansäure*[1]) genannt worden ist.

Das Kaliumsalicylür enthält 10,17 Proc. = 2 At. Krystallwasser, welches beim Trocknen im Vacuum bei 120° fortgeht (Ettling; nach Piria lässt sich das Salz nicht ohne theilweise Zersetzung entwässern).

Die Lösung des Kaliumsalicylürs fällt Blei-, Silber- und Quecksilber- (oxyd- und oxydul-), Manganoxydul- und Barytsalze gelb.

β) Das *saure Salz*, $C_{14} H_5 K O_4, C_{14} H_6 O_4$ (?). Man erhält es durch Auflösen eines Gemenges von 1 At. des neutralen Salzes und 1 At. Salicylhydrür in siedendem Wasser; beim Erkalten der Flüssigkeit setzt es sich in gelblichen, bündelförmig gruppirten, feinen

1) Lässt man noch etwas feuchtes Kaliumsalicylür mit der Luft in Berührung, so erhält es Flecken, die anfangs grün sind, aber bald schwarz werden. Stellt man den Versuch in einer mit Sauerstoff angefüllten Röhre an, so wird das Gas nach und nach vollständig absorbirt, ohne dass sich ein anderes Gas bildet. Diese Reaction findet in einem Gase, das keinen Sauerstoff enthält, nicht statt. Nach beendigter Umwandelung erscheint die Substanz kohleähnlich.

Die Masse giebt an Wasser essigsaures Kali ab; die *Melansäure* bleibt ungelöst zurück. Sie gleicht dem Russ, ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Säuren fällen sie aus einer alkalischen Lösung unverändert.

Die Melansäure zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Bei der Analyse gab sie:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	56,26	56,56	57,69
Wasserstoff	4,01	,,	3,84
Sauerstoff	,,	,,	38,47
			100,00.

Piria deducirt aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{20} H_8 O_{10}$ und stellt die Reaction durch folgende Gleichung dar:

$$2\, C_{14} H_5 K O_4 + O_6 + 4\, H O = C_{20} H_8 O_{10} + 2\, C_4 H_3 K O_4.$$

Das *melansaure Ammoniak* erhält man durch Digestion von Melansäure mit Ammoniak.

Das *Silbersalz* ist ein schwarzer Niederschlag, den man mittelst des vorstehenden Salzes und salpetersauren Silberoxydes darstellt. Es gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	27,27
Wasserstoff	1,95
Silber	48,00.

Es ist bemerkenswerth, dass die Melansäure ziemlich dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die schwarze Substanz, die sich bei der Einwirkung der Alkalien auf Chinon (§ 1460) bildet.

Nadeln ab, welche durch etwas Alkohol vollständig entfärbt werden. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser und löst sich nur wenig im Wasser auf. Im feuchten Zustande verändert es sich weniger schnell, als das neutrale Salz (Ettling).

Natriumsalicylür. α) Das *neutrale Salz* gleicht der Kaliumverbindung.

β) Das *saure Salz*, $C_{14}H_5NaO_4$, $C_{14}H_6O_4$ bildet weisse, feine, an der Luft unveränderliche Nadeln, welche leichter krystallisiren als die entsprechende Kaliumverbindung. Es erträgt eine Temperatur von 150°, ohne sich zu zersetzen; bei höherer Temperatur entwickelt es Salicylhydrür.

Baryumsalicylür, $C_{14}H_5BaO_4 + 2Aq$. Dieses Salz lässt sich durch doppelte Zersetzung darstellen, indem man eine Lösung von Chlorbaryum in eine concentrirte Lösung von Kaliumsalicylür giesst; es schlägt sich als schön gelbes krystallinisches Pulver nieder.

Nach einem anderen Verfahren sättigt man in der Wärme Barytwasser mit Salicylhydrür; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Baryum-Salicylür in gelben Nadeln aus. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, besonders in der Kälte. Es enthält 8,6 Proc. = 2 At. Wasser, das bei 160° in einem trocknen Luftstrom fortgeht.

Strontium-Salicylür. Wenig lösliches Salz.

Calcium-Salicylür. Wenig lösliches Salz.

Magnesium-Salicylür. Man erhält es durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Salicylhydrür mit Magnesiahydrat. Es ist ein hellgelbes, fast unlösliches Pulver.

Zink-Salicylür. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Salicylhydrür mit Zinkoxyd, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an; im Vacuum abgedampft, giebt sie einen gelben, pulverförmigen Rückstand.

Kupfer-Salicylür, $C_{14}H_5CuO_4$. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Salicylhydrür in der 50—60 fachen Menge Alkohol und Versetzen der Lösung mit einer kalten wässerigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Das Gemenge nimmt eine schöne grüne Farbe an und erfüllt sich nach einiger Zeit mit grünen, glänzenden Nadeln. Diese Krystalle sind in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich. Grössere Mengen derselben erhält man, wenn man die bei der Darstellung freigewordene Essigsäure mit einem fixen Alkali (nicht mit Ammoniak) sättigt.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von Salicylhydrür mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, so erhält man das Kupfer-Salicylür als sehr leichtes grünes Pulver.

Bei 220° giebt das Kupfer-Salicylür Salicylhydrür, Benzoylsalicylür (§ 1573 a) und Kohlensäure, wobei ein Rückstand von salicylsaurem Kupferoxyd bleibt.

Eisen-Salicylür. α) Das *Eisenoxydulsalz*. Eisenchlorür wird durch eine wässerige Lösung von Salicylhydrür nicht gefällt; auf Zusatz von Ammoniak zu dem Gemenge bildet sich ein dunkelvioletter Niederschlag.

β) Das *Eisenoxydsalz*. Eisenchlorid nimmt auf Zusatz von Salicylhydrür sogleich eine dunkelviolette Färbung an. An der Luft verliert die Flüssigkeit ihre Farbe und kommt durch neuen Zusatz von Salicylhydrür nicht wieder zum Vorschein.

Blei-Salicylür. α) Das *neutrale Salz*. Frisch gefälltes Bleioxydhydrat verwandelt sich mit einer wässerigen Lösung von Salicylhydrür zusammengebracht, in ein gelbes, aus kleinen glänzenden Blättchen bestehendes Pulver.

β) Das *basische Salz*, $C_{14}H_5PbO_4$, PbO. Es fällt in hellgelben Körnern, wenn man eine weingeistige oder wässerige Lösung von Salicylhydrür mit basisch essigsaurem Bleioxyd oder mit einer mit Ammoniak versetzten Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd fällt.

Bei Anwendung einer weingeistigen Lösung fällt das Salz nicht sogleich. Der kalt gefällte Niederschlag ist anfangs flockig, wird aber nach und nach krystallinisch. Er enthält kein Krystallwasser.

Silber-Salicylür. Durch doppelte Zersetzung erhalten, erscheint dieses Salz als gelber Niederschlag, der sich sehr bald schwärzt und zersetzt. Aus verdünnter Lösung fällt es nicht, aber nach 24 Stunden hat sich die innere Wand des Gefässes mit einem Silberspiegel überkleidet; in der Wärme findet diese Reduction sogleich statt.

Eine wässerige Lösung von Salicylhydrür löst Silberoxyd auf.

Quecksilber-Salicylür. Rothes Quecksilberoxyd wird durch Salicylhydrür nicht angegriffen. Giesst man Quecksilberchloryd in concentrirter Lösung zu Ammonium-Salicylür, so bilden sich gelbe, voluminöse Flocken einer Verbindung.

Gechlorte Derivate des Salicylhydrürs.

§ 1576. Chlorsalicylhydrür[1]), chlorsalicylige Säure, uneigentlich auch Salicylchlorür oder Spiroylchlorür genannt, $C_{14}H_5ClO_4 = C_{14}H_4ClO_4H$. Chlor wirkt lebhaft auf das Salicylhydrür ein; sobald die Chlorwasserstoffentwickelung aufgehört hat, leitet man durch die Flüssigkeit einen trocknen Luftstrom; es bleibt eine gelbe krystallinische Substanz zurück, die man in siedendem Alkohol auflöst. Beim Erkalten krystallisirt sie in farblosen, rectangulären, perlmutterglänzenden Schuppen, die brennend und pfefferähnlich schmecken und unangenehm riechen. Diese Krystalle schmelzen in der Wärme und sublimiren in schneeweissen Nadeln. Sie sind entzündlich und brennen mit grüner Flamme. Sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien; concentrirte Schwefelsäure löst sie auf und färbt sie gelb; Wasser fällt sie aus dieser Lösung.

Trocknes Ammoniak bildet mit dem Chlorsalicylhydrür eine eigenthümliche Verbindung (§ 1582).

§ 1576 a. Das Chlorsalicylhydrür verbindet sich mit den Alkalien und anderen Metalloxyden zu den Chlorsalicylüren.

Das Kaliumchlorsalicylür krystallisirt in rothen, strahligen Massen.

Das Baryumchlorsalicylür, $C_{14}H_4BaClO_4 + Aq.$, mit Hülfe der vorigen Verbindung durch doppelte Zersetzung erhalten, erscheint als gelbes, krystallinisches Pulver.

§ 1576 b. Nach Löwig bildet das Salicylhydrür beim Behandeln mit Chlor zuerst weisse Flocken von Chlorsalicylhydrür, bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor werden diese Flocken gelb, sodann roth und endlich schwarz. Die Flüssigkeit nimmt zugleich eine rothe Farbe an und enthält eine Säure in Lösung. Man entfernt das überschüssige Chlor, indem man die genau zur Sättigung erforderliche Menge Ammoniak hinzusetzt und die Flüssigkeit mit Aether schüttelt, welcher die neue Säure aufnimmt; der Aether wird durch Verdunsten verjagt. Man erhält so einen rothen und weichen Körper, der bei

---

1) Löwig (1835), a. a. O.; Piria, a. a. O.

25° schmilzt. Er besitzt einen stechenden und zu Thränen reizenden Geruch. Er bildet mit den Alkalien und Erden rothe Salze.

Das Barytsalz ist wenig löslich; die Lösung ist weinroth.

Löwig ist der Ansicht, dass die bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf das Salicylhydrür entstehende Säure Bichlorsalicylhydrür sei.

Gebromte Derivate des Salicylhydrürs.

§ 1577. Bromsalicylhydrür[1]), bromsalicylige Säure, uneigentlich Bromsalicyl oder Bromspiroyl genannt, $C_{14}H_5BrO_4 = C_{14}H_4BrO_4, H$. Setzt man Bromwasser in unzureichender Menge zu einer weingeistigen Lösung von Salicylhydrür und setzt sodann Wasser zu der Flüssigkeit, so bildet sich ein harziger Niederschlag, welcher aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt. Dieser Niederschlag ist das Bromsalicylhydrür. Es verhält sich gegen Alkalien wie das Chlorsalicylhydrür; es ist weniger leicht schmelzbar und sublimirt eben so wie jenes mit den Wasserdämpfen.

Bibromsalicylhydrür[2]), $C_{14}H_4Br_2O_4 = C_{14}H_3Br_2O_4, H$. Es wird durch Behandeln von Salicylhydrür mit überschüssigem Bromwasser erhalten. Es bildet gelbliche lange Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit der Bauhütte. Schwefelwasserstoff verwandelt es in Bibromsulfosalicylhydrür-Sulfhydrat.

Gejodete Derivate des Salicylhydrürs.

§ 1578. Das Jod löst sich in Salicylhydrür unverändert auf. Destillirt man ein Gemenge von Jodkalium und Chlorsalicylhydrür, so erhält man Chlorkalium, so wie ein dunkelbraunes Sublimat, das dem Chlorsalicylhydrür sehr ähnlich ist. Dieses Sublimat scheint *Jodsalicylhydrür* zu sein (Löwig).

Nitroderivate des Salicylhydrürs.

§ 1579. Nitrosalicylhydrür[3]), Spiroïlsäure, $C_{14}H_5NO_8 = C_{14}H_4(NO_4)O_4, H$. Man erhält es durch Behandeln von Salicyl-

---

1) Löwig (1835), a. a. O.; Piria, a. a. O.; Heerlein, Journ. für prakt. Chemie XXXII. p. 65.

2) Heerlein (1844), a. a. O.

3) Löwig (1825), a. a. O. Löwig hatte die Gegenwart des Stickstoffs in dieser Säure übersehen und ihr die Formel $C_{12}H_5O_8$ gegeben.

hydrür bei gelinder Wärme mit mässig concentrirter Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben, durchscheinenden Prismen, die sich wenig in Wasser und leicht in Alkohol und Aether lösen; die Lösung färbt die Haut dauerhaft gelb. Es schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse; bei höherer Temperatur sublimirt es zum Theil.

Alkalien lösen das Nitrosalicylhydrür leicht auf und bilden krystallisirbare Verbindungen.

Sättigt man Nitrosalicylhydrür mit Ammoniak, so erhält man eine dunkelblutrothe Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen bis zur Trockne einen gelben Rückstand giebt, aus welchem Kali schon in der Kälte Ammoniak austreibt.

Das Natrium-Nitrosalicylür giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben und mit Kupfersalzen einen grünen Niederschlag, es fällt Eisenchlorid nicht, ertheilt ihm aber eine dunkelkirschrothe Färbung.

Die Nitrosalicylüre explodiren beim Erwärmen.

Ammoniakderivate des Salicylhydrürs.

§ 1580. Lässt man Ammoniak auf Salicylhydrür einwirken, so bildet sich Azosalicylhydrür nach folgender Gleichung:

$$3\,\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylhydrür.}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{42}H_{18}N_2O_6}_{\text{Azosalicylhydrür.}} + 6\,HO.$$

Das gechlorte und gebromte Derivat des Salicylhydrürs geben bei gleicher Behandlung Chlorazosalicylhydrür und Bromazosalicylhydrür.

§ 1580 a. Azosalicylhydrür[1]), Salicylimid, Spiroylimid oder Salhydramid, $C_{42}H_{18}N_2O_6$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine Lösung von Salicylhydrür in 3—4 Volumen Alkohol mit wässrigem Ammoniak mischt. Es bilden sich sogleich gelblich weisse Nadeln und bald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Masse. Bei gelinder Wärme löst sich das Product auf; aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Azosalicylhydrür ab.

Das Azosalicylhydrür krystallisirt in triklinoëdrischen Prismen[2]) (Neigung der Flächen $\infty\,'P : \infty\,P,' = 117^0\,30'$; $OP : \infty\,'P =$

---

1) Ettling (1840), Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 261.

2) Laurent, Revue scientif. XVI. p. 393.

103° 30′; O P : ∞ P,′ = 93° 30′). In der Kälte ist es sehr wenig löslich in Alkohol; es löst sich aber schnell in etwa 50 Th. siedendem Alkohol. Wasser scheint es nicht aufzulösen.

Bei 300° schmilzt es zu einer gelben, bräunlichen Masse, wobei sich ein weisses, sehr leichtes Sublimat bildet. Bei höherer Temperatur verkohlt es.

Schwache Kalilauge lässt sich mit einer Lösung von Azosalicylhydrür mischen, ohne dass Zersetzung statt findet; wenn man aber bis zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich Kalium-Salicylür.

Schwache Säuren zersetzen es in der Kälte gleichfalls nicht; in der Wärme aber bildet sich Ammoniak und es wird Salicylhydrür frei.

In weingeistiger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt das Azosalicylhydrür Sulfosalicylhydrür (§ 1584) und Ammoniak:

$$\underbrace{C_{42} H_{18} N_2 O_6}_{\text{Azosalicylhydrür.}} + 6\,HS = \underbrace{3\,C_{14} H_6 S_2 O_2}_{\text{Sulfosalicylhydrür.}} + 2\,NH_3.$$

§ 1581. Das Azosalicylhydrür bildet mehrere *Metallsalze*[1]).

Das Kupfer- und Cuprammonium-Azosalicylür, $C_{42} H_{15} Cu_2 (N H_3 Cu) N_2 O_6$ erhält man, wenn man eine sehr verdünnte und etwas abgekühlte weingeistige Lösung von Azosalicylhydrür mit ammoniakalischem essigsaurem Kupferoxyd (Cuprammonium) mischt: die Flüssigkeit nimmt sogleich eine schöngrüne Smaragdfärbung an und setzt nach und nach glänzende Schuppen von derselben Farbe ab, während die Flüssigkeit zu gleicher Zeit entfärbt wird. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Verdünnte Säuren lösen sie in der Kälte auf; die Krystalle werden von Neuem gefällt, wenn man die Lösung mit einem Alkali sättigt.

Mit einer concentrirten Mineralsäure behandelt, zersetzen sie sich vollständig unter Freiwerden von Salicylhydrür. Verdünnte Kalilauge zersetzt sie in der Kälte nicht; in der Wärme geht die Zersetzung nur langsam vor sich.

Beim Erwärmen schmelzen sie; bei der Destillation geben sie ein Oel, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen, nach Benzoë riechenden Masse erstarrt.

Eisen- und Ferammonium-Azosalicylür[2]), $C_{42} H_{15}$

---

1) Ettling, a. a. O.

2) fe = $\frac{1}{3}$ Fe_2.

$fe_2 (N H_3 fe) N_2 O_6$. Man erhält diese Verbindung auf folgende Weise: Man setzt zu einer Eisenchloridlösung so viel Weinsäure, dass die Lösung durch überschüssiges Ammoniak nicht mehr gefällt wird; sodann setzt man zu einer weingeistigen Lösung von Azosalicylhydrür so viel Ammoniak, dass das Gemisch mit dem 30—40 fachen Volumen kalten Wassers gemischt werden kann, ohne dass Trübung eintritt. Beide Flüssigkeiten werden sodann gemischt. Das Gemisch färbt sich sogleich dunkelblutroth und scheidet einige Zeit nachher einen gelbrothen, flockigen Niederschlag ab, der nach und nach körnig und dunkler wird. Dieser Niederschlag ist zum Theil in Alkohol löslich. Verdünnte Salzsäure verändert ihn in der Kälte nicht, concentrirte Salzsäure wirkt aber in der Wärme zersetzend ein unter Freiwerden von Salicylhydrür.

Es scheinen zwei Verbindungen des *Bleies* mit dem *Azosalicylhydrür* zu existiren. Die eine erhält man, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit der 10 fachen Menge Alkohol mengt, darauf etwas Ammoniak und endlich eine mit etwas Ammoniak versetzte weingeistige Lösung von Azosalicylhydrür hinzusetzt, so lange als der anfänglich entstehende Niederschlag in der Flüssigkeit sich wieder löst. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein gelbes, körniges Pulver ab.

Die andere Bleiverbindung erhält man, wenn man eine Lösung von Azosalicylhydrür mit wässerigem Ammoniak mischt und sodann in der Kälte eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zusetzt. Es bilden sich hellgelbe Flocken, die beim Reiben stark elektrisch werden.

§ 1582. Chlorazosalicylhydrür[1]), Chlorosamid, $C_{12} H_{15} Cl_3 N_2 O_6$. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniakgas über trocknes Chlorsalicylhydrür, so wird das Gas absorbirt und das Hydrür färbt sich gelb; das Product ist eine gelbe, harzähnliche Masse. Zugleich entweicht Wasser, das sich als Beschlag in dem Rohr absetzt. Um die Reaction vollständig zu machen, muss man die Masse herausnehmen, zerreiben und sie von Neuem mit Ammoniakgas behandeln. Endlich löst man das gelbe Product in absolutem Alkohol, oder besser noch in warmem wasserfreien Aether auf.

Das Chlorazosalicylhydrür ist eine gelbe, in kleinen Blättchen

---

1) Piria (1838), Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 309.

krystallisirende, geschmacklose, in Wasser fast unlösliche Masse. Es ist löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. Absoluter Alkohol löst es unverändert auf; aber wässeriger und heisser Alkohol entwickelt daraus Ammoniak. Diese Zersetzung geht besonders schnell in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten vor sich.

§ 1583. Bromazosalicylhydrür[1]), Bromosamid, $C_{42}H_{15}Br_3N_2O_6$. Ammoniak wirkt auf Bromosalicyl eben so wie auf Chlorsalicyl ein: es bildet sich dabei Wasser und Bromazosalicylhydrür, dessen Eigenschaften und Reactionen denen des Chlorazosalicylhydrürs sehr ähnlich sind.

Geschwefelte Derivate des Salicylhydrürs.

§ 1584. Sulfosalicylhydrür[2]), Thiosalicol, $C_{14}H_6O_2S_2$. Pulverförmiges Product, das man beim Behandeln einer weingeistigen Lösung von Azosalicylhydrür mit Schwefelwasserstoff erhält. Es wird durch Eisenoxydsalze violett gefärbt und verbindet sich mit den Alkalien.

§ 1585. Gebromtes Sulfosalicylhydrür[3]), $C_{14}H_5BrO_2S_2$ wird als harzige, braune Substanz erhalten, wenn man Bromsalicylhydrür mit Ammoniumsulfhydrat behandelt.

Es ist in Kali löslich.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine weingeistige Lösung von Bibromsalicylhydrür und setzt sodann zu der Flüssigkeit Wasser, so schlägt sich eine harzähnliche Substanz nieder von der Zusammensetzung $C_{14}H_4Br_2S_2O_2$, $2HS$; sie ist *zweifach gebromtes Sulfosalicylhydrür-Sulfhydrat.*

Schwefligsaure Derivate des Salicylhydrürs.

§ 1586. Man erhält krystallisirbare Verbindungen[4]), wenn man die Salicylüre der Alkalimetalle der Einwirkung der schwefligen Säure aussetzt; dieselben Verbindungen erhält man beim Schütteln von Salicylhydrür mit zweifach schwefligsauren Alkalien.

---

1) Piria (1838), a. a. O.

2) Cahours (1847), Compt. rend. XXV. p. 458; Pharm. Centralbl. 1847 p. 826; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 591.

3) Heerlein (1844), Journ. für prakt. Chem. XXXII. p. 68.

4) Bertagnini (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 193; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 617.

Die Substitutionsderivate des Salicylhydrürs verhalten sich gegen schweflige Säure wie das Salicylhydrür.

Schwefligsaures Salicyl-Ammoniumoxyd. Eine Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak löst Salicylhydrür leicht auf; es findet dabei Erwärmung statt und es bildet sich eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, die nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse erstarrt. Auf Zusatz von Wasser löst sich das Product in der Wärme auf und scheidet sich sodann in schwach gelblich gefärbten und glänzenden Nadeln ab. An der Luft verwandeln sich diese Nadeln nach einigen Tagen in eine gelbe, zähe Masse von höchst bitterem Geschmack.

Schwefelsaures Salicyl-Kali, $C_{14}H_5KO_4, S_2O_4 + 2$ Aq. Schüttelt man Salicylhydrür mit zweifach schwefligsaurem Kali, so löst sich dasselbe ohne Färbung auf; fährt man mit dem Zusatz des Salicylhydrürs fort und überlässt die Flüssigkeit einige Zeit lang sich selbst, so erstarrt sie zu einer geruchlosen Krystallmasse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Einfacher lässt sich diese Verbindung darstellen, wenn man Kalium-Salicylür in gewöhnlichem Alkohol auflöst und bei 40—50° in die Flüssigkeit schwefligsaures Gas leitet, bis sie vollkommen entfärbt ist. Aus der Flüssigkeit setzen sich bei ruhigem Stehen zahlreiche, zu Kugeln gruppirte Nadeln ab.

Diese Verbindung ist perlmutterglänzend und riecht schwach nach Salicylhydrür. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Freiwerden von Salicylhydrür. Sie löst sich leicht in der Wärme in gewöhnlichem Alkohol; in der Kälte ist sie darin weniger löslich.

In der Wärme wird die Lösung durch Säuren zersetzt. Aetzende und kohlensaure Alkalien zersetzen sie in der Wärme und färben sie gelb.

Erhitzt man schwefligsaures Salicyl-Kali vorsichtig, so entwickelt sich Salicylhydrür und schwefligsaures Gas, während als Rückstand schwefligsaures Kali bleibt, das sich darauf in schwefelsaures Salz verwandelt.

Die Lösung des schwefligsauren Salicyl-Kalis löst Jod in reichlicher Menge auf, ohne sich zu färben; es bildet sich Schwefelsäure und das Salicylhydrür wird frei. Brom wirkt ähnlich und giebt Schwefelsäure und krystallisirtes Bromsalicylhydrür.

Schwefligsaures Salicyl-Natron. Das Salicylhydrür löst sich in zweifach schwefligsaurem Natron; schüttelt man die Lösung dieses Salzes mit einer grossen Menge Salicylhydrür, so erstarrt das Gemisch zu einer weissen Krystallmasse. Wird dieses Product in der Wärme in der Mutterlauge gelöst, so scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden, nach schwefliger Säure riechenden und schmeckenden Krystallen aus, die sich in reinem Wasser auflösen. Siedender Alkohol löst auch diese Krystalle, zersetzt sie aber zum Theil.

§ 1587. Das Chlorsalicylhydrür löst sich leicht in den zweifach schwefligsauren Alkalien.

Das *schwefligsaure Chlorsalicyl-Ammoniumoxyd* ist farblos und krystallisirt.

Das *schwefligsaure Chlorsalicyl-Kali* bildet kleine glänzende Krystalle.

§ 1588. Das Bromsalicylhydrür verhält sich gegen die schweflige Säure wie das Chlorsalicylhydrür; die Verbindungen desselben zersetzen sich, wenn man sie längere Zeit sieden lässt oder in der Wärme mit einer Säure behandelt.

Das *schwefligsaure Bromsalicyl-Kali* krystallisirt in kleinen, farblosen, glänzenden Nadeln.

Das *schwefligsaure Bromsalicyl-Natron* erscheint in kleinen Nadeln.

§ 1589. Das Nitrosalicylhydrür geht mit den zweifach schwefligsauren Alkalien ebenfalls Verbindungen ein.

Das *schwefligsaure Nitrosalicyl-Ammoniumoxyd* scheint nicht krystallisiren zu können.

Das *schwefligsaure Nitrosalicyl-Kali* scheint leichter löslich zu sein als die entsprechende Natronverbindung.

Das *schwefelsaure Nitrosalicyl-Natron* wird durch Auflösen von Nitrosalicylhydrür in zweifach schwefligsaurem Natron in der Wärme erhalten; es setzt sich beim Erkalten in goldglänzenden, in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Nadeln ab.

Zuckerderivate des Salicylhydrürs.

§ 1590. Die Reactionen, welche das Helicin zeigt, gestatten diese Substanz als Salicylhydrür zu betrachten, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Krümelzucker ersetzt worden ist. In der

That spaltet sich das Helicin in Salicylhydrür und in Krümelzucker[1])

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin.}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_5O_4}_{\text{Salicylhydrür.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}.$$

§ 1591. Helicin[2]), $C_{26}H_{16}O_{14} + {}^3/_2 Aq$. Das Helicin bildet sich bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Salicin:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} + O_2 = 2HO + \underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin.}}.$$

Man mischt 1 Th. gepulvertes Salicin mit 10 Th. verdünnter Salpetersäure (von 20° Baumé) und schüttelt die Mischung von Zeit zu Zeit. Ist das Salicin gelöst, was meist nach 24 Stunden der Fall ist, so besitzt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe und den Geruch nach Salicylwasserstoff. Fast gleichzeitig scheidet sich das Helicin in Krystallen ab, welche nach einigen Stunden die ganze Flüssigkeit anfüllen. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, werden die Krystalle mit Aether gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Zuletzt wird es mit Aether gewaschen. Das Salicin giebt durchschnittlich ${}^2/_3$ seines Gewichts an Helicin. Es ist als rein zu betrachten, wenn seine Lösung mit Eisenchlorid keine rothe Färbung zeigt.

Das zu gleicher Zeit entstandene Salicylhydrür rührt von einer secundären Wirkung der Salpetersäure auf das Helicin her.

Das Helicin krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die geruchlos sind und schwach bitterlich, dem Salicin ähnlich schmecken. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in siedendem. In Alkohol löst es sich leichter als in Wasser. In Aether ist es ganz unlöslich.

---

1) Betrachtet man die Glucose (den Krümelzucker) als ein Derivat des Typus Wasser, so ist die Formel dieses Körpers:

$$\text{Glucyl- und Wasserstoffoxyd} \quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_{10}.\ O \\ H\ O \end{matrix}\right\}.$$

Demnach ist das Helicin wahrscheinlich:

$$\text{Glucyl-Salicylür} \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5\ O_4 \\ C_{12}H_{11}O_{10} \end{matrix}\right\}.$$

2) Piria (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 287; Ann. der Chem. und Pharm. LVI. p. 64; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 342.

Bei der Analyse des krystallisirten Helicins erhält man folgende Zahlen:

	Piria.			Theorie.
Kohlenstoff	52,33	52,40	52,34	52,44
Wasserstoff	5,95	6,09	6,04	5,88
Sauerstoff	41,72	41,51	41,62	41,68
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei 100° verliert das Helicin 4,54 Proc. = $^5/_2$ At. Wasser. Bei 175° schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur entwickelt es Dämpfe von Salicylhydrür; lässt man sie sodann erkalten, so liefert sie eine Masse, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig bleibt und endlich in einen amorphen Körper übergeht.

Die Synaptase wirkt auf das Helicin auf dieselbe Weise wie auf das Salicin ein, anstatt des Saligenins bildet sich aber Salicylhydrür. Diese Umwandelung geht sehr schnell vor sich; sie wird auch durch Hefe bewirkt.

Die wässerige Helicinlösung wird in der Siedehitze nicht verändert; auf Metalllösungen ist sie ohne Einwirkung.

Die Alkalien machen das Helicin bei gewöhnlicher Temperatur löslicher und verändern es nicht weiter; beim Erhitzen aber bildet sich Salicylür.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit Helicinkrystallen zusammen, so nehmen dieselben zuerst eine orangegelbe Farbe an und lösen sich sodann auf; Wasser entfärbt die Lösung unter Fällung von Salicylhydrür. Verdünnte siedende Säuren verwandeln das Helicin in Krümelzucker und Salicylhydrür; sie verhalten sich mithin der Synaptase gleich.

§ 1591 a. Bei der Darstellung des Helicins mittelst einer sehr verdünnten Säure erhielt Piria zuweilen eine Substanz, die dem Helicin in vieler Beziehung glich, sich aber von demselben in vielfacher Hinsicht unterschied; er gab dieser Substanz den Namen Helicoïdin. Er erhielt sie vorzugsweise beim Auflösen von Salpetersäure von 12° Baumé; nach einigen Tagen findet man sie in Nadeln krystallisirt, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Helicin haben.

Um sie zu reinigen, entfernt man durch Waschen mit kaltem Wasser alle anhängende Salpetersäure und krystallisirt sie aus siedendem Wasser um.

Die Analyse des Helicoïdins gab folgende Zahlen:

	Piria.		*Theorie.*
Kohlenstoff	52,24	53,42	52,26
Wasserstoff	6,30	6,31	6,19
Sauerstoff	41,46	41,27	41,55
	100,00	100,00	100,00.

Aus diesen Zahlen folgt die Formel $C_{52} H_{34} O_{28} + 3$ Aq., welche einer Verbindung von Helicin und Salicin[1]) entspricht:

$$\text{Helicoïdin } C_{52} H_{34} O_{28} \begin{cases} C_{26} H_{16} O_{15} \text{ Helicin} \\ C_{26} H_{18} O_{14} \text{ Salicin.} \end{cases}$$

Das Helicoïdin zersetzt sich durch Synaptase eben so wie das Helicin; aber ausser Krümelzucker und Salicylhydrür erhält man auch noch Saligenin.

Kali wirkt auf dieselbe Weise, abgesehen von der Veränderung, welche der Krümelzucker durch die Einwirkung der Alkalien erleidet.

Die Einwirkung der Säuren ist ähnlich; es bildet sich Krümelzucker, Salicylhydrür und Saliretin.

§ 1592. Chlorhelicin[2]), $C_{26} H_{15} Cl O_{14}$. Schüttelt man ein Gemenge von Wasser und Helicin in einem mit Chlorgas gefüllten Gefässe, so wird das Gas begierig absorbirt; nach und nach bläht sich das Helicin auf und verwandelt sich in eine durchsichtige Gallerte. Um das Product zu reinigen, presst man es aus und wäscht es mit kaltem Wasser; sodann krystallisirt man aus siedendem Wasser um; daraus scheidet es sich entweder in kleinen weissen Nadeln, oder in Gestalt einer amorphen, gallertartigen, dem Stärkekleister sehr ähnlichen Masse ab.

Die gallertartige Masse ist wasserfrei; die Krystalle enthalten etwa 3 Proc. Wasser.

Durch die Einwirkung der Alkalien, der Säuren und der Synaptase erleidet das Chlorhelicin dieselbe Umwandelung wie das Helicin; an der Stelle des Salicylhydrürs erhält man aber Chlorsalicylhydrür.

Erhitzt man Chlorhelicin, so verliert es zuerst sein Krystallwasser und wird wasserfrei; sodann zersetzt es sich unter Ver-

---

1) Zwischen dem Helicin, dem Salicin und dem Helicoïdin findet dieselbe Beziehung statt, wie zwischen dem Chinon, dem farblosen und dem grünen Hydrochinon (§§ 1460, 1463 und 1465).

2) Piria (1845), a. a. O.

breitung von Dämpfen, unter denen man das Chlorsalicylhydrür bemerkt.

§ 1592 a. Wenn man durch eine Auflösung von Helicin in gewöhnlichem Alkohol Chlorgas leitet, so bildet sich nach einiger Zeit eine körnige, weisse, dem Stärkekleister ähnliche Substanz. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark und enthält nach beendigter Reaction die Producte der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich eine neue Menge der weissen Substanz ab.

Dieser Körper zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das getrocknete Helicin; er ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Alkohol. Bei der Einwirkung der Säuren, der Alkalien oder der Synaptase bildet er weder Krümelzucker, noch Chlorsalicylhydrür. Er unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Chlorhelicin.

§ 1592 b. Benzoyl-Helicin[1]), $C_{26}H_{15}(C_{14}H_5O_2)O_{14} = C_{40}H_{20}O_{16}$. Man erhält es, wenn man in der Kälte Benzoyl-Salicin (Populin, § 1600) in der 10—12 fachen Menge reiner Salpetersäure auflöst. Es verwandelt sich beim Sieden mit gebrannter Magnesia in Helicin und in Benzoësäure. Durch Synaptase wird es nicht zersetzt; durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien verwandelt es sich in Benzoësäure, Salicylhydrür und Krümelzucker:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzoyl-Helicin (Populin).}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoë-säure.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicyl-hydrür.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}.$$

Saligenin.

Zusammensetzung: $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_5O_2, H + H_2$.

§ 1593. Diese Substanz[2]) bildet sich bei der Umwandelung des Salicin (§ 1597) durch Synaptase (§ 1477 Anmerkung).

Man stellt es auf folgende Weise dar: Man zertheilt 50 Th. fein gepulvertes Salicin in 200 Th. Wasser, setzt dem Gemenge etwa 3 Th. Synaptase hinzu und erhält das Ganze 10—12 Stunden lang auf dem

---

1) Piria (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIV. p. 278; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 245; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 321; Pharm. Centralbl. 1852 p. 151; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1852 p. 661.

2) Piria (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 257; Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 75; LVI. p. 37 und 70; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 324.

Wasserbade bei einer Temperatur von 40°. Während dieser Zeit zersetzt sich das Salicin in Krümelzucker und Saligenin, welches grösstentheils in kleinen Rhomboëdern herauskrystallisirt. Um den in Wasser gelösten Theil noch zu gewinnen, schüttelt man die wässrige Flüssigkeit einigemal mit dem gleichen Volumen Aether, welcher das Saligenin löst, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt. Der Rückstand des Abdampfens erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, aus breiten perlmutterglänzenden Schuppen bestehenden, dem Cholesterin ähnlichen Masse. Es wird durch Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge siedenden Wassers gereinigt.

Wenn man die Flüssigkeit, aus der das Saligenin abgeschieden worden ist, bis zum Sieden erhitzt, damit die Synaptase coagulire, so erhält man aus derselben bei vorsichtigem Abdampfen Krümelzuckerkrystalle.

Das Saligenin krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in ausgezeichnet schönen, rhombischen, perlmutterglänzenden Tafeln; es löst sich in siedendem Wasser fast in jedem Verhältniss; bei 22° braucht es zu seiner Lösung 15 Th. Wasser. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Eine Lösung des Salicins ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Bringt man es im Vacuum über concentrirte Schwefelsäure, so verflüchtigt es sich zum Theil, während ein anderer Theil sich mit einem carmoisinrothen Häutchen überzieht.

Wird das Saligenin erhitzt, so schmilzt es zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit; bei 100° verflüchtigt es sich und sublimirt zum Theil, bei höherer Temperatur aber verändert es sich unter Abgabe von Wasser- und Salicylhydrürdämpfen. Setzt man das Erwärmen längere Zeit fort, so verdickt es sich und bildet endlich eine harzähnliche Substanz, welche alle Eigenschaften des Saliretins besitzt.

Verdünnte Säuren verwandeln es bei gelinder Wärme in Saliretin; diese Umwandelung findet viel schneller als die des Salicins unter den nämlichen Umständen statt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es eben so wie das Salicin intensiv roth.

Concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme unter Entwickelung von salpetrigsauren und Kohlensäuredämpfen und Bildung von Pikrinsäure. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Salicyl-

hydrür; zugleich bilden sich auch gelbe Krystalle von Nitrosalicylhydrür.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert Kali das Saligenin nicht merklich, scheint sich jedoch damit zu verbinden. Mit Kalihydrat erhitzt, bildet das Saligenin unter Wasserstoffentwickelung salicylsaures Kali:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} + KO, HO = \underbrace{C_{14}H_5KO_6}_{\text{Salicylsaures Kali.}} + 2\,H_2.$$

Ammoniak löst es in der Kälte auf, ohne es zu verändern; an der Luft färbt sich die Lösung nach und nach grün. Säuren entfärben die grüne Lösung.

Durch mehrere oxydirende Körper wird das Saligenin in der Wärme in Salicylhydrür verwandelt. Chromsäure, zweifach chromsaures Kali, Silberoxyd bewirken diese Umwandelung. Rothes Quecksilberoxyd ist ohne Einwirkung, ein Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure bildet nur Kohlensäure und Ameisensäure ohne Spuren von Salicylhydrür. Mit Platinschwarz in einem Mörser zusammengerieben, entwickelt es Salicylhydrür, ohne dass sich Kohlensäure und andere Producte bildeten.

Die wässrige Lösung des Saligenins wird weder durch salpetersaures noch neutrales essigsaures Bleioxyd, noch durch Kupfer-, Kalk-, Barytsalze, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Brechweinstein gefällt. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung.

Eisenoxydsalze bewirken in der wässrigen Lösung des Saligenins eine intensive indigblaue Färbung; in weingeistigen und ätherischen Lösungen entsteht sie nicht. Durch Säuren, Chlor und Wärme wird sie zerstört.

Chlor greift das Saligenin unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung einer harzigen Substanz an, die sich nach und nach in Krystalle verwandelt. Brom verhält sich ähnlich.

Leitet man Chlor durch eine concentrirte Lösung von Saligenin, so bildet sich Trichlorphenylsäure (§ 1359).

§ 1594. Saliretin[1]), $C_{28}H_{12}O_4$. Dieser Körper bildet sich,

1) Piria (1838), Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 318; (3) XIV. p. 268; Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 151; Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 285;

wenn man in der Wärme eine verdünnte Säure auf Saligenin einwirken lässt:

$$2\,\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} = \underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Saliretin.}} + 4\,HO.$$

Man erhält das Saliretin auch aus dem Salicin. Die meisten Säuren, selbst im sehr verdünnten Zustande, bewirken diese Umwandelung, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Flüssigkeit bis zur Siedehitze sich steigere. Die dabei sich bildende harzähnliche Substanz sammelt sich an der Oberfläche an. Sie ist gewöhnlich gelblich, zuweilen vollkommen weiss; die Farbe variirt jedoch. Im Allgemeinen fällt das Product um so reiner aus, je mehr Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) man zu seiner Darstellung anwendete. (Bei Anwendung von Salicin bleibt Krümelzucker in Lösung. Nach Piria verlieren 100 Th. Saligenin beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure zwischen 120 und 130° 15,39 Proc. Wasser; Theorie 14,52 Proc.)

Das Saliretin ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Durch Wasser wird es aus diesen Lösungen gefällt. Kali und Natron lösen es gleichfalls auf und die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; Säuren fällen aber daraus das Saliretin als eine weisse, gallertartige Masse; selbst Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es blutroth; concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Siedehitze in Pikrinsäure, nicht aber in Oxalsäure.

Bei der trocknen Destillation liefert es phenylige Säure, Wasser und hinterlässt Kohle in reichlicher Menge.

Gechlorte Derivate des Saligenins.

§ 1595. Die gechlorten Derivate des Saligenins[1]) bilden sich bei der Einwirkung von Synaptase auf die gechlorten Derivate des Salicins (§ 1599).

Alle diese Derivate besitzen wie das Saligenin selbst die Eigen-

XVI. p. 412; XVII. p. 241; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 215; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 19; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 84.

1) Piria (1845), a. a. O.

schaft, sich, mit Säuren zusammengebracht, in harzähnliche Substanzen zu verwandeln.

Chlorsaligenin, $C_{14} H_7 Cl O_4$. Behandelt man Chlorsalicin mit Synaptase, so erhält man Krümelzucker und Chlorsaligenin. Man krystallisirt das Product aus heissem Wasser um. Das Chlorsaligenin bildet schöne, farblose, rhombische Tafeln, die dem Saligenin äusserst ähnlich sind. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether auf, bläuen Eisenoxydsalze und verwandeln sich durch Säuren in ein Harz (*Chlorsaliretin*?). Concentrirte Schwefelsäure färbt das Chlorsaligenin schön grün.

Bichlorsaligenin, $C_{14} H_6 Cl_2 O_4$. Es scheint sich bei der Einwirkung von Synaptase auf Bichlorsalicin zu bilden.

Ueberchlorsaligenin, $C_{14} H_5 Cl_3 O_4$. Das Ueberchlorsalicin zersetzt sich mit Synaptase zusammengebracht, nur mit der grössten Schwierigkeit.

Zuckerderivate des Saligenins.

§ 1596. Das Salicin enthält die Elemente des Krümelzuckers und des Saligenins, minus die Elemente des Wassers, und kann sich unter gewissen Bedingungen in Krümelzucker und Saligenin verwandeln:

$$\underbrace{C_{26} H_{18} O_{14}}_{\text{Salicin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} + \underbrace{C_{14} H_8 O_4}_{\text{Saligenin.}}.$$

Das Populin ist Salicin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Benzoyl ersetzt worden ist; es lässt sich in Salicin überführen.

§ 1597. Salicin, $C_{26} H_{18} O_{14}$. Diese von Fontana entdeckte und von Leroux zuerst rein dargestellte Substanz [1]) findet sich in der Rinde der bitter schmeckenden Weiden- und Pappelarten. (Nach

---

1) Leroux (1830), Ann. de Chim. et de Phys. XLIII. p. 440; Pelouze und J. Gay-Lussac, ibid. XLIV. p. 220; Poggend. Annal. XIX. p. 304; Ann. der Chemie und Pharm. I. p. 43; Piria, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 281; (3) XIV. p. 296; Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 151; LVI. p. 49; Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 285; XVI. p. 412; XVII. p. 241; XXXVI. p. 321; Otto, Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. p. 294; Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XV. p. 202; XVII. p. 306; Marchand, ibid. XXVI. p. 385; Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 297; XXXIII. p. 224; Journ. für prakt. Chem. XVII. p. 298; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 215; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 19; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 84.

Braconnot kommt sie besonders in den Rinden von *Salix helix*, *S. fissa*, *S. amygdalina*, *Populus tremula*, *P. graeca* vor. Die Rinde von *Salix alba*, *S. triandra*, *S. fragilis*, *S. capraea*, *S. viminalis*, *S. babylonica*, *S. bicolor*, *S. incana*, *S. daphnoïdes*, *S. russiliana* enthält kein Salicin; eben so die Rinde von *Populus angulosa*, *P. nigra*, *P. virginica*, *P. monilifera*, *P. grandiculata*, *P. fastigiata*, *P. balsamea*.)

Wöhler[1]) fand das Salicin in dem Castoreum. (Bekanntlich nähren sich die Biber vorzugsweise von Weidenrinden.)

Nach Buchner[2]) enthalten die Blüthenknospen von *Spiraea ulmaria* Salicin, welches als die Quelle des in den Blüthen auftretenden Salicylhydrürs (vergl. § 1574) zu betrachten ist.

Nach Wicke[3]) ist es sehr wahrscheinlich, dass die Bildung des Salicylhydrürs auf einen ursprünglichen Gehalt der Pflanze an Salicin deutet, eben so wie die der Blausäure auf einen Gehalt der Pflanze an Amygdalin. Dieser Ansicht nach würde das Salicin sich in allen krautartigen Spiraeen (*Spiraea digitata*, *Sp. lobata*, *Sp. filipendula*) und in der *Crepis foetida*, einer Synantheree, finden.

Nach Peschier[4]) verfährt man bei der Darstellung des Salicins auf folgende Weise: Die Weidenrinde wird getrocknet und zerschnitten und eine bis zwei Stunden lang mit Wasser gekocht; man colirt die Flüssigkeit und presst den Rückstand aus. Zu der Flüssigkeit setzt man basisch essigsaures Bleioxyd, so lange als noch ein Niederschlag sich bildet; der Niederschlag wird vermittelst eines Filters getrennt und das Filtrat mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Kalkes gekocht. Dieses Salz zersetzt das überschüssige basisch essigsaure Bleioxyd, sättigt die Essigsäure und entfärbt die Flüssigkeit.

Man decantirt dieselbe und dampft sie bis zur Extractconsistenz ab; das Product wird noch warm zwischen Fliesspapier ausgepresst

---

1) Wöhler, Ann. der Chem. u. Pharm. LXVII. p. 360; Buchn. Repert. (3) II. p. 90; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 895.

2) Buchner (1853), Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 51; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 284; Pharm. Centralbl. 1853 p. 234; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 569.

3) Wicke, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 175; XCI. p. 374; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 235.

4) Peschier, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 418.

und sodann mit Alkohol von 34 Graden behandelt; die weingeistige Lösung wird filtrirt und der Weingeist davon abdestillirt. Beim Abdampfen des Rückstandes krystallisirt das Salicin heraus.

Duflos [1]) schlägt folgende kürzere Methode vor: er erschöpft die Weidenrinde durch Auskochen mit Wasser, concentrirt die Auszüge durch Abdampfen so weit, bis die Flüssigkeit dem Gewichte nach dreimal so viel beträgt, als die angewendete Weidenrinde. Dieselbe wird sodann 24 Stunden lang mit fein geschlämmtem Bleioxyd digerirt und dann die klare Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke abgedampft. Nach einigen Tagen bildet sich eine krystallinische Masse, welche von der Mutterlauge getrennt und durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird.

§ 1597 a. Das Salicin ist weiss, krystallisirt in Blättchen, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Terpentinöl; bei gewöhnlicher Temperatur löst Wasser etwa 3,5 Proc. Salicin auf; Alkohol löst weit weniger. Es schmilzt bei 120° und verliert bis zu 200° kein Wasser; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Seine Lösungen schmecken bitter und sind auf Pflanzenfarben ohne Wirkung. Sie lenkt die Polarisationsebene nach links ab; $(\alpha)r = -55°8$.

Die Lösung wird weder durch neutrales, noch basisches essigsaures Bleioxyd, noch Leimlösung, noch Galläpfeltinctur gefällt.

Die Analyse des Salicins gab folgende Zahlen:

	Piria.		*Marchand.*		*Erdmann.*
Kohlenstoff	54,87	54,24	54,74	54,38	54,88
Wasserstoff	6,36	6,39	6,45	6,37	6,35
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,
	Otto.		*Mulder.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	54,47	54,50	54,13	54,63	54,55
Wasserstoff	6,38	6,38	6,19	6,30	6,29
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	39,16
					100,00.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salicin blutroth. Wasser entfärbt das Product, in der Lösung befindet sich sodann eine gepaarte Säure [2]) und unverändertes Salicin. Wird das Gemenge er-

1) Bouchardat, Compt. rend. XVIII. p. 298.

2) Mulder nennt diese Säure Rufinschwefelsäure. Er giebt über dieselbe folgendes an: Bringt man Salicin in kleinen Mengen zu concentrirter Schwe-

hitzt, so bildet sich auch zugleich ein harzähnlicher Körper (*Saliretin* Piria's? *Olivin* [1]) Mulder's, *Rutilin* Braconnot's). Die rothe Färbung des Salicins durch concentrirte Schwefelsäure kann dazu dienen, das Salicin in den Weidenrinden nachzuweisen.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, spaltet sich das Salicin in Krümelzucker und in Saligenin. Kocht man das Gemenge, so erhält man Krümelzucker und Saliretin (§ 1594):

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} + \underbrace{C_{14}H_{8}O_{4}}_{\text{Saligenin.}}.$$

Behandelt man Salicin in der Kälte mit sehr verdünnter schwacher Salpetersäure, so verwandelt es sich in Helicin (§ 1591):

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}} + O_2 = 2\,HO + \underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin.}}.$$

Wenn man Salicin mit Salpetersäure, die mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt ist, ein- oder zweimal aufkochen lässt, so wird es gelb und entwickelt rothe Dämpfe, so wie den Geruch nach Salicylhydrür; die Eisenoxydsalze ertheilen sodann der Flüssigkeit eine Tintenfärbung. Beim ruhigen Stehen scheidet sich Salicylhydrür ab, dessen Menge zunimmt, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig abdampft, ohne sie jedoch kochen zu lassen. Wenn man dagegen bis zum Sieden erhitzt, so klärt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit Nadeln ab, welche durch Eisenoxydsalze

---

felsäure, so erhält man eine orangegelbe Flüssigkeit, die durch Wasser entfärbt wird. Beim Sättigen mit Kreide nimmt die entfärbte Flüssigkeit eine rothe Färbung an und enthält sodann rufinschwefelsauren Kalk. Dieses Salz ist unlöslich in Alkohol. Man dampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher das unveränderte Salicin auflöst. Wenn das Salz durch Abdampfen sauer geworden ist, muss man es von Neuem mit Kreide sättigen.

Das *Kalksalz* ist ein kastanienbraunes, zerfliessliches, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auflöst.

Das *Bleisalz* ist in Wasser unlöslich und wird durch doppelte Zersetzung erhalten.

Das *Silber-*, *Kupfer-* und *Quecksilbersalz* sind löslich.

Das Kalksalz gab 42,50 Kohlenstoff, 4,18 Wasserstoff, 8,06 Kalk, 22,48 Schwefelsäure.

Es scheint nicht, als habe Mulder mit reinen Substanzen gearbeitet.

1) Das Olivin ist wahrscheinlich nur unreines Saliretin. Nach Mulder ist es ein dunkelolivengrünes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, krystallinisches Pulver. Siehe Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIII. p. 228.

geröthet werden und aus Nitrosalicylsäure bestehen. Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure geht endlich das Salicin in Pikrinsäure über. Dabei bildet sich auch Oxalsäure.

Mit Bleisuperoxyd erhitzt, giebt das Salicin ameisensaures Bleioxyd.

Siedende Lösungen der Alkalien lösen das Salicin auf, ohne es zu zersetzen. Mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Wasserstoffgas in reichlicher Menge und verwandelt sich endlich in salicylsaures und oxalsaures Kali.

Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert das Salicin viel Ameisensäure und Kohlensäure; ein Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwandelt es in Kohlensäure, Ameisensäure und Salicylhydrür.

Bei der einfachen Destillation giebt es auch nicht unbedeutende Mengen von Salicylhydrür, das Product ist aber durch brenzliche Substanzen verunreinigt. Mit Aetzkalk destillirt, giebt es ein Gemenge von phenyliger Säure (*Salicon* von Stenhouse) und phenyliger Säure.

Chlor verwandelt das Salicin in Chlorsalicin, Bichlorsalicin und Ueberchlorsalicin (§ 1599). Ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt das Salicin in Perchlorchinon (§ 1461).

Eine Lösung von Synaptase spaltet das Salicin in Krümelzucker und in Saligenin.

Das Salicin wird zuweilen in der Medicin als Fiebermittel angewendet. Nach dem Genuss von Salicin geht dasselbe theilweise unverändert in den Harn über; als Zersetzungsproducte finden sich in dem Harn Saligenin, Salicylhydrür und Salicylsäure [1]).

Ob als Zersetzungsproduct des Salicins im Organismus phenylige Säure gebildet werde, ist noch unentschieden (Ranke).

§ 1598. Das Salicin-Bleioxyd, $C_{26}H_{14}Pb_4O_{11}$ (?) erhält man nach Piria, wenn man zu einer concentrirten warmen Lösung von Salicin einige Tropfen Ammoniak setzt und sodann nach und nach basisch essigsaures Bleioxyd hinzufügt; man hört mit dem Zusatze des Bleisalzes auf, sobald ungefähr die Hälfte des Salicins gefällt ist.

1) Laveran und Millon, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XII. p. 145; Berzelius' Jahresber. XXV. p. 907; Ranke (1852), Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 1; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 711.

Man erhält so einen weissen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen der Stärke gleicht. Sein Geschmack ist bitter und süsslich. Es ist löslich in Essigsäure und in Kalilauge.

Säuren, selbst die schwächsten, zersetzen es unter Abscheidung von Salicin. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth.

Beim Trocknen bei 100° verliert es kein Wasser.

Unter gewissen, noch nicht genau ermittelten Umständen erhält man Bleiverbindungen von verschiedener Zusammensetzung.

§ 1599. Vermittelst des Salicins lassen sich mehrere gechlorte Derivate darstellen[1]).

Das Chlorsalicin enthält $C_{26}H_{17}ClO_{14} + 4\,Aq$. im krystallisirten Zustande. Setzt man krystallisirtes Salicin der Einwirkung von Chlorgas aus, so erhält man eine rothe Harzsubstanz von der Consistenz des gewöhnlichen Terpentins, während sich zugleich reichliche Salzsäuredämpfe entwickeln. Wenn man, anstatt trocknes Salicin anzuwenden, einen Strom Chlorgas in einen aus 4 Th. Wasser und 1 Th. fein gepulvertem Salicin bestehenden Brei leitet, so löst sich nach und nach Alles auf und es bildet sich ein krystallinischer, perlmutterglänzender Niederschlag, dessen Menge schnell zunimmt. Das Product wird ausgepresst, zwischen Fliesspapier getrocknet, zwei- bis dreimal mit Aether geschüttelt, um eine kleine Menge einer Harzsubstanz zu entfernen, und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das Chlorsalicin krystallisirt in langen, seidenglänzenden und sehr leichten Nadeln, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, schmilzt darauf zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich endlich unter Verbreitung von Salzsäuredämpfen und Hinterlassung eines Kalkrückstandes. Sein Geschmack ist bitter und dem des Salicins ähnlich.

Mit Synaptase zusammengebracht, zersetzt sich das Chlorsalicin in Krümelzucker und Chlorsaligenin:

$$\underbrace{C_{26}H_{17}ClO_{14}}_{\text{Chlorsalicin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_7ClO_4}_{\text{Chlorsaligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}.$$

Concentrirte Schwefelsäure löst es unter röthlicher Färbung.

---

1) Piria (1838), a. a. O.

Verdünnte Säuren zersetzen es beim Erwärmen vollständig in Krümelzucker und ein Harz, welches letztere von der Zersetzung des Chlorsaligenins herrührt.

Das Bichlorsalicin, $C_{26}H_{16}Cl_2O_{14} + 2$ Aq. wird bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorsalicin erhalten. Es bildet lange, seidenglänzende, schneeweisse Nadeln. Es ist geruchlos, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sein Geschmack ist bitterlich. Bei 100° verliert es 5,0 Proc. Krystallwasser.

Bei der trocknen Destillation bildet es unter anderen Producten auch Chlorsalicylhydrür. Seine wässrige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Verdünnte Säuren verwandeln das Bichlorsalicin in Krümelzucker und in ein röthliches Harz. Synaptase wirkt auf dasselbe wie auf Chlorsalicin ein.

Das Ueberchlorsalicin, $C_{26}H_{15}Cl_3O_{14} + 2$ Aq. bildet sich, wenn man Chlorgas durch ein erwärmtes Gemisch von Wasser und Bichlorsalicin leitet, in welchem sich Marmorstückchen befinden, um das Product vor der weiteren Zersetzung durch die entstandene Salzsäure zu bewahren. Es fällt sodann als gelbes, krystallinisches Pulver nieder. Es wird zwei- bis dreimal mit Aether geschüttelt und in der Wärme aus schwachem Alkohol umkrystallisirt.

So dargestellt erscheint das Ueberchlorsalicin in gelblichen, geruchlosen Nadeln, die einen bitteren Geschmack besitzen. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Die Synaptase spaltet es in die beiden vorstehenden gechlorten Körper.

§ 1600. Populin, Benzoyl-Salicin, $C_{40}H_{22}O_{16} + 4$ Aq. = $C_{26}H_{17}(C_{14}H_5O_2)O_{14} + 4$ Aq. Dieser Körper[1]) repräsentirt Salicin, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Benzoyl ersetzt worden ist, und kommt in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel (*Po-*

1) Braconnot (1830), Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 311; Berzelius' Jahresber. XI. p. 286; Piria (1852), Compt. rend. XXXIV. p. 138; Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIV. p. 278; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 245; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 321; Pharm. Centralbl. 1852 p. 151; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 660.

pulus tremula) und wahrscheinlich auch anderer Pappelarten vor. Die Blätter der Zitterpappel geben das meiste Populin. Man kocht die Blätter mit Wasser aus und giesst in die noch warme Abkochung basisch essigsaures Bleioxyd; es bildet sich ein gelber Niederschlag. Die Flüssigkeit wird filtrirt und sodann zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Populin als voluminöser krystallinischer Niederschlag ab. Man erhitzt ihn mit der etwa 160fachen Menge Wasser und etwas Thierkohle und filtrirt die siedende Lösung.

Das Populin setzt sich beim Erkalten in vollkommen farblosen, seideglänzenden und äusserst feinen Nadeln ab. Es schmeckt süss und dem Süssholz ähnlich. Es bedarf zu seiner Lösung etwa 2000 Th. kaltes und 70 Th. siedendes Wasser; leichter löslich ist es in siedendem Alkohol. Es löst sich in der Kälte leicht in concentrirter Essigsäure, so wie in anderen Säuren.

Bei 100° verliert es 4 At. Krystallwasser. Bei der Destillation bläht es sich auf und giebt ein öliges Product, welches beim Erkalten erstarrt und krystallisirt. Dieses Product enthält nach Braconnot Benzoësäure.

Durch die Einwirkung verdünnter und siedender Säuren verwandelt sich das Populin in Benzoësäure, Saliretin und Glucose. Mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, giebt es Salicylhydrür in reichlicher Menge. Beim Sieden mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich in Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Kocht man Populin mit Barytwasser, so erhält man nach einigen Minuten eine vollkommen klare Lösung, welche nach der Abscheidung des überschüssigen Barytwassers durch einen Strom Kohlensäure, nur benzoësauren Baryt und Salicin enthält (Piria):

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin.}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin.}}.$$

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Populin in Benzoyl-Helicin (§ 1592 c).

Durch Synaptase wird das Populin nicht verändert.

Wasserfreie Salicylsäure.

Syn.: Salicylsaure Salicylsäure.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_{10} = C_{14}H_5O_5, C_{14}H_5O_5$.

§ 1601. Man erhält die wasserfreie Salicylsäure [1]), indem man Phosphoroxychlorür auf getrocknetes salicylsaures Natron auf dieselbe Weise, wie es bei den übrigen wasserfreien Säuren beschrieben worden ist, einwirken lässt. Die Reaction ist nicht ganz einfach, denn wenn man beide Körper genau in dem Verhältniss der Aequivalente (1 At. Oxychlorür auf 6 At. salicylsaures Natron) anwendet, so bemerkt man stets Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Letzterer Körper ist das Product einer secundären Einwirkung, wie sogleich gezeigt werden wird. Das Product der Reaction des Phosphorchlorürs und des salicylsauren Natron ist äusserst hart und sehr schwer aus dem Gefässe zu entfernen; erhitzt man es mit Wasser, so verwandelt es sich in eine pflasterähnliche Masse, die erst nach längerer Zeit wieder fest wird. Diese zähe Substanz löst sich zum Theil in siedendem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten als dickes Oel ab, das erst mit der Zeit erstarrt. Dieser Körper ist die wasserfreie Salicylsäure, wenigstens den Reactionen mit den Alkalien nach zu schliessen, bei welchen er in salicylsaures Alkali übergeführt wird. Siedender Aether löst ihn gleichfalls auf und hinterlässt ihn nach dem Verdunsten als pflasterähnliche Masse. Siedendes Wasser führt ihn in Salicylsäure über.

§ 1602. Das Salicylid, $C_{28}H_8O_8$ (wasserfreie Salicylsäure minus $2HO$) ist der unlösliche Theil, der beim Behandeln der bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf salicylsaures Natron sich bildenden zähen Masse mit siedendem Alkohol zurückbleibt. Es ist eine weisse, im härteren Zustande pulverförmige, amorphe Substanz, die durch siedendes Wasser nicht angegriffen wird, sich in siedendem Aether nicht und sehr wenig in siedendem Alkohol löst. In der Wärme schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarrt. Es wird durch eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron nicht angegriffen;

---

1) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 322; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 456.

siedendes Ammoniak verwandelt es langsam, siedendes Kali ziemlich schnell in salicylsaures Kali.

Die Bildung des Salicylid[1]) erklärt die Salzsäureentwickelung bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf salicylsaures Natron:

$$\underbrace{4\,C_{14}H_5NaO_6}_{\text{Salicylsaures Natron.}} + PCl_3O_2 = \underbrace{C_{28}H_8O_8}_{\text{Salicylid.}} + \underbrace{C_{28}H_{10}O_{10}}_{\text{Wasserfreie Salicylsäure.}}$$

$$+ NaCl + 2\,HCl + PO_5,\ 3\,NaO.$$

§ 1603. Wasserfreie Aceto-Salicylsäure[2]), essigsaure Salicylsäure, salicylsaure Essigsäure, $C_{18}H_8O_8 = C_{14}H_5O_5$, $C_4H_3O_3$. Salicylsaures Natron wird in der Kälte von Acetylchlorür lebhaft angegriffen; das Gemisch ist anfänglich flüssig, erhärtet aber nach einiger Zeit vollständig. Zertheilt man das Product in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, so löst es sich unter Aufbrausen auf; diese Auflösung geht in Folge einer Zersetzung der wasserfreien Aceto-Salicylsäure in salicylsaures und essigsaures Natron vor sich.

Wasserfreie Benzoë-Salicylsäure[3]), benzoësaure Salicylsäure, salicylsaure Benzoësäure, $C_{28}H_{10}O_8 = C_{14}H_5O_5$, $C_{14}H_5O_3$. Man erhält diesen Körper durch Einwirkenlassen von Benzoylchlorür auf salicylsaures Natron. Er erscheint als eine pflasterähnliche, schwierig zu reinigende Masse, welche durch siedendes Wasser schnell in ein Gemenge von Benzoësäure und Salicylsäure verwandelt wird. Aether löst ihn auf.

Bei der trocknen Destillation giebt die wasserfreie Benzoë-Salicylsäure benzoësaures Phenyloxyd (§ 1522), so wie in Kali lösliche Producte.

Salicylsäure[4]).

Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_6 = C_{14}H_5O_5,\ HO$.

§ 1603 a. Diese Säure bildet sich durch Oxydation des Salicylhydrürs durch Kalihydrat (Piria), so wie bei der Einwirkung von

1) Gerhardt (1852), a. a. O. Das Salicylid erinnert an das in ähnlicher Beziehung zur Milchsäure stehende Lachid.

2) Gerhardt (1852), a. a. O.

3) Gerhardt (1852), a. a. O.

4) Piria (1838), Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 298; Ann. der Chem.

salpetriger Säure auf Phenyl-Carbaminsäure oder Anthranilsäure (§ 125; Gerland). Es entsteht ferner bei der Verwandlung des Salicins, Indigs, Cumarins etc.

Bei der Darstellung der Salicylsäure [1]) erhitzt man Salicylhydrür mit überflüssigem Kali, so lange sich Wasserstoffgas entwickelt; man löst das Product in Wasser und fällt mit Salzsäure. Die Salicylsäure scheidet sich sodann in Krystallbüscheln ab, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt.

Wenn es sich um die Darstellung der Salicylsäure in grösserem Massstabe handelt, ist die Anwendung von Salicin vorzuziehen. Man schmilzt zu diesem Zwecke Kali in einem Silbertiegel und trägt unter fortwährendem Umrühren Salicin in kleinen Portionen ein.

Die Masse schäumt und entwickelt Wasserstoffgas in reichlicher Menge; zu starke Erhitzung muss sorgfältigst vermieden werden, man muss ferner das Kali im Ueberschusse anwenden, ausserdem wird man unter grossem Verlust an Substanz ein Harz erhalten. Man löst die Masse mit Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure.

Ein noch vortheilhafteres Material als das Salicin ist das Gaultheriaöl (salicylsaures Methyloxyd, § 1606). Man braucht dieses Oel nur einige Minuten lang mit Kali zu kochen und die abgekühlte Lösung mit Salzsäure zu fällen. Das Gaultheriaöl giebt fast die ganze, von der Theorie verlangte Menge.

Schmilzt man Indigo mit Kali und destillirt sodann die Masse mit Schwefelsäure, so zeigt das Destillat die Reactionen der Salicyl-

---

und Pharm. XXX. p. 151; (1855) ibid. XCIII. p. 262; Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 285; XVII. p. 241; Gerhardt, Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 19; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 84; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 90; Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 61; Delalande, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VI. p. 343; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 332; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 257; F. R. Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 385.

1) Gerland (1852), Chem. Soc. Quart. Journ. V. p. 133; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 143; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 110; Pharm. Centralbl. 1853 p. 801; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 493; 1853 p. 457. Eine Notiz bezüglich der Constitution der Salicylsäure siehe Kolbe, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 148; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 433; vergl. auch Bd. I. p. 244.

säure; letztere setzt sich zuweilen in der Retorte in krystallinischer Form ab (Cahours).

Endlich erhält man salicylsaures Kali, wenn man Cumarin (§ 1635) oder Cumarinsäure mit sehr starker Kalilauge kocht.

Die Salicylsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, weit löslicher in siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in langen Nadeln abscheidet. Sie röthet Lakmus und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Alkohol löst sie in grösserer Menge als das Wasser und scheidet sie beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich voluminösen vierseitigen schiefen Prismen ab. Holzgeist löst sie, besonders in der Wärme, ziemlich leicht. Aether löst sie bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich bedeutender Menge, in noch grösserer in der Wärme; aus der Lösung scheidet sich die Säure beim freiwilligen Verdunsten in sehr grossen Krystallen ab. Siedendes Terpentinöl löst ungefähr den fünften Theil seines Gewichts auf.

Die wässerige Lösung der Salicylsäure ist auf das polarisirte Licht ohne Wirkung (Bouchardat).

Die Salicylsäure schmilzt bei 158°. In reinem Zustande sublimirt sie unverändert bei höherer Temperatur. Die unreine Säure zersetzt sich bei der Destillation zum grössten Theil, wobei sich Kohlensäure und phenylige Säure bildet.

Die wässerige Lösung nimmt auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes eine Tintenfarbe an; Salzsäure zerstört diese Farbe und führt sie in gelb über. Nach Dollfus [1]) ist Salicylsäure ein weit empfindlicheres Reagens auf Eisenoxyd, als Schwefelcyankalium.

Mit verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd erhitzt, giebt die Salicylsäure Ameisensäure. Wasserfreie Schwefelsäure verwandelt die Salicylsäure in Sulfo-Salicylsäure.

Rauchende Salpetersäure führt die Salicylsäure in der Kälte in die Nitrosalicylsäure über. Durch fortgesetzte Einwirkung erhält man Pikrinsäure. Dieselben Producte erhält man beim Behandeln der Salicylsäure mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure.

Chlor und Brom bilden bei ihrer Einwirkung auf Salicylsäure mehr oder weniger gechlorte oder gebromte Producte. Ein Gemenge

1) Dollfus, Journ. für prakt. Chem. LX. p. 256; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 672.

von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt die Salicylsäure in Ueberchlorchinon (Chloranil).

§ 1603 b. Ampelinsäure, *isomer mit der Salicylsäure*, $C_{14}H_6O_6$. Laurent[1]) bezeichnet mit diesem Namen eine Säure, die er in kleiner Menge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das zwischen 80 und 150° siedende Schieferöl (*huile de schiste*) und das zwischen 130 und 160° siedende Steinkohlentheeröl erhielt. Neben der Ampelinsäure bildet sich bei dieser Behandlung Pikrinsäure und eine flockige Substanz; man dampft die Flüssigkeiten ab und trennt die beiden genannten, zuerst sich ausscheidenden Körper. Man neutralisirt sodann die Mutterlaugen durch Ammoniak und verdampft fast bis zur Trockne. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, welcher das ampelinsaure Ammoniak und eine geringe Menge pikrinsaures Ammoniak auflöst. Die Flüssigkeit wird wieder zur Trockne verdunstet und der Rückstand abermals mit Alkohol ausgezogen.

Der Alkohol wird von der Flüssigkeit abdestillirt, der Rückstand, aus dem Ammoniaksalz der Ampelinsäure bestehend, in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Salpetersäure gefällt. Die Ampelinsäure setzt sich sodann in Flocken ab.

Die Ampelinsäure ist weiss, geruchlos, in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Wasser; die Lösung röthet Lakmus. In Alkohol und siedendem Aether löst sie sich ziemlich leicht; beim Erkalten scheiden sie diese Lösungsmittel als ein kaum krystallinisches Pulver ab.

Sie schmilzt über 260° und destillirt unverändert über.

Schwefelsäure löst sie in der Wärme auf; Wasser fällt sie aus dieser Lösung unverändert.

Nach dem Sättigen mit Ammoniak zeigt die Ampelinsäure folgende Reactionen: mit Chlorcalcium entsteht ein weisser Niederschlag; in der Wärme entsteht kein Niederschlag; aus dem Gemisch setzen sich beim Erkalten Krystalle ab. Mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, Manganchlorür, Quecksilberchlorid bildet sich kein Niederschlag. Mit essigsaurem Nickeloxydul entsteht ein grünlicher, mit essigsaurem Kupferoxyd ein bläulich grüner Niederschlag, mit essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd weisse Niederschläge.

§ 1603 c. Oxybenzoësäure, isomer mit der Salicylsäure

1) Laurent (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 325.

und Ampelinsäure, $C_{14} H_6 O_6$. Gerland[1]) erhielt als Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzaminsäure röthliche Flocken, deren Analysen wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ergaben. Diese Substanz erliegt unter dem Einflusse der salpetrigen Säure einer weiteren Zersetzung; es bilden sich, wenn jene in Wasser zertheilt ist, Bläschen von Stickstoffgas und man erhält eine klare roth gefärbte Lösung. Letztere wird am schnellsten erhalten, wenn man die salpetrige Säure auf eine heisse, concentrirte Lösung von Benzaminsäure einwirken lässt, da unter anderen Umständen das Harz sich weit schwieriger löst. Beim Erkalten krystallisirt die Oxybenzoësäure heraus. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, in kaltem nur wenig und verhält sich eben so gegen Alkohol; Thierkohle entzieht ihr allen Farbstoff, so dass ihre Reindarstellung keine Schwierigkeiten darbietet.

Die Oxybenzoësäure ist farblos oder schwach gelblich; sie scheidet sich aus ihren heissen Lösungen in Wasser oder Alkohol in kleinen Warzen oder als krystallinisches Pulver ab; an der Luft ist sie unveränderlich und verliert lufttrocken bei 100° nicht an Gewicht. Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus. Sie schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt unverändert, verflüchtigt sich auch schon beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösungen mit den Wasserdämpfen, die sie an kälteren Gegenständen in Form stark glänzender, weisser Nadeln absetzen.

Die Oxybenzoësäure unterscheidet sich von der Salicylsäure dadurch, dass sie nie in deutlichen Krystallen krystallisirt, während die Salicylsäure grosse Neigung hat, sich aus ihren Lösungen in Nadeln auszuscheiden; die Reaction mit Eisenchlorid gelingt unter keinen Umständen; sie unterscheidet sich endlich auch durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure.

Die salpetrige Säure wirkt sonach auf Benzaminsäure in derselben Weise ein, wie auf die isomere Anthranilsäure und die Producte sind wiederum isomer, aber nicht identisch:

$$\underbrace{C_{14} H_7 N O_4}_{\text{Benzaminsäure.}} + N O_3 = \underbrace{C_{14} H_6 O_6}_{\text{Oxybenzoësäure.}} + 2 N + H O.$$

1) Gerland (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 185; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 372.

Die Lösungen der Oxybenzoësäure in Wasser und Alkohol reagiren stark sauer.

Mit Alkalien geben sie leicht lösliche, schwierig in Krystallform darstellbare Verbindungen; die mit alkalischen Erden sind schwerer löslich und krystallisiren in Nadeln. Die Metallsalze der Oxybenzoësäure sind in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in einer Säure. Das *Bleisalz* ist farblos und hat die Zusammensetzung $C_{14} H_5 Pb O_6$.

Die Oxybenzoësäure zersetzt sich beim raschen Erhitzen in Kohlensäure und phenylige Säure; diese Zersetzung findet vollständig statt, wenn sie mit überschüssigem Kali destillirt wird. Die Oxybenzoësäure verhält sich in dieser Beziehung wie die isomere Salicylsäure.

Nitrooxybenzoësäure, $C_{14} H_5 N_2 O_{10} = C_{14} \left.\begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O_6$. Die Oxybenzoësäure wird von Salpetersäure viel leichter angegriffen, als Benzoësäure. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Entweichen von salpetriger Säure. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade bleibt eine gelbe Masse zurück, die sich leicht in heissem Wasser löst und beim Verdunsten desselben in schönen rhombischen Krystallen anschiesst. Sie zeichnen sich durch einen widrig bitteren Geschmack und ihr Vermögen aus, auch in verdünnter Lösung stark gelb zu färben.

Sie hat stark saure Eigenschaften, verbindet sich mit Basen zu theils krystallisirbaren Salzen und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Von den *nitrooxybenzoësauren Salzen* krystallisirt das *Kalisalz* $C_{14} \left.\begin{matrix} H \\ K \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O_6$ am leichtesten; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem, aus welchem es sich in schönen goldgelben glänzenden Prismen oder Nadeln absetzt; es hat in seinen äussern Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem pikrinsauren Kali. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz mit schwachem Verpuffen.

Schwefelammonium wirkt auf Nitrooxybenzoësäure unter Abscheidung von Schwefel, wahrscheinlich entsteht Amido-Oxybenzoësäure, wie aus Nitrobenzoësäure die Benzaminsäure.

Metallderivate der Salicylsäure. Salicylsaure Salze.

§ 1604. Die Zusammensetzung der gewöhnlichen salicylsauren Salze lässt sich durch die Formel

$$C_{14}H_5MO_6 = C_{14}H_5O_5, MO$$

ausdrücken. Piria hat aber neuerdings durch die Analyse gewisser salicylsaurer Salze gezeigt[1]), dass die Salicylsäure eine zweibasische Säure ist.

Die gewöhnlichen salicylsauren Salze sind demnach saure Salze und die von Piria dargestellten Salze neutrale Salze. Diese Verhältnisse sind denen gleich, welche die Asparaginsäure zeigt.

Wir kommen in dem allgemeinen Theile dieses Werkes wieder auf diesen Gegenstand zurück.

Das Kalisalz, Natronsalz, Barytsalz, Strontiansalz, Kalksalz, Magnesiasalz und Zinksalz sind löslich und krystallisirbar.

Die salicylsauren Alkalien nehmen unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers und der Luft eine dunkelbraune Farbe an; bei der trocknen Destillation geben sie phenylige Säure.

Aus einer concentrirten Lösung der salicylsauren Salze fällt Salzsäure die Salicylsäure krystallinisch; Eisenoxydsalze ertheilen derselben eine Tintenfarbe.

Saures salicylsaures Ammoniak, $C_{14}H_5(NH_4)O_6$. Es bildet Schuppen oder seidenglänzende Nadeln.

Saures salicylsaures Kali, $C_{14}H_5KO_6 + Aq$. Man erhält es durch Sättigen der Salicylsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit starkem siedendem Alkohol. Aus diesem setzt sich das Salz in seideglänzenden, farblosen Nadeln ab.

Chlor verwandelt dieses Salz in bichlorsalicylsaures Kali, Brom in bibromsalicylsaures Kali. Behandelt man es mit Brom in Gegenwart von überschüssigem Kali, so erhält man eine rothe, dem Mineralkermes ähnliche, in Alkohol, Ammoniak und Kali unlösliche Substanz von derselben Zusammensetzung wie die Tribromphenylsäure.

Saurer salicylsaurer Baryt, $C_{14}H_5BaO_6 + Aq$. Es

1) Piria (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 262.

setzt sich beim Sättigen der Salicylsäure mit kohlensaurem Baryt in kurzen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln ab.

Neutraler salicylsaurer Baryt, $C_{14}H_4Ba_2O_6 + 4Aq$. Man setzt zu einer concentrirten siedenden Lösung von saurem salicylsaurem Baryt concentrirtes Barytwasser; da das neutrale Salz viel weniger löslich ist als das saure Salz, so scheidet es sich sofort in Form kleiner weisser krystallinischer Blättchen ab, welche man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt. Seine Lösung reagirt entschieden alkalisch; in wässeriger Lösung wird es durch Kohlensäure zersetzt und es entsteht saurer salicylsaurer Baryt, während die halbe Menge der Base als kohlensaures Salz gefällt wird; bei 100° verliert es die 4 At. Wasser und wird wasserfrei.

Saures salicylsaures Kali, $C_{14}H_5CaO_6 + 2Aq$. Es ist ziemlich leicht löslich und lässt sich in schönen Oktäedern erhalten.

Neutraler salicylsaurer Kalk, $C_{14}H_4Ca_2O_6 + 2Aq$. Setzt man eine Lösung von Kalk in Zuckerwasser zu einer Lösung von saurem salicylsaurem Kalk, so scheidet sich das saure Salz sofort als fast unlöslicher krystallinischer sandartiger Niederschlag ab, welcher alkalisch reagirt und durch Kohlensäure zersetzt wird, wie das Barytsalz.

Saure salicylsaure Magnesia. Man erhält sie beim Sieden von Magnesia mit Wasser- und Salicylsäure.

Sie bildet leicht lösliche Nadeln.

Saures salicylsaures Kupferoxyd, $C_{14}H_5CuO_6 + 4Aq$. Es wird durch Zersetzen von saurem salicylsaurem Baryt mittelst einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt. Die durch Filtriren von dem schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit enthält das saure salicylsaure Kupferoxyd, das in langen, grünlichblauen Nadeln krystallisirt.

Es verliert sein Krystallwasser weit unter 100°. Dieses Salz zeigt merkwürdige Eigenschaften. Erhitzt man es mit einer kleinen, zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser, so schmilzt es unter 100° und wird dann zu dem *neutralen Salze*, welches aufgelöst bleibt, und freier Salicylsäure, die sich in dem Wasser auflöst. Durch Aether wird das Salz schon in der Kälte in ähnlicher Weise zersetzt.

Neutrales salicylsaures Kupferoxyd, $C_{14}H_4Cu_2$

$O_6 + 2Aq.$, in der eben angegebenen Weise durch Zersetzung des sauren Salzes erhalten, ist ein leichtes, fast unlösliches Pulver von gelblich grüner Farbe.

Salicylsaures Kupferoxyd-Kali, $C_{14}H_4KCuO_6 + 4$ Aq. krystallisirt in schönen smaragdgrünen Blättern.

Salicylsaurer Kupferoxyd-Baryt, $C_{14}H_4BaCuO_6 + 4Aq.$, ein krystallinisches Pulver.

Saures salicylsaures Bleioxyd, $C_{14}H_5PbO_6 + Aq.$ Man erhält es durch Kochen von Salicylsäure mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd in atlasglänzenden Nadeln.

Giesst man eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali oder Ammoniak in eine gleichfalls concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so setzt sich das Salz als weisser, krystallinischer, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag ab.

Neutrales salicylsaures Bleioxyd, $C_{14}H_4Pb_2O_6$, durch Zusatz von dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd zu einer gesättigten kochenden Lösung von saurem salicylsaurem Bleioxyd erhalten, ist ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver.

Fünffach-basisch salicylsaures Bleioxyd, $C_{14}H_4Pb_2O_6 + 3PbO$ wird durch Kochen des sauren Bleisalzes mit schwachem überschüssigem Ammoniak erhalten; es ist ein unlösliches, leichtes, weisses, aus mikroskopischen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehendes Pulver.

Saures salicylsaures Silberoxyd, $C_{14}H_5AgO_6$. Es ist ein weisser Niederschlag, der sich in kleiner Menge in siedendem Wasser auflöst und sich beim Erkalten in stark glänzenden kleinen Nadeln absetzt.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Salicylsäure. Salicylsaure Aether.

§ 1605. Die salicylsauren Aether haben dieselbe Zusammensetzung wie die sauren Metallsalze; sie besitzen die Eigenschaft, 1 At. Wasserstoff für 1 At. Metall oder Radikal (Benzoyl, Cumyl etc.) einzutauschen, so dass man sie als ein Molekül Wasser betrachten kann, in welchem nur 1 At. Wasserstoff durch Salicyl ersetzt ist, welches aber selbst schon Methyl, Aethyl oder Amyl an der Stelle von Wasserstoff enthält:

Salicylsaures Methyloxyd od. Methyl-Salicyloxydhydrat	$C_{16} H_8 O_6 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_2 H_3) O_4 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$,
Salicylsaures Aethyloxyd od. Aethyl-Salicyloxydhydrat	$C_{18} H_{10} O_6 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_4 H_5) O_4 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$,
Salicylsaures Amyloxyd od. Amyl-Salicyloxydhydrat	$C_{24} H_{16} O_6 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_{10} H_{11}) O_4 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$.

Wenn man einen Salicyläther mit Benzoylchlorür, Cumylchlorür u. s. w. erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und man erhält benzoësaures Methyl-Salicyloxyd, benzoësaures Aethyl-Salicyloxyd, cuminsaures Methyl-Salicyloxyd etc.

Benzoësaures Methyl-Salicyloxyd	$C_{30} H_{12} O_8 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_2 H_3) O_4 . O \\ C_{14} H_5 O_2 . O \end{matrix}\right\}$,
Cuminsaures Methyl-Salicyloxyd	$C_{36} H_{18} O_8 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_2 H_3) O_4 . O \\ C_{20} H_{11} O_2 . O \end{matrix}\right\}$,
Benzoësaures Aethyl-Salicyloxyd	$C_{32} H_{14} O_8 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_4 H_5) O_4 . O \\ C_{14} H_5 O_2 . O \end{matrix}\right\}$,
Benzoësaures Amyl-Salicyloxyd	$C_{38} H_{20} O_8 =$	$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 (C_{10} H_{11}) O_4 . O \\ C_{14} H_5 O_2 . O \end{matrix}\right\}$.

§ 1606. Salicylsaures Methyloxyd [1]), Methyl-Salicyloxydhydrat, Gaultheriasäure, $C_{16} H_8 O_6 = C_{14} H_5 O_5 , C_2 H_3 O = C_{14} H_5 (C_2 H_3) O_6$. Dieser Aether bildet im Gemenge mit einem Kohlenwasserstoffe $C_{20} H_{16}$ das Wintergrünöl, das flüchtige Oel der *Gaultheria procumbens*, einer Pflanze, die sich in New-Jersey häufig findet. Dieses Oel ist in den Blüten enthalten, aus denen es durch Maceration mit Alkohol oder Aether gezogen werden kann. Das salicylsaure Methyloxyd macht etwa $^9/_{10}$ des Oeles aus.

Durch Rectification, bis der Siedepunkt constant bei 222° ist, erhält man das salicylsaure Methyloxyd rein.

Das salicylsaure Methyloxyd lässt sich auch künstlich durch Destillation eines Gemenges von 2 Th. krystallisirter Salicylsäure, 2 Th. wasserfreiem Holzgeist und 1 Th. Schwefelsäure darstellen.

Es lässt sich auch durch Behandeln von Salicylchlorür (§ 1629) mit wasserfreiem Holzgeist genau wie bei der Darstellung des salicylsauren Aethyloxydes angegeben, erhalten.

---

1) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 327; XXVII. p. 5; Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 61; Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 197; W. Procter (1843), Journ. de Pharm. (3) III. p. 275; Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p. 66; Gerhardt, Compt. rend. XXXVIII. p. 32; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIX. p 306; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 91.

Gleichviel, nach welcher Methode das salicylsaure Methyloxyd erhalten worden ist, zeigt es folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von starkem, durchdringendem, nicht unangenehmem Geruche und 1,18 spec. Gewicht bei etwa 10°. Seine Dampfdichte = 5,42 = 4 Vol.; es siedet bei 222° (das rohe Gaultheriaöl beginnt schon bei 200° zu sieden); es ist wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss aber löslich in Alkohol und Aether. Es ist isomer mit der Anissäure.

Seine wässrige Lösung wird durch Eisenoxydsalze violett gefärbt.

Mit concentrirter Kali- oder Natronlösung zusammengebracht, erstarrt es zu einer in Wasser vollkommen löslichen Krystallmasse, aus welcher Säuren das salicylsaure Methyloxyd wieder abscheiden; wenn man aber das Gemisch des Aethers mit dem Alkali erhitzt, so zersetzt es sich in Methyloxydhydrat und salicylsaures Alkali.

Mit Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd geht das salicylsaure Methyloxyd auch unlösliche Verbindungen ein.

Bei der Destillation mit überschüssigem Baryt verwandelt es sich in Anisol oder phenylsaures Methyloxyd (§ 1381):

$$\underbrace{C_{14}H_5(C_2H_3)O_6}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5(C_2H_3)O_2}_{\text{Phenylsaures Methyloxyd.}}.$$

Rauchende Salpetersäure greift das salicylsaure Methyloxyd heftig an und verwandelt es in nitrosalicylsaures Methyloxyd; ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure giebt binitrosalicylsaures Methyloxyd.

Chlor und Brom wirken heftig unter Bildung von Substitutionsproducten ein; letztere geben bei der Destillation von Quecksilbercyanid zur Bildung neuer Verbindungen Veranlassung.

Phosphorsuperchlorid greift das salicylsaure Methyloxyd unter Bildung von Salzsäure, Methylchlorür, Phosphoroxychlorür und Salicylchlorür an.

Benzoylchlorür, Cumylchlorür und Succinylchlorür greifen in der Wärme das salicylsaure Methyloxyd unter Entwickelung von Salzsäure, und Bildung von benzoësaurem, cuminsaurem und bernsteinsaurem Methyl-Salicyloxyd (§ 1608) an. Phosphoroxychlorür zersetzt das salicylsaure Methyloxyd selbst in der Siedehitze nicht.

Jod löst sich in dem salicylsauren Methyloxyd mit brauner Färbung auf, ohne jedoch in die Verbindung einzugehen.

Bringt man Kaliumstückchen in bis auf 60—70° erwärmtes salicylsaures Methyloxyd, so steigert sich die Temperatur und man beobachtet Gasentwickelung; fährt man fort, Kalium zuzusetzen, so erstarrt Alles zu einer Masse, selbst wenn die Temperatur auf 100° erhalten wird; bald tritt ein Zeitpunkt ein, wo trotz aller Vorsicht, die Masse sich entzündet und einen reichlichen schwarzen Rückstand hinterlässt. Bei einem Versuche erhielt Cahours ein Product von den Eigenschaften des salicylsauren Methyloxydes.

In einem verschlossenen Gefässe mit wässrigem Ammoniak digerirt, löst sich das salicylsaure Methyloxyd nicht sogleich auf, wie es bei der Anwendung von Kali oder Natron der Fall ist; es verschwindet erst mit der Zeit und in der Lösung findet sich sodann Salicylamid oder Salicyl- und Wasserstoffazotür (§ 1631).

Lässt man in verschlossenen Röhren auf methyl-salicylsaures Kali Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl einwirken, so erhält man vollkommen neutrale Verbindungen, die sich mit Kali nicht mehr verbinden und durch diese Base zersetzt werden, wobei bei Gegenwart von Wasser Salicylsäure sich bildet [1]).

Das *methyl-salicylsaure Methyloxyd*, $C_{14} H_4 (C_2 H_3) (C_2 H_3) O_6$ siedet bei 218°.

Das *methyl-salicylsaure Aethyloxyd*, $C_{14} H_4 (C_2 H_3) (C_4 H_5) O_6$ siedet bei 262°.

Das *methyl-salicylsaure Amyloxyd*, $C_{14} H_4 (C_2 H_3) (C_{10} H_{11}) O_6$ siedet über 300°.

Vorstehende Körper geben mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure bestimmte und krystallisirbare Verbindungen.

Eine Reihe analoger Verbindungen erhält man, wenn man das methyl-salicylsaure Kali durch äthyl-salicylsaures ersetzt.

§ 1607. Die Metallderivate des salicylsauren Methyloxydes (*gaultheriasauren Salze*) enthalten 1 At. Metall an der Stelle von 1 At. Wasserstoff.

Das *Kalisalz*, $C_{14} H_4 K (C_2 H_3) O_6 + \frac{1}{2}$ Aq. (?) wird erhalten, indem man eine verdünnte Lösung von reinem Kali, die von allem

---

1) Cahours (1854), Compt. rend. XXXIX. p. 256; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 314.

kohlensauren Kali befreit ist, mit einem geringen Ueberschusse von salicylsaurem Methyloxyd schüttelt. Es fällt in perlmutterglänzenden Schuppen nieder; dieses Product wird mit einer sehr kleinen Menge kalten Wassers gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und sodann mit absolutem Alkohol aufgenommen; es scheidet sich aus demselben in äusserst feinen, weissen, dem Amianth ähnlichen Nadeln aus. Dieses Salz löst sich in grosser Menge in Wasser; Säuren scheiden daraus von Neuem salicylsaures Methyloxyd ab; erhitzt man es noch feucht, so schmilzt es, entwickelt Holzgeist und verwandelt sich in salicylsaures Kali. Es war nicht möglich, das Salz wasserfrei zu erhalten.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalz ähnlich, im Wasser aber weniger leicht löslich.

Das *Barytsalz*, $C_{14} H_4 Ba (C_2 H_3) O_6 + Aq.$ wird dargestellt, indem man salicylsaures Methyloxyd zu einer wässrigen Lösung von Baryt setzt, so lange als noch ein Niederschlag sich bildet. War das Barytwasser warm, so fällt das Barytsalz nicht vollständig nieder; ein sehr geringer Antheil setzt sich beim Erkalten in vollkommen weissen Krystallschuppen ab. Bei der trocknen Destillation geben diese Krystalle Anisol (phenylsaures Methyloxyd).

Das *Blei-*, *Kupfer-* und *Quecksilbersalz* sind Niederschläge, die man mit Hülfe des Kalisalzes darstellt.

§ 1608. Benzoësaures Methyl-Salicyloxyd [1]), $C_{30} H_{12} O_8 = C_{14} H_4 (C_{14} H_5 O_2) (C_2 H_3) O_6$. Man erhält es durch Erhitzen gleicher Atome von Benzoylchlorür und salicylsaurem Methyloxyd, so lange als sich noch Salzsäure entwickelt; nach beendigter Reaction ist das Product zähe und erstarrt nach und nach unter Wärmeentwickelung zu einer krystallinischen Masse. Man wäscht sie mit Kali, um den Ueberschuss der angewendeten Substanzen zu entfernen und krystallisirt sie aus Alkohol oder Aether um.

Das benzoësaure Methyl-Salicyloxyd bildet sodann stark glänzende, schiefe, rhombische Prismen, die sich in Wasser nicht lösen und durch siedende, wässrige Kalilösung nicht angegriffen werden. Mit festem Kali erhitzt, wird es lebhaft unter Entwickelung eines aromatischen Geruches angegriffen; die wässrige Lösung des Pro-

---

1) Gerhardt (1853), a. a. O.

ductes giebt mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Salicylsäure.

Cuminsaures Methyl-Salicyloxyd [1]), $C_{36}H_{18}O_8$ = $C_{14}H_4(C_{20}H_{11}O_2)(C_2H_3)O_6$ bildet sich bei der Einwirkung von Cumylchlorür auf salicylsaures Methyloxyd. Das Gemenge muss etwas stärker, als bei der vorstehenden Reaction erhitzt werden. Das Product bildet ein dickes Oel, das lange Zeit flüssig bleibt; auf Zusatz von etwas Aether erstarrt es beim Abdampfen zu einer strahligen Masse, die aus siedendem Alkohol in stark glänzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt, die sich in Wasser nicht, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether lösen; aus letzterem setzt sich die Verbindung beim freiwilligen Verdunsten in oft sehr grossen, schiefen, rhombischen Prismen ab. Sättigt man siedenden Alkohol mit cuminsaurem Methyl-Salicyloxyd, so wird die Flüssigkeit beim Erkalten milchig und scheidet die Substanz in Gestalt eines Oeles ab, das lange Zeit flüssig bleibt.

Bernsteinsaures Methyl-Salicyloxyd [2]), $C_{40}H_{18}O_{16}$ = $C_{14}H_4(C_2H_3)_2O_6$, $C_{14}H_4(C_8H_4O_4)O_6$ bildet sich, wenn man bei gelinder Wärme Succinylchlorür auf etwa das doppelte Gewicht salicylsaures Methyloxyd einwirken lässt, so lange als sich noch Salzsäure entwickelt. Nach der Reaction erstarrt der immer noch braun gefärbte Rückstand zu einer Masse, die man mit Kalilauge digerirt und sodann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung setzt sich beim Erkalten in grossen, aus nebeneinander liegenden Fasern bestehenden Tafeln ab, die sich in Aether nur wenig lösen.

§ 1609. Salicylsaures Aethyloxyd [3]), Aethyl-Salicyloxydhydrat oder Salicyläther, $C_{18}H_{10}O_6$ = $C_{14}H_5O_5$, $C_{12}H_5O$ = $C_{14}H_5(C_4H_5)O_6$. Dieser Aether wird erhalten, indem man ein Gemenge von 2 Th. absolutem Alkohol, $1^1/_2$ Th. krystallisirter Salicylsäure und 1 Th. Schwefelsäure von 66° der Destillation unterwirft. Die ersten Producte bestehen fast gänzlich aus Alkohol, sodann geht ein Gemisch von Alkohol und Salicylsäure über; die letzten Antheile enthalten die grösste Menge des salicylsauren Aethyloxydes. Die Destillation muss unterbrochen werden, sobald schwefligsaure Dämpfe

1) Gerhardt (1853), a. a. O.
2) Gerhardt (1853), a. a. O.
3) Cahours (1844), a. a. O.; Gerhardt, a. a. O.

zu bemerken sind. Man wäscht das Product mit schwach ammoniakalischem Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es.

Eine vortheilhaftere Darstellungsart besteht darin, nach und nach absoluten Alkohol über Salicylchlorür zu giessen, wobei sich das Gemenge beträchtlich erhitzt und reichliche Salzsäuredämpfe entwickelt. Sobald die Reaction weniger stürmisch vor sich geht, destillirt man das Product, wobei man nur die gegen 225° übergehenden Antheile auffängt; die Destillation wird unterbrochen, sobald der Rückstand sich aufzublähen beginnt.

Das salicylsaure Aethyloxyd ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und bei 230° siedet; sie ist schwer löslich in Wasser und bildet mit Kali und Natron krystallisirte, in Wasser lösliche Verbindungen. Wasserfreier Baryt greift die Verbindung heftig an und giebt bei der Destillation Phenetol oder phenylsaures Aethyloxyd (§ 1391):

$$\underbrace{C_{14}H_5(C_4H_5)O_6}_{\text{Salicylsaures Aethyloxyd.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5(C_4H_5)O_2}_{\text{Phenylsaures Aethyloxyd.}}.$$

Chlor und Brom wirken auf das salicylsaure Aethyloxyd unter Bildung krystallisirter Verbindungen heftig ein.

Phosphorsuperchlorid und Benzoylchlorür verhalten sich gegen salicylsaures Aethyloxyd eben so wie gegen die entsprechende Methyloxydverbindung.

Ammoniak löst es nur nach längerer Zeit auf und verwandelt es in Alkohol und in Salicylamid.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in nitrosalicylsaures Aethyloxyd. Beim Sieden mit überschüssiger Salpetersäure erhält man Pikrinsäure.

§ 1610. Benzoësaures Aethyl-Salicyloxyd[1]), $C_{32}H_{14}O_8 = C_{14}H_4(C_{14}H_5O_2)(C_4H_5)O_6$ bildet sich, wenn man in der Wärme Benzoylchlorür auf salicylsaures Aethyloxyd einwirken lässt, so lange als sich Salzsäure entwickelt. Nach der Reaction erstarrt die Substanz zu einer Krystallmasse, die sich leicht in Alkohol und Aether löst; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung

1) Gerhardt (1853), a. a. O.

scheidet sie sich in Gestalt eines Oeles ab, welches nach und nach unter Bildung aus kleinen Prismen bestehender Warzen erstarrt.

§ 1611. Salicylsaures Amyloxyd, $C_{24}H_{16}O_6 = C_{14}H_5(C_{10}H_{11})O_6$. Nach einigen von Drion in Gerhardt's Laboratorium angestellten Versuchen bildet sich das salicylsaure Amyloxyd bei der Destillation eines Gemenges von gleichen Atomen Amyloxydhydrat und Salicylchlorür. Es ist ein bei etwa 250° siedendes Oel.

In der Wärme wird es von Benzoylchlorür unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung einer in Nadeln krystallisirenden Substanz (benzoësaures Amyl-Salicyloxyd?) angegriffen.

Gechlorte Derivate der Salicylsäure.

§ 1612. Bichlorsalicylsäure[1]), $C_{14}H_4Cl_2O_6$. Lässt man Chlor auf überschüssige Salicylsäure einwirken, so erhält man Chlorsalicylsäure, die nur schwierig von der anhängenden Salicylsäure befreit werden kann; ist das Chlor im Ueberschuss vorhanden, so erhält man Bichlorsalicylsäure. Letztere entsteht auch, wenn man Chlorgas durch eine Lösung von salicylsaurem Kali leitet und die Einwirkung unterbricht, sobald sich kein Absatz mehr bildet. Man krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol aus, löst die Krystalle von bichlorsalicylsaurem Kali in Wasser und fällt mit Salzsäure.

Die Bichlorsalicylsäure löst sich leicht in Alkohol von 0,80. Ist die Lösung concentrirt, so setzt sich die Säure beim Erkalten in Form von Nadeln oder Schuppen ab; aus der verdünnten Lösung scheidet sich die Säure bei freiwilligem Verdunsten in harten Oktaëdern ab. Sie löst sich in siedendem Wasser in kleiner Menge.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme und scheidet sie beim Erkalten zum Theil wieder ab. Concentrirte und siedende Salpetersäure greift sie leicht an und löst sie endlich auf; beim Erkalten scheiden sich schöne gelbe Schuppen ab. Mit Baryt oder Aetzkalk destillirt, spaltet sich die Bichlorsalicylsäure in Kohlensäure und Bichlorphenylsäure (§ 1358):

$$\underbrace{C_{14}H_4Cl_2O_6}_{\text{Bichlorsalicylsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_4Cl_2O_2}_{\text{Bichlorphenylsäure.}}.$$

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 106.

zu bemerken sind. Man wäscht das Product mit schwach ammoniakalischem Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es.

Eine vortheilhaftere Darstellungsart besteht darin, nach und nach absoluten Alkohol über Salicylchlorür zu giessen, wobei sich das Gemenge beträchtlich erhitzt und reichliche Salzsäuredämpfe entwickelt. Sobald die Reaction weniger stürmisch vor sich geht, destillirt man das Product, wobei man nur die gegen 225° übergehenden Antheile auffängt; die Destillation wird unterbrochen, sobald der Rückstand sich aufzublähen beginnt.

Das salicylsaure Aethyloxyd ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und bei 230° siedet; sie ist schwer löslich in Wasser und bildet mit Kali und Natron krystallisirte, in Wasser lösliche Verbindungen. Wasserfreier Baryt greift die Verbindung heftig an und giebt bei der Destillation Phenetol oder phenylsaures Aethyloxyd (§ 1391):

$$\underbrace{C_{14}H_5(C_4H_5)O_6}_{\text{Salicylsaures Aethyloxyd.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5(C_4H_5)O_2}_{\text{Phenylsaures Aethyloxyd.}}.$$

Chlor und Brom wirken auf das salicylsaure Aethyloxyd unter Bildung krystallisirter Verbindungen heftig ein.

Phosphorsuperchlorid und Benzoylchlorür verhalten sich gegen salicylsaures Aethyloxyd eben so wie gegen die entsprechende Methyloxydverbindung.

Ammoniak löst es nur nach längerer Zeit auf und verwandelt es in Alkohol und in Salicylamid.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in nitrosalicylsaures Aethyloxyd. Beim Sieden mit überschüssiger Salpetersäure erhält man Pikrinsäure.

§ 1610. Benzoësaures Aethyl-Salicyloxyd[1]), $C_{32}H_{14}O_8 = C_{14}H_4(C_{14}H_5O_2)(C_4H_5)O_6$ bildet sich, wenn man in der Wärme Benzoylchlorür auf salicylsaures Aethyloxyd einwirken lässt, so lange als sich Salzsäure entwickelt. Nach der Reaction erstarrt die Substanz zu einer Krystallmasse, die sich leicht in Alkohol und Aether löst; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung

1) Gerhardt (1853), a. a. O.

scheidet sie sich in Gestalt eines Oeles ab, welches nach und nach unter Bildung aus kleinen Prismen bestehender Warzen erstarrt.

§ 1611. Salicylsaures Amyloxyd, $C_{24}H_{16}O_6 = C_{14}H_5(C_{10}H_{11})O_6$. Nach einigen von Drion in Gerhardt's Laboratorium angestellten Versuchen bildet sich das salicylsaure Amyloxyd bei der Destillation eines Gemenges von gleichen Atomen Amyloxydhydrat und Salicylchlorür. Es ist ein bei etwa 250° siedendes Oel.

In der Wärme wird es von Benzoylchlorür unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung einer in Nadeln krystallisirenden Substanz (benzoësaures Amyl-Salicyloxyd?) angegriffen.

Gechlorte Derivate der Salicylsäure.

§ 1612. Bichlorsalicylsäure[1]), $C_{14}H_4Cl_2O_6$. Lässt man Chlor auf überschüssige Salicylsäure einwirken, so erhält man Chlorsalicylsäure, die nur schwierig von der anhängenden Salicylsäure befreit werden kann; ist das Chlor im Ueberschuss vorhanden, so erhält man Bichlorsalicylsäure. Letztere entsteht auch, wenn man Chlorgas durch eine Lösung von salicylsaurem Kali leitet und die Einwirkung unterbricht, sobald sich kein Absatz mehr bildet. Man krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol aus, löst die Krystalle von bichlorsalicylsaurem Kali in Wasser und fällt mit Salzsäure.

Die Bichlorsalicylsäure löst sich leicht in Alkohol von 0,80. Ist die Lösung concentrirt, so setzt sich die Säure beim Erkalten in Form von Nadeln oder Schuppen ab; aus der verdünnten Lösung scheidet sich die Säure bei freiwilligem Verdunsten in harten Oktaëdern ab. Sie löst sich in siedendem Wasser in kleiner Menge.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme und scheidet sie beim Erkalten zum Theil wieder ab. Concentrirte und siedende Salpetersäure greift sie leicht an und löst sie endlich auf; beim Erkalten scheiden sich schöne gelbe Schuppen ab. Mit Baryt oder Aetzkalk destillirt, spaltet sich die Bichlorsalicylsäure in Kohlensäure und Bichlorphenylsäure (§ 1358):

$$\underbrace{C_{14}H_4Cl_2O_6}_{\text{Bichlorsalicylsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_4Cl_2O_2}_{\text{Bichlorphenylsäure.}}.$$

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 106.

§ 1613. Die Bichlorsalicylsäure bildet mit den Basen die bichlorsalicylsauren Salze:

Das *Kalisalz*, $C_{14} H_3 K Cl_2 O_6$ scheidet sich bei der Einwirkung von Chlor auf salicylsaures Kali in grauweissen kleinen Nadeln aus. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslich aber in siedendem.

Das *Bleisalz* und *Silbersalz* sind in Wasser unlöslich.

Lässt man auf die braune Mutterlauge, aus der sich das bichlorsalicylsaure Kali ausgeschieden hat, Chlor einwirken, so entfärbt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich eine röthliche, dem Schwefelantimon ähnliche Substanz ab. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen orangegelben Prismen, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die Bichlorsalicylsäure selbst.

§ 1614. Das bichlorsalicylsaure Methyloxyd[1]), $C_{14} H_3 Cl_2 (C_2 H_3) O_6$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf salicylsaures Methyloxyd. Aehnlich dem Chlor wirkt das Brom ein. Vermeidet man die Anwendung von überschüssigem Chlor, so erhält man eine Verbindung, welche chlorsalicylsaures Methyloxyd zu sein scheint, aber nur schwierig gereinigt werden kann. Ueberschüssiges Chlor bildet bichlorsalicylsaures Methyloxyd. Letzteres krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen, prismatischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen, bei etwa 100° schmelzenden Nadeln, die sich bei höherer Temperatur unverändert verflüchtigen.

Das bichlorsalicylsaure Methyloxyd löst sich in concentrirter Kalilösung auf; durch Säuren wird es aus dieser Verbindung unverändert abgeschieden.

Ammoniak löst es vollständig auf und verwandelt es in Bichlorsalicylamid.

Chlor greift unter Mitwirkung des Sonnenlichtes das bichlorsalicylsaure Methyloxyd nicht an.

Das bichlorsalicylsaure Aethyloxyd[2]), $C_{14} H_3 Cl_2 (C_4 H_5) O_6$ wird erhalten, indem man einen Strom Chlorgas in im Wasserbade erhitztes salicylsaures Aethyloxyd leitet; gegen das Ende der Operation erstarrt das Product zu einer Masse. Man reinigt es

---

1) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 343.
2) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 461.

durch Pressen zwischen Fliesspapier und ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Beim Erkalten setzt es sich in starkglänzenden, schönen, farblosen Tafeln ab.

Gebromte Derivate der Salicylsäure.

§ 1615. Bromsalicylsäure[1]), $C_{14}H_5BrO_6$. Giesst man Brom auf Salicylsäure, so findet lebhafte Reaction statt und es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure; zerreibt man die Masse nach jedesmaligem Bromzusatze, damit die Substanzen in recht innige Berührung mit einander kommen, und unterbricht die Einwirkung, bevor alle Salicylsäure zersetzt ist, so erhält man eine harzige Substanz, welche zum grössten Theile aus Bromsalicylsäure besteht. Man wäscht zuerst mit geringen Mengen von kaltem Alkohol, um die nicht umgewandelte Salicylsäure zu entfernen; sodann krystallisirt man sie aus siedendem Alkohol um.

Beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich die Bromsalicylsäure in harten glänzenden, in Wasser sehr wenig löslichen Prismen ab; Alkohol löst dieselben, besonders in der Wärme, ziemlich leicht, eben so Aether. Mit einem Gemenge von Aetzbaryt und feinem Sande destillirt, spaltet sie sich in Kohlensäure und Bromphenylsäure:

$$\underbrace{C_{14}H_5BrO_6}_{\text{Bromsalicylsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5BrO_2}_{\text{Bromphenylsäure.}}.$$

Die Bromsalicylsäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisirbare Salze (bromsalicylsaure Salze), welche weniger löslich sind als die entsprechenden salicylsauren Salze. Mit Eisensalzen giebt sie dieselbe violette Färbung, wie die Salicylsäure.

§ 1616. Das bromsalicylsaure Methyloxyd[2]) enthält $C_{14}H_4Br(C_2H_3)O_6$. Das Brom bildet, indem es auf das salicylsaure Methyloxyd einwirkt, je nach der Dauer der Einwirkung zwei verschiedene Producte. Das eine derselben, das bromsalicylsaure Methyloxyd, bildet Schuppen oder glänzende Prismen, die fast unlöslich sind in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 55° und lässt sich bei höherer Temperatur unverändert sublimiren. Mit kalter concentrirter Kalilauge behandelt, löst es

---

1) Gerhardt (1842), Revue scientif. X. p. 216; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 99.

2) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 340.

sich auf und bildet eine Verbindung, welche wahrscheinlich $C_{14} H_5 K Br (C_2 H_3) O_6$ enthält; bei Anwendung von Wärme erhält man Methyloxydhydrat und bromsalicylsaures Kali. Concentrirtes Ammoniak greift es auch nach und nach an und verwandelt es in Bromsalicylimid.

Das bromsalicylsaure Aethyloxyd[1]) scheint sich bei der Einwirkung von Brom auf salicylsaures Aethyloxyd zu bilden. Das Brom verhält sich ganz so wie gegen das salicylsaure Methyloxyd; ist es in unzureichender Menge angewendet worden, so bildet sich eine in Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche in feinen Nadeln krystallisirt.

§ 1617. Bibromsalicylsäure[2]), $C_{14} H_4 Br_2 O_6$. Diese Säure ist die beständigste der gechlorten Salicylsäuren; sie entsteht leicht bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Salicylsäure. Zur Vervollständigung der Einwirkung muss man die Masse nach jedesmaligem Zusatz von Brom zerreiben. Nach beendigter Reaction bringt man die Substanz auf ein Filter und wäscht sie mit vielem Wasser. Sodann kocht man sie mit Ammoniak bis zur vollständigen Lösung. Endlich fällt man die Bibromsalicylsäure mittelst Salzsäure.

Die Bibromsalicylsäure scheidet sich als weisser Niederschlag aus, den man durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Lösung in kleinen Prismen krystallisirt erhalten kann.

Im reinen Zustande ist diese Säure farblos oder sehr schwach röthlich gelb; sie ist kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, noch leichter löslich in Aether. Sie schmilzt bei etwa 150°. Mit etwas Baryt und Sand destillirt, giebt sie eine ölige Substanz, welche in der Kälte krystallisirt.

Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme auf; Wasser fällt sie aus dieser Lösung.

Salpetersäure von 31 Graden löst sie in der Wärme leicht auf; es entwickeln sich röthliche bromhaltige Dämpfe und beim Erkalten scheidet sich eine Säure von den Eigenschaften der Pikrinsäure ab.

Die Bibromsalicylsäure bildet mit den Basen die bibromsalicylsauren Salze.

---

1) Cahours (1844), a. a. O.

2) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 102.

Das *Ammoniak-*, *Kali-* und *Natronsalz* sind weniger leicht löslich als die entsprechenden bromsalicylsauren Salze.

Das *Kalisalz* lässt sich direct mit Hülfe von salicylsaurem Kali darstellen.

Zu dem Ende löst man dieses Salz in Wasser und setzt zu der Flüssigkeit Brom tropfenweise, bis dasselbe sich nicht mehr auflöst. Die Lösung erhitzt sich und setzt beim Erkalten bibromsalicylsaures Kali krystallinisch ab. Aus Alkohol krystallisirt dieses Salz in farblosen Prismen.

§ 1618. Das bibromsalicylsaure Methyloxyd[1]) enthält $C_{14}H_3Br_2(C_2H_3)O_6$. Das bromsalicylsaure Methyloxyd giebt mit überschüssigem Brom zusammengebracht, bibromsalicylsaures Methyloxyd, welches aus Alkohol in ziemlich voluminösen Prismen krystallisirt, welche bei 145° schmelzen und sich bei höherer Temperatur verflüchtigen. Es ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. Gegen Kali verhält es sich wie das bromsalicylsaure Methyloxyd.

Das bibromsalicylsaure Methyloxyd wird durch überschüssiges Brom im directen Sonnenlichte nicht angegriffen.

Das bibromsalicylsaure Aethyloxyd[2]) enthält $C_{14}H_3Br_2(C_4H_5)O_6$. Wird das salicylsaure Aethyloxyd mit überschüssigem Brom behandelt, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und es bildet sich bibromsalicylsaures Aethyloxyd. Diese Verbindung krystallisirt in breiten, perlmutterglänzenden Schuppen, die sich sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem lösen. Sie schmilzt schon bei ziemlich niederer Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche einer Wismuthkrystallisation sehr ähnlich ist. Wendet man 10—15 Gr. Substanz an, so erhält man beim Schmelzen vollkommen ausgebildete Würfel von ziemlicher Grösse. Bei mässiger Hitze verflüchtigt sie sich vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das bibromsalicylsaure Aethyloxyd löst sich in starker Kalilauge auf; Mineralsäuren fällen es unverändert aus dieser Lösung.

---

1) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 341.
2) Cahours (1844), a. a. O.

Ammoniak löst es mit der Zeit unter Bildung von Bibromsalicylamid auf.

§ 1619. Tribromsalicylsäure[1]), $C_{14} H_3 Br_3 O_6$. Die Tribromsalicylsäure bildet sich aus der Bibromsalicylsäure durch fortgesetzte Einwirkung des Brom unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes.

Sie bildet kleine, gelbliche, sehr harte, in Wasser unlösliche, in Alkohol ziemlich lösliche, in Aether sehr leicht lösliche Prismen.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme auf. Salpetersäure greift sie in der Siedehitze an unter Entwickelung von Brom und röthlichen Dämpfen und Bildung eines krystallisirten Körpers.

Bei der Destillation mit Baryt giebt die Tribromsalicylsäure Kohlensäure und Tribromphenylsäure:

$$\underbrace{C_{14} H_3 Br_3 O_6}_{\text{Tribromsalicylsäure.}} = C_2 O_4 + \underbrace{C_{12} H_3 Br_3 O_2}_{\text{Tribromphenylsäure.}}.$$

Die Tribromsalicylsäure bildet mit den Basen die tribromsalicylsauren Salze.

Das *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniaksalz* sind krystallisirbar und in kaltem Wasser wenig löslich. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit *Silbersalzen* einen orangerothen Niederschlag, mit *Bleisalzen* einen gelben.

Nitroderivate der Salicylsäure.

§ 1620. Nitrosalicylsäure[2]), Indigsäure, Anilsäure, $C_{14} H_5 (N O_4) O_6 + 2 Aq$. Diese Säure wurde von Chevreul unter den Zersetzungsproducten des Indigs durch Salpetersäure aufgefunden. Gerhardt erhielt sie beim Behandeln von Salicylsäure mit rauchender Salpetersäure. Letzteres Verfahren ist das vortheilhafteste zur Darstellung dieser Säure.

---

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 104.

2) Chevreul, Ann. de Chim. LXXII. p. 131; Buff, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII. p. 160; XLI. p. 174; Dumas, ibid. LXIII. p. 258; (3) II. p. 227; Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 76; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 193; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 215; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 19; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 84; R. F. Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 385.

Giesst man rauchende Salpetersäure auf Salicylsäure, so findet äusserst heftige Reaction statt und die Salicylsäure verwandelt sich in eine röthliche harzähnliche Masse. Man wäscht sie zuerst mit kaltem Wasser, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, und löst sie sodann in siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in gelblichen Nadeln absetzt.

Man kann auch die Salicylsäure mit sehr verdünnter Salpetersäure vorsichtig erwärmen; die Reaction geht fast auf der Stelle vor sich.

Zur Darstellung der Nitrosalicylsäure aus dem Indig wendet man mit der 10—15fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnte Salpetersäure an. Der Indig wird nach und nach in die siedende Flüssigkeit eingetragen; die Nitrosalicylsäure setzt sich daraus beim Erkalten ab, muss aber durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Man muss sie sogar in das Bleisalz überführen und dieses durch Schwefelsäure zersetzen.

Die Nitrosalicylsäure krystallisirt in farblosen oder gelblichen Nadeln, die leicht schmelzen und beim Erkalten eine aus hexagonalen Tafeln bestehende Krystallmasse bilden; sie röthet Lakmuspapier und sublimirt bei gelinder Wärme. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Sie krystallisirt mit 2 At. (8,94 Proc.) Wasser, welches beim Trocknen bald fortgeht.

Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze blutroth gefärbt.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure.

Mit Wasserstoffgas *in statu nascenti* zusammengebracht, löst sie sich in Wasser mit rother Farbe auf; aus der Lösung scheiden sich nach einiger Zeit gefärbte Flocken aus.

Eine Lösung von Chlorkalk verwandelt die Nitrosalicylsäure in Chloropikrin (§ 374).

§ 1621. Die Nitrosalicylsäure giebt mit den Basen die nitrosalicylsauren Salze.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{14}H_4(NH_4)(NO_4)O_6$ bildet sich durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak und Ueberlassen der warmen und in der Kälte gesättigten Lösung der freiwilligen Verdunstung. Es krystallisirt in schönen goldgelben oder orangegelben Nadeln.

Das *Kalisalz*, $C_{14}H_4K(NO_4)O_6$ bildet gelbe, seidenglänzende

Krystalle, die sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen.

Das *Natronsalz* ist gelb und in Wasser leicht löslich.

Das *Barytsalz*, $C_{14} H_4 Ba (N O_4) O_6 + 4$ Aq. (?), vermittelst kohlensauren Baryts und Nitrosalicylsäure erhalten, bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Alkohol lösen und bei 200° 12,7 Proc. Krystallwasser abgeben.

Ein *basisches Barytsalz*, $C_{14} H_4 Ba (N O_4) O_6$, $Ba O, H O + 4$ Aq. wird durch Fällen der Lösung des vorstehenden Salzes mit Ammoniak als gelbes Pulver von der Farbe des chromsauren Bleioxydes erhalten.

Das *Strontian-*, *Kalk-* und *Magnesiasalz* sind gelb und in Wasser leicht löslich.

Das *Eisenoxydsalz* bildet dunkelrothe, fast schwarze Nadeln, die sich in kaltem Wasser nach und nach mit blutrother Farbe auflösen. Die Lösung der Nitrosalicylsäure färbt Eisenoxydsalze roth.

Das *Bleisalz*, $C_{14} H_4 Pb (N O_4) O_6 +$ Aq. wird vermittelst Nitrosalicylsäure und kohlensauren Bleioxydes erhalten. Es lässt sich auch darstellen, indem man nitrosalicylsaures Kali zu einer warmen Lösung des Bleisalzes setzt; es bildet sich so ein blassgelber, sehr voluminöser krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Erkalten zunimmt.

Ein *basisches Bleisalz*, $C_{14} H_4 Pb (N O_4) O_6$, $Pb O$ entsteht beim Behandeln des vorstehenden Salzes mit flüssigem Ammoniak; es bildet ein dunkelgelbes, in Wasser ganz unlösliches Pulver, welches 56 Proc. Bleioxyd enthält (Dumas).

Setzt man zu einer siedenden Lösung von nitrosalicylsaurem Kali neutrales salpetersaures Bleioxyd, so setzen sich aus der Flüssigkeit nach wenig Augenblicken sehr feine, dunkelgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln ab, welche 50 Proc. Bleioxyd enthalten (Buff).

Das *Silbersalz*, $C_{14} H_4 Ag (N O_4) O_6$ wird durch Zersetzen von nitrosalicylsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten; der in siedendem Wasser gelöste Niederschlag krystallisirt leicht in strohgelben Nadeln. Es explodirt in der Wärme nicht, giebt aber zur Bildung sehr voluminöser Kohlesilbervegetationen Veranlassung.

Das *Quecksilberoxydulsalz* entsteht beim Mischen von nitrosalicylsaurem Kali mit salpetersaurem Baryt als hellgelber Niederschlag,

dieser Niederschlag ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem.

§ 1622. Die Nitrosalicyläther sind den nitrosalicylsauren Salzen analog zusammengesetzt.

Das nitrosalicylsaure Methyloxyd[1]), indigsaures Methyloxyd, $C_{14} H_4 (C_2 H_3) (N O_4) O_6 = C_{16} H_7 N O_{10}$. Behandelt man salicylsaures Methyloxyd mit rauchender Salpetersäure, so steigert sich die Temperatur dergestalt, dass, wenn man nicht sorgfältigst kühlt, ein Theil der Substanz herausgeschleudert wird. Nach beendigter Reaction erstarrt die Flüssigkeit nach und nach zu einer aus nitrosalicylsaurem Methyloxyd bestehenden krystallinischen Masse, die man mit siedendem Wasser wäscht und endlich aus Alkohol umkrystallisirt.

Im reinen Zustande erscheint das nitrosalicylsaure Methyloxyd in sehr feinen, gelblich weissen Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei vorsichtig geleitetem Erhitzen zum grössten Theile unverändert sublimiren. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Kali und Natron lösen es leicht auf; Ammoniak verwandelt es mit der Zeit in Nitrosalicylamid. Siedendes Kali verwandelt es in Methyloxydhydrat und nitrosalicylsaures Kali.

Setzt man rauchende Salpetersäure im geringen Ueberschusse unter gelindem Erwärmen zu nitrosalicylsaurem Methyloxyd, so trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich Oeltröpfchen vom Boden des Gefässes aus; dieses Oel erstarrt beim Erkalten, löst sich in siedendem Wasser auf und krystallisirt in langen feinen, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslichen Nadeln; diese Verbindung enthält $C_{14} H_4 (C_2 H_3) (N O_4) O_6$, $C_{14} H_3 (C_2 H_3) (N O_4)_2 O_6$ d. h. die Elemente von 1 At. nitrosalicylsaurem Methyloxyd und von 1 At. binitrosalicylsaurem Methyloxyd; wenn man dieselbe durch siedendes Kali zersetzt, so erhält man eine Lösung, welche Eisenoxydsalze nicht röthet und keine Nitrosalicylsäure enthält.

Durch fortgesetztes Sieden mit Salpetersäure endlich verwandelt sich das nitrosalicylsaure Methyloxyd in Pikrinsäure.

Das nitrosalicylsaure Aethyloxyd[2]), indigsaure Aethyloxyd, enthält $C_{14} H_4 (C_4 H_5) (NO_4) O_6 = C_{18} H_9 NO_{10}$. Man stellt es

---

1) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 345.
2) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 362.

dar, indem man rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen auf salicylsaures Aethyloxyd einwirken lässt, wobei das Gemisch sorgfältigst abgekühlt werden muss, um eine zu plötzliche Steigerung der Temperatur zu vermeiden.

Verdünnt man die salpetersaure Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich das nitrosalicylsaure Aethyloxyd in Gestalt eines schweren Oeles ab, das tagelang flüssig bleiben kann; so wie man aber einige Tropfen Ammoniak hinzusetzt, um die überschüssige Säure zu sättigen, wird das Oel augenblicklich fest. Beim Kochen mit Wasser schmilzt die Substanz; beim Erkalten erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Letztere wird wiederholt mit siedendem Wasser behandelt, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, und der harzähnliche Rückstand in siedendem Alkohol gelöst.

Das nitrosalicylsaure Aethyloxyd bildet gelbliche Nadeln.

Kali und Natron lösen es in der Kälte auf, wobei sich Verbindungen bilden, welche denen entsprechen, die das salicylsaure Aethyloxyd bildet. In der Siedehitze wird es unter Bildung von Alkohol und nitrosalicylsaurem Kali zerstört.

Flüssiges Ammoniak löst es nicht sofort auf, aber mit der Zeit verschwindet es und verwandelt sich in Nitrosalicylamid.

§ 1623. Binitrosalicylsäure [1]), Nitropopulinsäure, $C_{14}H_4(NO_4)_2O_6$. Kocht man binitrosalicylsaures Methyloxyd einige Minuten lang mit concentrirter Kalilauge, so erhält man ein prächtig rothes, wenig lösliches Product, ein basisches Kalisalz der Binitrosalicylsäure. Behandelt man dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Temperatur nicht über 50° gesteigert werden darf, so bildet sich schwefelsaures Kali und Binitrosalicylsäure.

Das wässerige Extract gewisser Pappelarten (*Populus balsamifera*, *P. nigra*) giebt beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure Binitrosalicylsäure (Stenhouse [2]).

Die Binitrosalicylsäure krystallisirt aus siedendem Wasser in seidenglänzenden, fast farblosen Nadeln, oder beim freiwilligen Ab-

---

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 11; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 232; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 678; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 1.

2) Die Beschreibung, welche Stenhouse von der Nitropopulinsäure giebt, stimmt so vollständig mit den Angaben von Cahours über die Binitrosalicylsäure überein, dass über die Identität beider kein Zweifel mehr übrig bleibt.

dampfen einer verdünnten Lösung in sehr kleinen harten Prismen. Sie ist sehr leicht löslich in reinem Wasser, aber sehr wenig löslich in der Kälte in Wasser, welches Schwefelsäure oder Salzsäure enthält; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Ihr Geschmack ist anfangs sehr sauer, sodann zusammenziehend und endlich sehr bitter. Ihre Lösungen färben die Epidermis dauerhaft gelb. Sie schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert.

Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine kirschrothe Färbung.

Concentrirte und siedende Salpetersäure verwandelt sie schnell in Pikrinsäure.

Schwefelsäure löst sie bei niedriger Temperatur auf; Wasser scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab; in der Wärme verkohlt die Schwefelsäurelösung.

Ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali verwandelt sie in der Wärme in Ueberchlorchinon (Chloranil).

In der Kälte wird sie von der Lösung des Chlorkalkes nicht angegriffen; in der Siedehitze findet aber energische Einwirkung statt und es bildet sich Chloropikrin in reichlicher Menge (§ 374).

§ 1624. Die Binitrosalicylsäure bildet mit den Basen die *binitrosalicylsauren Salze*. Diese Salze explodiren in der Wärme ziemlich stark.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{14} H_3 (NH_4) (NO_4)_2 O_6$ erhält man durch Auflösen von Binitrosalicylsäure in Ammoniak; es setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in schön gelben kleinen Nadeln ab.

Das *basische Kalisalz*, $C_{14} H_3 K (NO_4)_2 O_6$, KO, HO bildet sich beim Kochen von binitrosalicylsaurem Methyloxyd mit concentrirter Kalilauge. Die Flüssigkeit wird sehr intensiv rothbraun und setzt beim Erkalten schöne, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Auf glühenden Kohlen oder auf einem erhitzten Bleche verpufft es stark. Durch fortgesetztes Sieden mit concentrirter Kalilauge scheint es sich vollständig zu zersetzen. Bei der Analyse gab es:

	Cahours [1].		Theorie.
Kohlenstoff	26,2	25,1	26,0
Wasserstoff	1,1	1,0	1,2
Kalium	25,0	24,7	24,2

1) Cahours giebt dem Kalisalze die Formel $C_{14} H_3 K (N O_4)_2 O_6, K O$. Theorie Kohlenstoff 26,8, Wasserstoff 1,0, Kalium 24,9.

Behandelt man das vorstehende Salz mit verdünnter, siedender Salpetersäure, so setzt sich das *neutrale Kalisalz*, $C_{14} H_3 K (NO_4)_2 O_6$ als gelbes, krystallinisches Pulver ab, das sich sehr wenig in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether, leicht in Kalilauge löst. Dieses Salz verpufft schwächer als das vorhergehende Salz. Durch Salzsäure wird es erst zersetzt, wenn man es mit einem Ueberschusse desselben kocht.

Das *Natronsalz* erhält man durch Sättigen einer warmen Lösung von Binitrosalicylsäure mit kohlensaurem Natron; beim Erkalten setzt es sich in kleinen nadelförmigen Krystallen oder atlasglänzenden Nadeln ab, die sich wenig in Wasser, leichter jedoch als das Kalisalz lösen.

Das *Barytsalz*, $C_{14} H_3 Ba (NO_4)_2 O_6$ erhält man durch Sättigen einer siedenden Lösung von Aetzbaryt mit einer gleichfalls siedenden Lösung von Binitrosalicylsäure; man fährt mit dem Barytzusatz fort, so lange als der Niederschlag sich beim Umrühren noch auflöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten kleine körnige Krystalle ab.

Das *basische Barytsalz*, $C_{14} H_3 Ba (NO_4)_2 O_6$, $Ba O$ ist der gelbe Niederschlag, den man auf Zusatz von Barytwasser zur Binitrosalicylsäure erhält; er ist krystallinisch und in siedendem Wasser sehr wenig löslich. Bei der Analyse gab er 41,12 pCt. Baryt.

Das *Bleisalz* ist sehr wenig löslich.

Das *Silbersalz*, $C_{14} H_3 Ag (NO_4)_2 O_6$ bildet kleine krystallinische, sehr wenig lösliche Körner, wenn man eine verdünnte und warme Lösung von Binitrosalicylsäure mit kohlensaurem Silberoxyd sättigt.

§ 1625. Das binitrosalicylsaure Methyloxyd[1]), Binitrogaultheriasäure, $C_{14} H_3 (C_2 H_3) (NO_4)_2 O_6 = C_{16} H_6 NO_{14}$ wird dargestellt, indem man salicylsaures Methyloxyd tropfenweise in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nach gleichen Theilen fallen lässt, wobei man die Flüssigkeit durch kaltes Wasser abkühlt; man rührt um bis zur vollständigen Lösung und lässt die Substanzen einige Minuten miteinander in Berührung. Da-

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 6; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 396; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 677.

rauf verdünnt man das Gemisch mit vielem Wasser und löst den Niederschlag in siedendem Alkohol.

Das binitrosalicylsaure Methyloxyd bildet gelbliche Schuppen, die zwischen 124 und 125° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer fasrigen Masse erstarrt; bei vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt es sich vollständig in Gestalt glänzender Schuppen. Plötzliches Erhitzen zersetzt es unter Explosion.

In der Kälte löst es sich in den Alkalien unverändert auf und giebt beim Abdampfen krystallisirende Salze. Concentrirte siedende Kalilauge zersetzt es in binitrosalicylsaures Kali und in Holzgeist.

Höchst concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf; Wasser fällt es aus dieser Lösung. Wenn man aber das Gemisch von Schwefelsäure und binitrosalicylsaurem Methyloxyd bis auf 75—80° erwärmt, so findet lebhafte Reaction unter Begleitung von Kohlensäureentwickelung statt und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Färbung an; Zusatz von Wasser macht die schwefelsaure Flüssigkeit opalisirend, aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln ab, die sich leicht in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol lösen. Wenn man endlich das Gemisch von Schwefelsäure und binitrosalicylsaurem Methyloxyd bis über 100° erhitzt, so verkohlt es unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Rauchende Salpetersäure löst das binitrosalicylsaure Methyloxyd bei 30—40° unverändert auf; siedende Salpetersäure verwandelt es dagegen endlich in Pikrinsäure.

Concentrirte und siedende Salzsäure löst es nicht leichter, als reines Wasser.

Königswasser löst es bei gelinder Wärme auf; beim Erkalten scheidet sich die Substanz in gelblichweissen, feinen Nadeln ab.

Das binitrosalicylsaure Methyloxyd verhält sich als Säure.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{14} H_2 (NH_4) (C_2 H_3) (NO_4)_2 O_6$ erhält man durch Auflösen von binitrosalicylsaurem Methyloxyd in einem geringen Ueberschuss von Aetzammoniak. Es bildet durchsichtige gelbe Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem lösen; Säure scheidet aus der Lösung binitrosalicylsaures Methyloxyd ab.

Das *Silberoxyd*, $C_{14}H_2Ag(C_2H_3)(NO_4)_2O_6$ erhält man, indem man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer verdünnten Lösung der vorstehenden Salze setzt. Es ist ein schönes, gelbes, dem Chromgelb ähnliches Pulver.

§ 1626. Das trinitrosalicylsaure Methyloxyd[1]) enthält $C_{14}H_2(C_2H_3)(NO_4)_3O_6$. Behandelt man das Product der Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf salicylsaures Methyloxyd mit siedendem Alkohol und scheidet das ungelöste binitrosalicylsaure Methyloxyd ab, so erhält man aus der Mutterlauge durchsichtige gelbliche Tafeln von trinitrosalicylsaurem Methyloxyd. Das Product enthält aber immer Pikrinsäure.

§ 1627. Das binitrosalicylsaure Aethyloxyd[2]) oder der Binitrosalicyläther, $C_{14}H_8(C_4H_5)(NO_4)_2O_6 = C_{18}H_8NO_{14}$ wird durch Auflösen von Binitrosalicylsäure in absolutem Alkohol und Leiten von salzsaurem Gas durch die im Sieden erhaltene Lösung dargestellt. Nachdem die Flüssigkeit durch gelindes Sieden auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens reducirt worden ist, setzt man Wasser hinzu, wodurch ein schweres Oel gefällt wird, das nach kurzer Zeit erstarrt. Es wird gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält ferner das binitrosalicylsaure Aethyloxyd beim Behandeln von Salicyläther mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.

Es erscheint in schwach gelblich gefärbten glänzenden Schuppen oder kleinen Tafeln, die sich etwas in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol lösen. Es schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer fasrig-krystallinischen Masse. Wird es mehrere Minuten lang im Schmelzen erhalten, so nimmt es beim Erstarren ein harzähnliches Ansehn an. Mit Ammoniak, Kali und Natron bildet es krystallisirbare Verbindungen. Concentrirte Kalilauge zersetzt es unter Regeneration von Binitrosalicylsäure.

---

1) Cahours (1844), a. a. O.

2) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 19; XXVII. p. 462.

Schwefelsaure Derivate der Salicylsäure.

§ 1628. Die Sulfosalicylsäure[1]), $C_{14}H_6O_6$, $2SO_3$ (?). Leitet man auf fein gepulverte, vollkommen trockne Salicylsäure Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, so verwandelt sich die Salicylsäure in eine gummiartige Masse, die sich in kaltem Wasser leicht auflöst. Es bildet sich dabei Sulfosalicylsäure, welche mit den meisten Basen lösliche Salze bildet.

Salicylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_4$, Cl.

§ 1629. Der Name Salicylchlorür ist mit Unrecht dem Chlorsalicylchlorür (§ 1576) gegeben worden. Das wirkliche Salicylchlorür[2]) erhält man, wenn man Phosphorsuperchlorid auf salicylsaures Methyloxyd (Gaultheriaöl) einwirken lässt; die Reaction findet schon in der Kälte mit grosser Lebhaftigkeit statt und ist mit Entwickelung von Salzsäure und Methylchlorür begleitet. Sodann erhitzt man das Gemenge bis auf etwa 160°, um eine kleine Menge von Phosphoroxydchlorür, das sich bei der Reaction gebildet hat, zu entfernen[3]).

Das Salicylchlorür erscheint als eine rauchende, gering gefärbte Flüssigkeit. Mit Wasser zusammengebracht, erhitzt es sich und bildet Salzsäure und Salicylsäure. Absoluter Alkohol und Holzgeist greifen es gleichfalls an und bilden unter Salzsäureentwickelung salicylsaures Aethyloxyd und Methyloxyd.

Das Salicylchlorür kann nicht ohne vollständige Zersetzung destillirt werden: es entwickelt sich dabei Salzsäure und es bildet sich ein rauchendes Oel von den Eigenschaften des Chlorbenzylchlorürs (§ 1546); zugleich bleibt ein reichlicher Kohlerückstand.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure Salicylchlorür erhalten wird, wenn man, anstatt das Gemenge zu destilliren, es auf dieselbe Weise wie das salicylsaure Methyloxyd behandelt.

---

1) Gabours, a. a. O.

2) Gerhardt (1853), Compt. rend. XXXVIII. p. 34.

3) Die verhältnissmässig sehr geringe Quantität von Phosphoroxydchlorür, die man bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Methyloxyd erhält, führt auf den Gedanken, dass das Salicylchlorür *phosphorsaures Salicyloxyd* ent-

Salicylazotüre.

Syn.: Amide der Salicylsäure.

§ 1630. Die Amide der Salicylsäure repräsentiren Ammoniak, in welchem Wasserstoff durch Salicyl ersetzt worden ist:

Salicyl- Wasserstoffazotür oder Salicylamid	$C_{14}H_7NO_4$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ H \\ H, \end{matrix}\right.$
Salicyl-, Benzoyl- u. Wasserstoffazotür oder Benzoyl-Salicylamid	$C_{28}H_{11}NO_6$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H, \end{matrix}\right.$
Salicyl-, Benzoyl- und Silberazotür	$C_{28}H_{10}AgNO_6$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ Ag, \end{matrix}\right.$
Salicyl-, Cumyl- und Wasserstoffazotür	$C_{34}H_{17}NO_6$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_{20}H_{11}O_2 \\ H. \end{matrix}\right.$

Alle diese Amide werden durch doppelte Zersetzung dargestellt.

§ 1631. Salicyl-Wasserstoffazotür [1]), Salicylamid, $C_{14}H_7NO_4$. Man bringt 1 Volumen salicylsaures Methyloxyd (Gaultheriaöl) mit 5—6 Vol. wässrigem starken Ammoniak zusammen und lässt das Gemenge in einer verschlossenen Flasche einige Tage lang stehen. Hat sich das salicylsaure Methyloxyd gelöst, so wird durch langsames Verdunsten und Destillation des trocknen Rückstandes ein Oel gewonnen, das zu einer schwefelgelben Masse erstarrt. Man reinigt dieses Product durch Umkrystallisiren aus Aether.

Das Salicylamid ist kaum löslich in kaltem Wasser, weit leichter löslich in siedendem, aus welchem es sich beim Erkalten in langen Nadeln abscheidet; in Alkohol und Aether ist es noch leichter löslich. Es röthet stark Lakmus, riecht eigenthümlich angenehm amisähnlich und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden.

---

halte. In der That erhält man immer einen nicht unbedeutenden Rückstand, wenn man dieses Chlorür mit Alkohol oder Holzgeist behandelt und den gebildeten Aether darauf destillirt:

$$\underbrace{C_{14}H_5(C_2H_3)O_6}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd.}} + PCl_5 = \underbrace{4\,C_2H_3Cl}_{\text{Methylchlorür.}} + \underbrace{C_{14}H_5O_4Cl}_{\text{Salicylchlorür.}} + \underbrace{PO_5(C_{14}H_5O_4)_2}_{\text{Phosphorsaures Salicyloxyd.}}.$$

1) Cahours (1844), a. a. O.; Muspratt und Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 226.

Leitet man Salicylamiddämpfe über rothglühenden Kalk, so geht eine grosse Menge Ammoniak und eine ölartige Substanz über, während sich die Röhre mit Kohle anfüllt. Die Oelsubstanz besitzt die charakteristische Anilinreaction, sie besteht jedoch zum grössten Theile aus phenyliger Säure.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure giebt das Salicylamid Nitrosalicylamid. Chlor und Brom greifen es gleichfalls an.

Durch überschüssige starke Säuren und Basen zersetzt es sich in Salicylsäure und in Ammoniak.

§ 1632. Salicyl-, Benzoyl- und Wasserstoffazotür[1]), Benzoyl-Salicylamid, $C_{28}H_{11}NO_6$. Dieser Körper bildet sich, wenn man gleiche Atome von Benzoylchlorür und Salicylamid bei 120—145° auf einander einwirken lässt, so lange als sich noch Salzsäure entwickelt. Das Product bleibt nach dem Erkalten lange Zeit flüssig und zähe, wird aber krystallinisch, sobald man einige Tropfen Alkohol oder Aether hinzusetzt. Man wäscht es mit etwas Aether und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um.

Das Benzoyl-Salicylamid ist in siedendem Alkohol weniger leicht löslich als das Salicylamid und setzt sich beim Erkalten in Flocken ab, die aus äusserst feinen Nadeln bestehen.

Es ist leicht löslich in Ammoniak; beim Abdampfen verliert die Lösung Ammoniak, wobei sich das Benzoyl-Salicylamid ausscheidet. Die ammoniakalische Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd hellcitronengelb, schwefelsaures Kupferoxyd hellblau.

Geschmolzenes Benzoyl-Salicylamid bleibt nach dem Erkalten lange Zeit harzähnlich und klebrig. Mit siedendem Ammoniak behandelt, löst sich die Masse nicht mehr vollständig auf, sondern hinterlässt einen gelben Rückstand. Letzterer löst sich leicht in Alkohol zu einer gelben Lösung, aus welcher sich beim Abdampfen kleine, in Alkohol leicht lösliche Nadeln abscheiden; Salzsäure entfärbt die weingeistige Lösung. Diese gelben Krystalle scheinen ein Ammoniaksalz zu sein.

Das Benzoyl-Salicylamid wird durch Benzoylchlorür angegriffen; das Product krystallisirt, scheint jedoch durch Alkohol und Aether

---

1) Gerhardt und Chiozza (1853), Compt. rend. XXXVII. p. 86; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 296; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 144; Pharm. Centralbl. 1853 p. 673; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 464.

in Benzoyl-Salicylamid zurückgeführt zu werden; Aether löst es nur wenig auf.

Das Salicyl-, Benzoyl- und Silberazotür ist der gelbe Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd mit dem vorstehenden Amid erzeugt. Dieser Niederschlag erwärmt sich mit Benzoylchlorür zusammengebracht, beträchtlich; das Product ist klebrig und löst sich leicht in Alkohol unter Hinterlassung von Chlorsilber.

Salicyl-, Cumyl- und Wasserstoffazotür[1]) oder Cumyl-Salicylamid, $C_{34}H_{17}NO_6$. Die Einwirkung des Cumylchlorürs auf Salicylamid ist der des Benzoylchlorürs vollkommen gleich. Das Product bleibt lange Zeit weich; es krystallisirt aber beim Erhitzen, sobald man etwas Alkohol darauf giesst. (Die zähe Modification löst sich in der Kälte in Alkohol, scheidet sich aber aus der Lösung nach und nach krystallisirt ab.) Das Cumyl-Salicylamid setzt sich aus siedendem Alkohol in ausserordentlich feinen Nadeln ab.

Nitroderivate der Salicylazotüre.

§ 1633. Das Nitrosalicyl- und Wasserstoffazotür[2]), Nitrosalicylamid oder Anilamid, $C_{14}H_6(NO_4)NO_4$. Wird nitrosalicylsaures Methyloxyd in einem verschlossenen Gefässe mit wässrigem Ammoniak digerirt, so verschwindet dasselbe nach und nach und die ammoniakalische Flüssigkeit nimmt eine orangerothe Färbung an. Nach einigen Wochen ist die Lösung beendigt; man dampft sie bei gelindem Feuer ab, fällt sie vermittelst einer Säure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Das Nitrosalicylamid bildet gelbe, glänzende, zum Theil ohne Zersetzung flüchtige, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle; die wässrige Lösung wird durch Eisenoxydsalze kirschroth gefärbt.

Es löst sich leicht in der Kälte in Ammoniak, Kali und Natron; Säuren fällen es aus diesen Lösungen.

Aetzkali verwandelt es in der Siedehitze in nitrosalicylsaures Kali und in Ammoniak.

---

1) Gerhardt und Chiozza (1853), a. a. O.

2) Cahours (1844), Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 352.

Anhang.

Cumarinverbindungen.

§ 1634. An die Salicylverbindungen reihen wir das Cumarin und einige Derivate in Anbetracht dessen, dass dieselben in Cumarinsäure übergeführt werden können.

§ 1635. Cumarin, Tonka-Stearopten, $C_{18}H_6O_4$. Das Cumarin wurde von Guibourt entdeckt und von Delalande untersucht und analysirt[1]). Es findet sich besonders in den Tonkabohnen (*Dipterix odorata*). Guillemette[2]) fand es in den Melilotenblüthen (*Melilotus officinalis*), Kossmann[3]) im Waldmeister (*Asperula odorata*), Bleibtreu[4]) in den Blüthen von *Anthoxanthum odoratum*, Gobley[5]) endlich in den Fähnblättern (von *Angraecum fragrans*). In allen diesen Pflanzen war das Cumarin früher für Benzoesäure gehalten worden.

Die Gewinnung des in den Tonkabohnen enthaltenen Cumarins geht vermittelst starken Alkohols leicht vor sich; nachdem der Spiritus abdestillirt worden ist, erstarrt der syrupartige Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die mittelst Steinkohle gereinigt wird. Man scheidet so ein fettes Oel ab, das sich in grosser Menge in den Bohnen findet. Dieses Oel (das farblos, von eigenthümlichem Geruche, löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser ist) löst grosse Mengen von Cumarin auf.

Im reinen Zustande ist das Cumarin farblos; es erscheint entweder in kleinen rectangulären Schuppen oder in grossen Prismen mit etwas gekrümmten Flächen, welche wahrscheinlich den

---

1) Guibourt, Warenkunde; Boullay und Boutron-Charland, Journ. de Pharm. XI. p. 480; Delalande, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VI. p. 333; Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. p. 382; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 257.

2) Guillemette, Journ. de Pharm. (2) XXI. p. 172; Berzelius' Jahresber. XVI. p. 228.

3) Kossmann, Journ. de Pharm. (3) V. p. 393; Ann. der Chemie und Pharm. LII. p. 387; Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 55.

4) Bleibtreu, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 177; Journ. für prakt. Chem. XL. p. 120.

5) Gobley (1850), Journ. de Pharm. (3) XVII. p. 348; Journ. f. prakt. Chem. L. p. 286; Pharm. Centralbl. 1850 p. 460; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 553.

rhombischen Systeme angehören (beobachtete Combination ∞P. $\bar{P}\infty$, $\infty \bar{P} \infty$ vorherrschend; Neigung der Flächen $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 100^0$ etwa, $\infty P : \bar{P} \infty = 104^0 5$ ungefähr; Werthe der Axen $a : b : c = 0,364 : 1 : 1,035$)[1]).

Die Analyse des Cumarins gab folgende Resultate:

	Delalande.		*Bleibtreu.*			*Theorie.*
Kohlenstoff	72,9	72,6	73,6	73,97	73,72	73,97
Wasserstoff	4,4	4,7	4,3	4,29	4,18	4,11
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	21,92
						100,00.

(Gobley fand in dem Cumarin aus den Fahamblättern 76,12 Kohlenstoff und 4,12 Wasserstoff.)

Das Cumarin schmilzt bei 50° (nach Gobley bei 120°) und siedet bei 270°, ohne sich dabei merklich zu verändern. Es besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack; die Dämpfe greifen die Gehirnnerven an. Die Krystalle sind hart und krachen zwischen den Zähnen.

Es ist kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, aus welchem es sich beim Erkalten in sehr feinen Nadeln abscheidet.

Es löst sich unverändert in verdünnten Säuren. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es augenblicklich. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitrocumarin; durch fortgesetztes Sieden geht es in Pikrinsäure über.

Es löst sich leicht in Kali zu einer gelben Lösung, aus welcher es Säuren unverändert fällen. Wenn man das Cumarin aber mit starker Kalilauge erhitzt, zu welcher man einige Stückchen Kali gesetzt hat, so verändert sich das Cumarin, und beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt Cumarinsäure nieder:

$$\underbrace{C_{18} H_6 O_4}_{\text{Cumarin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{18} H_8 O_6}_{\text{Cumarinsäure.}}.$$

Diese Umwandelung findet ohne Gasentwickelung statt; Wasserstoffgas entwickelt sich oft in Folge einer secundären Einwirkung, in deren Folge die Cumarinsäure in Salicylsäure übergeht.

Das Cumarin fällt essigsaures Bleioxyd nicht.

---

1) De la Provostaye, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VI. p. 352.

Chlor und Brom wirken auf das Cumarin ein und bilden weisse, krystallisirte Verbindungen; eine weingeistige Lösung von Jod verwandelt es in eine goldgrüne, krystallinische Substanz.

Erhitzt man Cumarin mit einer Auflösung von Antimonchlorid in Salzsäure, so findet Gasentwickelung statt und es setzt sich beim Erkalten eine zeisiggrüne krystallinische Substanz ab. Dieses Product (*Cumarin-Chlorantimoniür* nach Delalande, $C_{18}H_6O_4$, $SbCl_3$?) enthält die Elemente des Antimonchlorürs; bei der Analyse gab es:

		Delalande.	
Kohlenstoff	33,2	35,0	,,
Wasserstoff	2,8	2,5	2,5
Chlor	34,0	,,	,,
Antimon	22,4	,,	,,

Beim Behandeln mit Wasser beginnt diese Verbindung flüssig zu werden; nach einiger Zeit sieht man in der Flüssigkeit ein aus kleinen seideglänzenden Krystallen bestehendes weisses Pulver sich abscheiden, welches Cumarin zu sein scheint.

§ 1636. Nitrocumarin[1]), $C_{18}H_5(NO_4)O_4$. Trägt man nach und nach Cumarin in der Kälte in rauchende Salpetersäure ein, so löst sich dasselbe fast augenblicklich ohne Gasentwickelung auf. Auf Zusatz einer grösseren Wassermenge scheidet sich eine schneeweisse, flockige Substanz ab.

Dieses Product schmilzt bei 170° und sublimirt bei höherer Temperatur, ohne sich zu zersetzen, in perlmutterglänzenden Krystallen. Es löst sich in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln ab.

Aetzkali färbt es in der Kälte dunkelroth und löst es auf; Säuren fällen aus dieser Lösung unverändertes Nitrocumarin; beim Erhitzen entwickelt sich Ammoniak und die Substanz wird immer dunkler. Weingeistige Kalilösung scheint das Nitrocumarin in der Siedehitze nicht zu verändern.

Das Nitrocumarin löst sich auch in Ammoniak; mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd giebt die Lösung orangegelbe Niederschläge. Bleibtreu fand in der Bleiverbindung 62,27 Proc. Bleioxyd, in der Silberverbindung 53,97 Proc. Silberoxyd. Er betrachtet diese Niederschläge als Verbindungen von Nitrocumarin

1) Delalande, a. a. O.; Bleibtreu, a. a. O.

mit den entsprechenden Oxyden. Es wäre jedoch möglich, dass diese Verbindungen Salze einer *Nitrocumarinsäure* wären, deren Säure im Augenblicke des Freiwerdens sich in Wasser und Nitrocumarin zersetzt.

§ 1637. Cumarinsäure[1]), $C_{18}H_8O_6$. Um diese Säure darzustellen, kocht man Cumarin mit sehr concentrirter Kalilauge, zu welcher man, wenn nöthig, einige Stückchen Kali setzt; man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und fällt mit Salzsäure.

Die Cumarinsäure fällt in starkglänzenden, durchsichtigen Schuppen nieder, die sich von dem Cumarin leicht dadurch unterscheiden, dass das letztere in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether; in siedendem Wasser gelöst, giebt sie beim Erkalten farblose, spröde Krystalle. Sie reagirt entschieden sauer und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Sie besitzt einen bittern Geschmack.

Sie schmilzt bei etwa 190°; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich zum Theil und giebt ein krystallisirtes Sublimat, während ein brauner Rückstand bleibt.

Bei der Destillation bildet sich ein Oel, welches sich mit Kali zu verbinden scheint und Eisenoxydsalze röthet.

In reinem Zustande färbt sie Eisenoxydsalze violett.

Schmilzt man sie mit Kali, so entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich ein Gemenge von salicylsaurem, und wie es scheint, essigsaurem Kali[2]):

$$\underbrace{C_{18}H_8O_6}_{\text{Cumarinsäure.}} + 2\,(KO,\,HO) = \underbrace{C_{14}H_5KO_6}_{\text{Salicylsaures Kali.}} + \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + H_2.$$

§ 1638. Die *cumarinsauren Salze* enthalten $C_{18}H_7MO_6$.

Das *cumarinsaure Ammoniak* fällt Barytsalze nicht.

Das *cumarinsaure Bleioxyd* ist ein weisser, pulverförmiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *cumarinsaure Silberoxyd*, $C_{18}H_7AgO_6$ ist ein hellgelber, pulverförmiger Niederschlag; bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak gefällt, ist es orangegelb und flockig.

---

1) Delalande (1842), a. a. O.; Bleibtreu, a. a. O.

2) Chiozza, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 440.

V. *Die Anisylgruppe.*

§ 1639. In den Verbindungen der Anisylgruppe findet sich das Radikal *Anisyl* $C_{16}H_7O_4$, welches zu betrachten ist als Salicyl, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt worden ist:

$$\text{Salicyl } C_{14}H_5O_4,$$
$$\text{Anisyl } C_{14}H_4(C_2H_3)O_4.$$

Die Anissäure ist in der That mit dem salicylsauren Methyloxyd isomer und verwandelt sich eben so wie dieser Aether in phenylsaures Methyloxyd (Anisol), wenn man in der Hitze darauf Aetzbaryt einwirken lässt (§ 1381). Diese Reaction verbindet die Anisylgruppe mit der Phenylgruppe. Beziehungen der Anisylgruppe zu anderen Gruppen sind nicht bekannt.

Die Hauptglieder der Anisylgruppe sind:

Anisylhydrür	$C_{16}H_8O_4$	$= \left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}$,
Anissäure	$C_{16}H_8O_6$	$= \left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4O\\HO\end{matrix}\right\}$,
Anisylchlorür	$C_{16}H_7O_4Cl$	$= \left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\Cl\end{matrix}\right\}$,
Anisylbromür	$C_{16}H_7O_4Br$	$= \left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\Br\end{matrix}\right\}$,
Anisyl- und Wasserstoffazotür oder Anisamid	$C_{16}H_9NO_4$	$= N\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Das Anisöl, das Fenchel- und das Esdragonöl sind die Substanzen, vermittelst deren vorstehende Verbindungen dargestellt werden.

Anisylhydrür.

Syn.: Anisylwasserstoff, Anisal, anisylige Säure.

Zusammensetzung: $C_{16}H_8O_4 = C_{16}H_7O_4, H$.

§ 1640. Lässt man schwache Salpetersäure auf Anisöl einwirken, so bildet sich bei Beginn der Reaction ein schweres, röthliches Oel, welches ein Gemenge ist von Anisylhydrür[1]) und Anissäure; man wäscht dieses Oel und destillirt es vorsichtig; aus dem Oel scheidet

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 484; XXIII. p. 354; Ann. der Chem. und Pharm. LVI. p. 307; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 422.

man die Anissäure durch Schütteln mit schwacher Kalilauge ab, welche die Anissäure auflöst.

Die Bildung des Anisylhydrürs aus dem Anisöl ist leicht zu begreifen, wenn man erwägt, dass dieselbe stets mit der Bildung von Oxalsäure begleitet ist; man hat:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Anisöl.}} + 6\,O_2 = \underbrace{C_{16}H_8O_4}_{\text{Anisylhydrür.}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + 2\,HO.$$

Das reine Anisylhydrür ist eine schwere Flüssigkeit von 1,09 spec. Gew., bernsteingelber Farbe und aromatischem, heuähnlichem Geruche; es siedet zwischen 253 und 255°. Wasser löst nur geringe Mengen davon auf; in Alkohol und Aether löst es sich in grosser Menge.

Kalilauge löst es in der Kälte nicht auf, wohl aber durch fortgesetztes Sieden. Trocknes schmelzendes Kali führt es unter Wasserstoffentwicklung in Anissäure über.

Concentrirte Schwefelsäure löst es unter dunkler Rothfärbung auf. Wasser fällt es aus dieser Lösung. An der Luft verwandelt es sich nach und nach in Anissäure; schwache Salpetersäure bewirkt dieselbe Umwandelung. Rauchende Salpetersäure führt das Anisylhydrür in ein krystallisirtes Product über.

Chlor und Brom greifen es lebhaft unter Bildung von Substitutionsproducten an.

Phosphorsuperchlorid zerstört das Anisylhydrür unter reichlicher Gasentwickelung; das Gemisch verdickt sich und es lässt sich nur eine kleine Menge flüssiger Producte verdichten; bald geht der Rückstand in eine schwarze, pechähnliche Masse über. Die condensirte Flüssigkeit enthält Phosphoroxychlorür und ein neutrales, stark nach Terpentinöl riechendes Oel.

Ammoniak führt es mit der Zeit in Anishydramid oder Azoanisylhydrür (§ 1642) über.

§ 1641. *Anisöl, Fenchelöl, Sternanis-* oder *Badianöl, Esdragonöl*, $C_{20}H_{12}O_2$.

Die ätherischen Oele des Anis (*Pimpinella Anisum*), des Fenchel (*Anethum foeniculum*), des Sternanis oder Badiansamens (*Ilicium anisatum*) und des Esdragons (*Artemisia Dracunculus*) enthalten sämmtlich ein sauerstoffhaltiges Oel, welches durch Oxydation in Anisylhydrür überzugehen fähig ist.

Die genannten ätherischen Oele stimmen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften nicht vollkommen überein; so erstarren das Anisöl und das Fenchelöl in der Kälte fast vollständig, während die übrigen Oele eine weit intensivere Kälte vertragen, ehe sie fest werden; eben so ist der Geruch dieser Oele nicht ganz gleich. Es ist aber zu erwähnen, dass sie veränderliche Quantitäten eines mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffes enthalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure oder gewissen Chlormetallen gemischt, verbindet sich der sauerstoffhaltige Antheil dieser Oele mit denselben unter Rothfärbung; durch Wasser wird das Product unter Abscheidung einer neuen isomeren Modification (Anisoïn) in Gestalt weisser harzähnlicher Flocken zersetzt.

Destillirt man den sauerstoffhaltigen Antheil mit Chlorzink, so geht eine andere, isomere Modification im flüssigen Zustande mit dem nämlichen Geruche bei allen vier Oelen über, welche die Eigenschaft besitzt, sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer gepaarten Verbindung aufzulösen.

a. Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl[1]). Nach Cahours enthält das rohe käufliche Anisöl mehr als $^4/_5$ feste Substanz. Man presst dieselbe zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt sie wiederholt aus Alkohol von 0,85 um.

Man erhält so stark glänzende Schuppen von fast gleicher Dichte wie das Wasser und einem Anisgeruch, der weit schwächer und weit angenehmer, als der des rohen Oeles ist. Diese Substanz ist leicht zerreiblich, besonders bei 0°, schmilzt gegen 18° und siedet bei 222°, wobei sie sich vollständig verflüchtigt; jedoch wird sie dabei ein wenig gelb. Ihre Dampfdichte = 5,19 = 4 Vol. für die Formel $C_{20} H_{12} O_2$ (bei 338° genommen); bei niederer Temperatur ist sie weit höher.

An der Luft erleidet sie im trocknen Zustande keine Veränderung; im flüssigen Zustande verändert sie sich aber nach und nach und büsst endlich ihre Eigenschaft zu krystallisiren und selbst vollständig verharzt zu werden, ein.

1) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) II. p. 274; Compt. rend. XX. p. 52; Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 56; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 337; Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1854 p. 65; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 267; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 401.

Das feste Anisöl absorbirt Chlorwasserstoffgas und bildet eine Verbindung $C_{20} H_{12} O_2, HCl$, welche 19,80 Proc. Salzsäure enthält.

Schüttelt man das Oel mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt es sich stark und färbt sich roth; Wasser entfärbt das Product und scheidet daraus die oben angeführte Modification, das *Anisoïn* ab. Phosphorsäure, Antimonchlorür und Zinnchlorid verhalten sich ähnlich.

Salpetersäure liefert bei ihrer Einwirkung auf Anisöl, je nach dem Grade ihrer Concentration Anisylhydrür, Anissäure oder Nitranissäure und Oxalsäure. Gewöhnlich erhält man eine gelbe, harzähnliche Masse, das *Nitranisid*, das $C_{20} H_{10} (NO_4)_2 O_2$ (?) zu enthalten scheint. Diese Substanz schmilzt bei etwa 100° und zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

Kali verwandelt es unter reichlicher Ammoniakentwicklung in eine schwarze Substanz. Cahours fand in dem Nitranisid:

	Analysen.				*Theorie.*
Kohlenstoff	52,09	52,26	51,61	53,54	50,35
Wasserstoff	4,69	4,63	4,28	4,56	4,19
Stickstoff	11,25	,,	,,	,,	11,87
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	33,59
					100,00.

Destillirt man Anisöl oder Fenchelöl mit einem Gemisch von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man Anissäure und Essigsäure [1]). Sternanisöl scheint dieselben Producte zu bilden.

Aetzende Alkalien in concentrirter und siedender Lösung sind auf das Anisöl ohne alle Einwirkung; erhitzt man es aber in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kali-Kalk bei einer Temperatur, bei welcher das Anisöl zu sieden beginnt, so bildet sich eine kleine Menge einer Säure, welche mit der Cumarinsäure isomer zu sein scheint (Gerhardt).

Leitet man Chlor in Anisöl, so wird das Gas rasch absorbirt; es wird dabei unter reichlicher Entwickelung von salzsaurem Gase viel Wärme frei. Analysirt man die Producte zu verschiedenen Zeiten

1) Hempel, Ann. der Chem. u. Pharm. LIX. p. 104.

der Einwirkung, so findet man sie um so chlorreicher, je länger die Substanz der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt war. Das dreifach gechlorte Product $C_{20}H_9Cl_3O_2$ ist farblos, hat in der Kälte Syrupconsistenz und zersetzt sich bei der Destillation vollständig; in der Wärme bildet es durch die Einwirkung des Chlors noch chlorreichere Producte.

Cahours erhielt bei der Analyse dieser Producte:

	$C_{20}H_9Cl_3O_2$.		*Theorie.*
Kohlenstoff	47,82	47,62	47,76
Wasserstoff	3,70	3,62	3,58
Chlor	41,92	,,	42,28
Sauerstoff	,,	,,	6,38
			100,00.

	$C_{20}H_7{}^1/_2Cl_4{}^1/_2O_2$.	*Theorie.*
Kohlenstoff	39,93	39,63
Wasserstoff	2,75	2,47
Chlor	52,14	52,61
Sauerstoff	,,	5,29
		100,00.

Setzt man nach und nach Brom zu Anisöl, so erhitzt sich das Gemenge unter Entwickelung von reichlicher Bromwasserstoffsäure; wendet man überschüssiges Brom an und lässt die Masse ruhig stehen, so wird sie fest. Man behandelt das Product in der Kälte mit etwas Aether, um eine kleine Menge eines gebromten Oeles zu entfernen und krystallisirt es endlich aus siedendem Aether um.

Das Bromanisal, $C_{20}H_9Br_3O_2$ erhält man auf diese Weise in ziemlich grossen, glänzenden, geruchlosen, zwischen den Zähnen krachenden Krystallen, die sich in Wasser nicht, in Alkohol sehr wenig lösen, bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkt des Wassers liegt, verändert werden und bei der Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure sich vollständig zersetzen. Ueberschüssiges Brom scheint auf das Bromanisal ohne Wirkung zu sein.

Tröpfelt man Anisöl oder Fenchelöl zu einer kalten gesättigten Lösung von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung, so entsteht ein gallertartiges Magma, welches auf Zusatz des 6—8fachen Volumens

Alkohol einen pulverförmigen Körper absetzt, der durch Waschen mit Alkohol blendend weiss wird. Will und Rhodius [1]) fanden darin

Kohlenstoff	77,9	78,0	77,68	77,20
Wasserstoff	8,2	8,5	8,5	,,

und deduciren aus den vorstehenden Zahlen die Formel $C_{30} H_{18} O_4$, welche Gerhardt's Ansicht zufolge nicht annehmbar ist; Gerhardt glaubt, fraglicher Körper sei Anisoïn. Erhitzt man ihn auf 100°, während man Chlorgas hindurchleitet, so erhält man ein Product, welches enthält:

	Product aus Anisöl.	*Product aus Fenchelöl.*
Kohlenstoff	52,7	51,5
Wasserstoff	4,7	4,8
Chlor	31,9	32,7

Die Formel $C_{30} H_{15} Cl_3 O_4$ erfordert 54,0 Kohlenstoff, 4,5 Wasserstoff, 31,6 Chlor.

β. Esdragonöl [2]). Es besteht zum grössten Theile aus einem mit dem festen Anisöle isomeren Oele, welches sich gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und die Chlorüre genau wie letzteres verhält.

Die Menge des in dem Esdragonöl enthaltenen Kohlenwasserstoffs ist sehr gering; auch siedet das rohe Oel nur gegen 200° und der Siedepunkt steigert sich nach und nach bis auf 206°, wo er constant bleibt. Sein spec. Gewicht = 0,945; seine Dampfdichte = 6,157 (bei 230° Laurent).

Leitet man Chlor in Esdragonöl, so entwickeln sich unter Freiwerden von Wärme saure Dämpfe und man erhält ein sich immer mehr und mehr verdickendes Oel. Das eine dieser Producte (*Draconylchlorür*) von der Consistenz des Terpentins gab bei der Analyse Resultate, welche nahezu zu der Formel $C_{20} H_{10} Cl_2 O_2$, Cl_2 führen:

	Laurent.	*Theorie.*
Kohlenstoff	39,90	41,7
Wasserstoff	3,50	3,4
Chlor	,,	49,2

Beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung giebt diese Substanz

1) Will und Rhodius, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 230; Pharm. Centralbl. 1848 p. 230; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 709.

2) Laurent, Revue scientif. X. p. 6; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 313; Gerhardt, a. a. O.

ein dickes Oel (*Chlorodraconyl*), welches 42,5 Kohlenstoff und 3,4 Wasserstoff enthält. Ob dieser Körper der vorstehende ist minus die Elemente der Salzsäure, müssen neue Versuche lehren.

γ. Fenchelöl[1]). Dasselbe besteht aus zwei Oelsubstanzen, von denen die eine minder flüchtige ziemlich leicht durch Destillation rein erhalten werden kann.

Dieses Oel hat dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl, ist aber noch bei einer Temperatur von — 10° flüssig. Sein spec. Gew. ist etwas geringer als das des Wassers. Es beginnt gegen 225° zu sieden.

Mit Salpetersäure giebt es dieselben Producte wie das feste Anisöl. Mit Brom bildet es ein flüssiges und zähes, schwierig zu reinigendes Product.

Der flüchtigere Theil des Fenchelöls scheint die Zusammensetzung des Terpentinöls zu besitzen. Es siedet gegen 190°. Durch Stickstoffoxydgas verdickt es sich und trübt sich; Alkohol von 0,80 scheidet daraus eine weisse, seidenglänzende Substanz ab, die man durch wiederholtes Waschen mit Alkohol reinigt. Diese Substanz ist fest weiss und besteht aus feinen Krystallnadeln. Sie verändert sich bei 100°, wird gelb und bei höherer Temperatur vollständig zersetzt. Sie ist kaum löslich in Alkohol von 0,80, etwas löslicher in absolutem Alkohol, leichter löslich noch in Aether und löslich in concentrirter Kalilösung; Säuren fällen sie aus letzterer Lösung.

Es enthält $3\,C_{20}H_{16}$, $8\,NO_2$.

	Cahours.		*Theorie.*
Kohlenstoff	55,32	55,49	55,55
Wasserstoff	7,35	7,46	7,40
Stickstoff	17,19	,,	17,28
Sauerstoff	,,	,,	19,77
			100,00.

In einem Probirglase mit Natron erhitzt, entwickelt sie Ammoniak, ein Oel von dem Geruch des Steinöls und ein die Augen angreifendes Gas.

In der Kälte mit Ammoniumsulfhydrat, sodann mit einer Säure behandelt, entsteht ein Niederschlag, der beim Erwärmen ein wenig explodirt; die filtrirte Flüssigkeit wird durch Eisenoxydsalze blau

1) Cahours, a. a. O.

gefällt. Beim Kochen mit Schwefelammonium löst sie sich unter Abscheidung von Schwefel zu einer braunen Flüssigkeit; zugleich ist ein starker Geruch nach Bittermandelöl wahrzunehmen.

Durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron wird sie nur sehr wenig angegriffen (Chiozza[1]).

δ. Anisoïn[2]). Giesst man Zinnchlorid auf Anisöl oder Esdragonöl, so verdickt sich dasselbe und liefert eine rothe, pechartige Masse, in welcher einige Krystallnadeln zu bemerken sind. Diese Verbindung wird durch Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist zersetzt. Man zertheilt sie in Wasser, welches das Anisoïn abscheidet, das man sodann in siedendem Aether löst.

Das Anisoïn lässt sich auch vermittelst Antimonchlorür erhalten. Zu dem Ende löst man dieses Chlorür in dem Oel und erhitzt, so lange als noch in dem Oele aufgelöst wird; darauf kocht man die Masse einige Minuten lang mit vielem Wasser; dadurch wird sie weiss und sammelt sich am Boden des Ballons an. Man sammelt den Absatz auf einem Filter, wäscht ihn und presst ihn zwischen Filtrirpapier aus. Er erscheint sodann als gelbliche Masse, die sich in Fäden ziehen lässt. Die Substanz wird in sehr wenig Aether zertheilt und die filtrirte Lösung mit schwachem Alkohol gefällt.

Derselbe Körper bildet sich auch beim Schütteln von Anisöl oder Esdragonöl mit kleinen Mengen von Schwefelsäure und Zersetzen der Masse mit Wasser. Die Anwendung des Zinnchlorids ist aber vorzüglicher.

Wendet man Schwefelsäure im grossen Ueberschusse an, so bildet sich eine gepaarte Säure (*acide sulfodraconique* von Laurent), die sich in Wasser löst, während ein mehr oder minder verändertes Oel sich auf der Oberfläche ausscheidet.

Auf die eine oder die andere Weise dargestellt, erscheint das Anisoïn als eine feste, vollkommen weisse, geruchlose Substanz, welche über 100° schmilzt, schwerer ist als Wasser, unlöslich darin ist, sich kaum in Alkohol, selbst in warmem, leichter in Aether und ätherischen Oelen auflöst. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet die ätherische Lösung Nadeln oder Krystallwarzen ab, deren Textur nur mit Hülfe einer Loupe wahrgenommen werden kann. Setzt man

---

1) Chiozza, in Gerhardt's Laboratorium angestellte Versuche.

2) Cahours, a. a. O.; Gerhardt, a. a. O.

Alkohol zu der ätherischen Lösung, so scheidet sich das Anisoïn als weisses, gallertartiges Magma aus.

Bei der Destillation verflüchtigt es sich zum Theil, während ein anderer Theil in Form eines isomeren Oeles übergeht.

Bei Zutritt der Luft stark erhitzt, entzündet es sich und brennt wie ein Harz, wobei sich ein angenehmer Geruch verbreitet.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; Wasser fällt es aus dieser Lösung.

Siedende Kalilösung greift es nicht an.

s. Lässt man auf geschmolzenes Chlorzink tropfenweise festes Anisöl oder Esdragonöl fallen, so geht ein Oel *a* über, dessen Eigenschaften gleich sind, gleichviel ob man das eine oder das andere dieser Oele angewendet. Oft setzen sich aus diesem Oele Krystalle *b* ab, die ohne Zersetzung flüchtig und im Wasserbade nicht schmelzbar sind.

Das Oel und die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{20} H_{12} O_2$.

	Gerhardt.				Theorie.
	a.	a.	b.	b.	
Kohlenstoff	80,6	80,5	80,5	80,4	81,0
Wasserstoff	8,3	8,3	8,2	8,1	8,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	10,9
					100,0.

Die Dampfdichte des Oeles = 5,35, also gleich der des festen Anisöles.

Das Oel löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure unter schöner carmoisinrother Färbung; Wasser macht diese Färbung verschwinden und löst das Product vollständig, ohne dass sich etwas Festes ausscheidet; meist ist die Lösung milchig.

Sättigt man sie mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein gummiartiges Salz. Die Lösung dieses Salzes färbt Eisenoxydsalze dunkelviolett; Säuren und Alkalien entfärben die rothe Flüssigkeit (Gerhardt).

Der von Laurent vermittelst Esdragonöl dargestellte *sulfodraconsaure Baryt* scheint das nämliche Salz zu sein; aus derselben Verbindung scheint auch die Verbindung zu bestehen, die sich in kleinen Mengen bildet, wenn man nach Cahours festes Anisöl mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt.

Ammoniakderivate des Anisylhydrürs.

§ 1642. Azoanisylhydrür[1]), Anishydramid, $C_{48}H_{24}N_2O_6$. Ammoniak verhält sich gegen Anisylhydrür ähnlich wie gegen Benzoylhydrür und Salicylhydrür:

$$\underbrace{3\,C_{16}H_8O_4}_{\text{Anisylhydrür.}} + 2\,NH_3 = 6\,HO + \underbrace{C_{48}H_{24}N_2O_6}_{\text{Anishydramid.}}.$$

Ueberlässt man 1 Volumen Anisylhydrür mit dem fünffachen Volumen einer gesättigten wässrigen Ammoniaklösung in einem verschlossenen Gefässe sich selbst, so setzen sich nach einiger Zeit sehr glänzende Krystalle ab, die sich allmälig vermehren, bis nach einigen Wochen das Oel gänzlich verschwunden und in eine feste krystallinische Masse verwandelt ist. Man presst sie zwischen Fliesspapier und trocknet sie. Das Anishydramid bleibt dann in schneeweissen Krystallen zurück, welche aus harten, leicht zu pulvernden Prismen bestehen, die sich in Wasser nicht, wol aber in siedendem Alkohol, Aether und gelinde erwärmter concentrirter Salzsäure lösen und sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder absetzen.

§ 1642a. Anisin[2]), $C_{48}H_{24}N_2O_6$. Anishydramid schmilzt bei 120° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich nach zweistündigem Erhitzen auf 165—170° ohne Aenderung ihrer äusseren Beschaffenheit in eine mit dem Anishydramid isomere Base, in das Anisin verwandelt. Man löst das Product in siedendem Alkohol und setzt zu der Flüssigkeit Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich eine verworrene Krystallmasse ab, die man nach der Abscheidung der Mutterlauge durch Kali oder Ammoniak zersetzt.

Das Anisin krystallisirt in farblosen, in siedendem Wasser kaum, in Alkohol löslichen, in Aether wenig löslichen Prismen. Die Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen bitteren Geschmack.

Mit Säuren giebt sie krystallisirbare Salze.

Das *salzsaure Salz*, $C_{48}H_{24}N_2O_6$, $HCl + 2^1/_2$ Aq. krystallisirt in farblosen, sehr glänzenden, in Wasser wenig, in Alkohol

---

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 487; Ann. der Chem. und Pharm. LVI. p. 309.

2) Bertagnini (1853), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 128; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 474.

leicht löslichen Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur enthält es $2^1/_2$ At. Wasser, die es bei 100° verliert.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{48}H_{24}N_2O_6$, HCl, $PtCl_2$ bildet orangegelbe, in Alkohol wenig lösliche Blättchen.

Geschwefelte Derivate des Anisylhydrürs.

§ 1643. Sulfanisylhydrür[1]) oder Thianisiol, $C_{16}H_8O_2S_2$. Vollkommen weisses, mehlartiges Pulver, das man bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Anishydramid erhält.

Schwefligsaure Derivate des Anisylhydrürs.

§ 1644. Die schwefligsauren Alkalien verbinden sich leicht mit dem Anisylhydrür[2]).

Schwefligsaures Anisyl-Ammoniumoxyd. Schüttelt man Anisylhydrür mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak, so erhitzt sich das Gemisch und man erhält ein krystallinisches Product, das sich leicht in Wasser, wenig in den Lösungen der zweifach schwefligsauren Alkalien löst.

Schwefligsaures Anisyl-Kali. Man erhält es mit Hülfe von zweifach schwefligsaurem Kali als feste Substanz, die man aus Alkohol umkrystallisirt; es ist leicht löslich in reinem Wasser, weniger leicht löslich in Wasser, welches zweifach schwefligsaures Salz enthält. Beim Sieden zersetzt es sich leicht in schwefligsaures Salz und in Anisylhydrür.

Schwefligsaures Anisyl-Natron, $C_{16}H_7NaO_4$, S_2O_4 + 2 Aq. Schüttelt man Anisylhydrür mit einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron, so bildet sich eine erst butterartige und dann krystallinische Masse. Nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, bildet diese Substanz farblose, zarte Blättchen, die übrigens sehr schwierig rein dargestellt werden können, da sie sich während des Umkrystallisirens immer etwas verändern.

Das schwefligsaure Anisyl-Natron ist in kaltem Wasser löslich;

1) Cahours (1847), Compt. rend. XXV. p. 458; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 591.

2) Bertagnini (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 268; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 618.

aus der bis zum Sieden erhitzten Lösung scheidet sich das Anisylhydrür aus. Durch Säuren und Alkalien wird es schnell zersetzt. In einer kalten und concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron ist es fast unlöslich; man kann es dadurch umkrystallisiren, dass man es in der Wärme in Wasser löst, in welchem eine gewisse Menge dieses Salzes befindlich ist.

Ammoniak löst es unter Bildung von Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit zu Krystallen von Anishydramid erstarren.

Durch Jod und Brom wird es schnell zersetzt. Lässt man auf die Verbindung überschüssiges Brom einwirken, so erhält man farblose, in siedendem Wasser schmelzende Nadeln, welche mit zweifach schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung bilden.

Anissäure.

Syn.: Anisylsäure, Anisinsäure, Draconsäure, Dragonsäure, Esdragonsäure, Umbellinsäure, Badiansäure.

Zusammensetzung: $C_{16}H_8O_6 = C_{16}H_7O_5, HO$.

§ 1645. Die Anissäure bildet sich bei der Oxydation des Anisöles, Fenchelöles und Esdragonöles [1]).

Cahours stellt diese Säure auf folgende Weise dar: Er kocht Anisöl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht anhaltend, wobei sich eine gelbe, harzartige Substanz (*Nitranisid*) und eine saure Flüssigkeit bildet, aus welcher beim Erkalten die Anissäure sich in schönen Nadeln abscheidet. Letztere werden behufs der weiteren Reinigung mit kaltem Wasser, in dem sie fast unlöslich sind, gewaschen und darauf in Ammoniak gelöst. Nachdem das Ammoniaksalz wiederholt umkrystallisirt worden ist, wird seine Lösung durch essigsaures Bleioxyd gefällt, darauf das abfiltrirte, schwer lösliche anissaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die abgeschiedene Anissäure durch siedendes Wasser ausgezogen. Die beim

1) Cahours (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) II. p. 287; XIV. p. 483; XXIII. p. 351; XXV. p. 21; XXVII. p. 439; Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 56; LVI. p. 307; LXIX. p. 236; LXX. p. 47; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 337; XXXVI. p. 421; XLIII. p. 299; XLVI. p. 333; Laurent, Revue scientif. X. p. 6 und 362; Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 232; Gerhardt, Ann. de Chim et de Phys. (3) VII. p. 292; Persoz, Compt. rend. XIII. p. 433; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 55; Hempel, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 104.

Erkalten anschiessende Säure wird zuletzt durch Sublimation gereinigt.

Die von Laurent angegebene Darstellungsmethode ist folgende: Man bringt in eine geräumige Retorte 1 Th. Esdragonöl und eine kleine Menge Wasser, erhitzt und setzt in kleinen Portionen etwa 3 Th. gewöhnliche Salpetersäure hinzu. Das Oel verdickt sich nach und nach und verwandelt sich endlich in eine braune, etwas krystallinische Harzmasse. Man wäscht dieselbe und behandelt sie mit siedendem verdünntem Ammoniak, welches nur eine kleine Menge einer braunen Substanz ungelöst zurücklässt. Sodann dampft man die ammoniakalische Lösung bis zur Syrupsconsistenz ab, um alles überschüssige Ammoniak, so wie dasjenige Ammoniak, welches die braune Substanz aufgelöst enthielt, zu verjagen. (Es darf jedoch nicht zu stark erhitzt werden, weil sonst die Ammoniaksalze der Anissäure und der Nitranissäure zersetzt werden würden.) Das syrupdicke Gemenge wird in Wasser aufgelöst, zum Sieden erhitzt, von einer neuen Menge einer braunen Substanz abfiltrirt und durch Thierkohle vollends gereinigt. Beim Abdampfen scheidet sich aus der Lösung zuerst anissaures Ammoniak in rhombischen Tafeln ab; das nitranissaure Salz bleibt in der Mutterlauge. Man reinigt das anissaure Ammoniak durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, löst es darauf in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Wasser und setzt zu der Flüssigkeit noch warme Salpetersäure.

Beim Erkalten setzen sich Nadeln von Anissäure ab, die man aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Anissäure bildet farblose, glänzende Krystalle, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen und mit der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit haben. Die Krystalle sind monoklinoëdrische Prismen, deren Winkel ($\infty P : \infty P$) 114° und 66° betragen.

Sie ist fast geschmacklos, kaum löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. Die Lösungen röthen Lakmus.

Sie schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, sublimirt sie ohne Zersetzung in schneeweissen Nadeln.

Ueber Aetzbaryt destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und phenylsaures Methyloxyd (Anisol, § 1381):

$$\underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Anissäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Anisol.}}.$$

Concentrirte und siedende Salpetersäure verwandelt die Anissäure in Nitranissäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie je nach der Dauer der Reaction und der Menge der auf einander wirkenden Substanzen in Binitranisol oder Trinitranisol; ausser beiden genannten Substanzen bildet sich oft die mit dem Trinitranisol isomere Chrysanissäure in reichlicher Menge. Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt sie in Trinitranisol.

Chlor und Brom verwandeln sie in Chloranissäure und Bromanissäure.

Phosphorsuperchlorid greift die Anissäure energisch an unter Bildung von Anisylchlorür, Salzsäure und Phosphoroxychlorür.

Metallderivate der Anissäure. Anissaure Salze.

§ 1646. Die Anissäure ist eine einbasische Säure; die Zusammensetzung der neutralen anissauren Salze wird durch die allgemeine Formel

$$C_{16}H_7MO_6 = C_{16}H_7O_5, MO$$

ausgedrückt.

Die Salze der Alkalien und Erden sind löslich und krystallisirbar; das Bleisalz, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich in kaltem Wasser, lösen sich aber leicht in kleiner Menge in siedendem.

Anissaures Ammoniak, $C_{16}H_7(NH_4)O_6$ krystallisirt in prächtigen, oft sehr voluminösen, dem rhombischen Systeme angehörenden Tafeln. An der Luft wird es matt und undurchsichtig.

Anissaures Kali krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln.

Anissaures Natron krystallisirt in Nadeln.

Anissaurer Baryt scheidet sich beim Erkalten zuerst in Nadeln, dann in rhombischen Blättchen aus, wenn man ihn direct in der Siedehitze vermittelst Anissäure und Barytwasser darstellt. Mengt man Chlorbaryum mit anissaurem Ammoniak, so entsteht anfangs kein Niederschlag, aber nach einigen Minuten scheiden sich rhombische Blättchen ab.

Anissaurer Strontian setzt sich beim Mischen von Chlor-

strontium mit anissaurem Ammoniak nach und nach in rectangulären oder hexagonalen Schuppen ab.

Anissaurer Kalk bildet sich sogleich, wenn man Chlorcalcium mit anissaurem Ammoniak mischt; sind die Lösungen verdünnt, so erhält man zuerst feine Nadelgruppen, sodann rectangulare Schuppen.

Anissaure Magnesia scheint ein lösliches Salz zu sein; wenigstens wird anissaures Ammoniak durch schwefelsaure Magnesia nicht gefällt.

Anissaure Thonerde setzt sich allmälig in feinen, glänzenden Nadeln ab, wenn man eine verdünnte Lösung von Alaun mit anissaurem Ammoniak versetzt.

Anissaures Manganoxydul setzt sich beim Mischen von schwefelsaurem Manganoxydul mit anissaurem Ammoniak nach und nach in kleinen Krystallen ab.

Anissaures Eisenoxyd ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Anissaures Kupferoxyd ist ein bläulichweisser Niederschlag.

Anissaures Zinkoxyd ist ein weisser Niederschlag.

Anissaures Bleioxyd, $C_{16}H_7PbO_6$ ist ein weisser, in siedendem Wasser löslicher, in glänzenden Schuppen krystallisirender Körper.

Anissaures Quecksilberoxyd ist ein weisser, aus siedendem Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirender Niederschlag. Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag.

Anissaures Silberoxyd, $C_{16}H_7AgO_6$ ist ein weisser Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Nadeln oder perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Methyl- und Aethylderivate der Anissäure. Anissaure Aether.

§ 1647. Die Anissäureäther[1]) haben die Zusammensetzung der anissauren Salze, in welchen das Metall durch sein Aequivalent Methyl oder Aethyl ersetzt worden ist.

---

1) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 492; Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 68.

Anissaures Methyloxyd, $C_{16}H_7(C_2H_3)O_6 = C_{18}H_{10}O_6$. Dieser Aether bildet sich bei der Destillation von 2 Th. wasserfreiem Holzgeist mit 1 Th. krystallisirter Anissäure und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche beim Zusammenmischen in der Kälte eine sehr intensive, carminrothe Farbe annehmen. Beim gelinden Erwärmen geht zuerst Holzgeist, später anissaures Methyloxyd als schweres, bald fest werdendes Oel über. Um es zu reinigen, wird es zuerst mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron, nachher mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt wiederholt aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

So dargestellt, erscheint das anissaure Methyloxyd in grossen, weissen, glänzenden Schuppen von angenehmem, schwachem, an Anisöl erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack, ist im Wasser, selbst siedendem, unlöslich, in Alkohol und Aether, besonders in heissem, sehr leicht löslich.

Die Krystalle schmelzen nahe bei 47°; beim Erkalten erstarrt die Substanz wieder zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur destillirt der Aether unverändert über.

Das anissaure Methyloxyd verbindet sich weder mit Kali, noch mit Natron, wie es bei dem salicylsauren Methyloxyd der Fall ist; aber diese Alkalien zersetzen es im concentrirten Zustande in der Siedehitze unter Bildung von Methyloxydhydrat und anissaurem Alkali.

Ammoniak scheint sich gegen das anissaure Methyloxyd ebenso wie gegen die Aethyloxydverbindung zu verhalten.

Chlor und Brom wirken energisch auf das anissaure Methyloxyd ein und bilden chlor- oder bromanissaures Methyloxyd.

Rauchende Salpetersäure greift es lebhaft unter Bildung von nitranissaurem Methyloxyd an.

Anissaures Aethyloxyd, Anissäureäther, $C_{16}H_7(C_4H_5)O_6 = C_{20}H_{12}O_6$. Dieser Aether bildet sich durch Sättigen einer Auflösung der Anissäure in etwa 6 Th. absoluten Alkohols mit salzsaurem Gase bei einer Temperatur von 50—60°. Bei nachheriger Destillation der Flüssigkeit bis zur Trockne geht eine saure, alkoholische Flüssigkeit über, aus welcher Wasser das anissaure Aethyloxyd als eine schwere Flüssigkeit fällt, die man durch Waschen mit verdünntem kohlensaurem Natron und mit Wasser reinigt, über Chlorcalcium trocknet und zuletzt über Bleioxyd destillirt.

Der Anissäureäther bildet eine farblose, schwere, ölartige Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geschmacke und einem dem Anisöl ähnlichen Geruche.

Er siedet bei etwa 250 bis 255°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

In wohlverschlossenen Gefässen verändert er sich nicht; in Gefässen dagegen, zu denen die Luft Zutritt hat, wird er mit der Zeit sauer.

Siedendes Kali verwandelt ihn leicht in Alkohol und anissaures Kali.

Chlor und Brom greifen ihn bei gewöhnlicher Temperatur an und verwandeln ihn in krystallisirtes chlor- und bromanissaures Aethyloxyd.

Rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in nitranissaures Aethyloxyd.

Flüssiges Ammoniak löst ihn nicht auf und scheint ihn anfänglich nicht zu verändern, nach einiger Zeit aber verschwindet der Aether und verwandelt sich in ein krystallisirtes Product, welches wahrscheinlich Anisamid ist.

Gechlorte und gebromte Derivate der Anissäure.

§ 1648. Chloranissäure [1]), Chlordragonsäure, Chlorodragonesinsäure, $C_{16} H_7 Cl O_6$. Diese Säure entsteht unter Entwickelung von Salzsäure, wenn man Chlorgas in geschmolzene Anissäure leitet, oder die fein gepulverte Säure in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche bringt und einige Zeit damit in Berührung lässt. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 95°.

Die Chloranissäure bildet feine, sehr glänzende Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme.

Sie schmilzt bei etwa 176° und sublimirt in Nadeln mit rhombischer Basis. Sie destillirt unverändert über.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen in reichlicher Menge auf und setzt sie beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab.

1) Laurent (1842), a. a. O.; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. XIV. p. 497; Ann. der Chem. und Pharm. LVI. p. 313.

Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich vollständig und unverändert aus.

Fortgesetzte Einwirkung von Chlor scheint sie selbst unter Mitwirkung des Sonnenlichtes unverändert zu lassen.

Das *Ammoniaksalz*, *Natron-* und *Kalisalz* sind löslich und krystallisirbar. Chloranissaures Kali giebt bei der trocknen Destillation ein Oel, welches wahrscheinlich Chloranisol (einfach gechlortes phenylsaures Methyloxyd) ist.

Das *Barytsalz*, *Strontian-* und *Kalksalz* sind krystallinische Niederschläge, die man durch doppelte Zersetzung mit mässig verdünnten Lösungen erhält.

Das *Bleisalz* und *Silbersalz* sind weisse Niederschläge.

§ 1649. Das chloranissaure Methyloxyd [1]) enthält $C_{16}H_6(C_2H_3)ClO_6$. Bringt man anissaures Methyloxyd in ein mit trocknem Chlor angefülltes Gefäss, so bildet sich Salzsäure und eine krystallisirte Verbindung, welche durch siedende Kalilauge in Holzgeist und in Chloranissäure zerlegt wird.

Das chloranissaure Aethyloxyd, $C_{16}H_6(C_4H_5)ClO_6$ entsteht durch Destillation einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von Chloranissäure, oder zweckmässiger durch Einwirkung von trocknem Chlor auf anissaures Aethyloxyd. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet weisse, glänzende Nadeln.

§ 1650. Bromanissäure [2]), Bromdragonsäure, Bromodragonesinsäure, $C_{16}H_7BrO_6$. Anissäure mit Brom übergossen, erhitzt sich unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoffgas, und man erhält ein röthlich gelbes Product, welches durch Waschen mit Wasser von dem beigemengten überschüssigen Brom befreit wird.

Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, erscheint die Bromanissäure in feinen, weissen, sehr glänzenden Nadeln, die bei etwa 204° schmelzen und in noch höherer Temperatur in irisirenden Blättchen sublimiren.

Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

---

1) Cahours (1845), a. a. O.

2) Laurent (1845), Revue scientif. X. p. 16; Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. XIV. (3) p. 495; Ann. der Chem. und Pharm. LVI. p. 313.

Mit Aetzkalk der trocknen Destillation unterworfen, spaltet sie sich in Kohlensäure und in Bromanisol (einfach gebromtes phenylsaures Methyloxyd):

$$\underbrace{C_{16}H_7BrO_6}_{\text{Bromanissäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_7BrO_2}_{\text{Bromanisol.}}.$$

Das *Ammoniaksalz*, *Kali-* und *Natronsalz* sind leicht löslich und krystallisirbar. Bei der trocknen Destillation des bromanissauren Kalis oder Natrons erhält man auch Bromanisol.

Das *Barytsalz*, *Strontian-* und *Kalksalz* sind weisse Niederschläge, die man mit bromanissaurem Ammoniak und Lösungen von Baryt, Strontian und Kalk darstellt; sind letztere verdünnt, so scheiden sich die Salze nach und nach in Nadeln ab.

Das *Bleisalz* und das *Silbersalz* sind weisse Niederschläge.

§ 1651. Das bromanissaure Methyloxyd[1]), $C_{16}H_6(C_2H_3)BrO_6$ erhält man, wenn man Brom tropfenweise auf anissaures Methyloxyd giesst; die Substanz erhitzt sich, schmilzt unter Entwickelung von viel Bromwasserstoff und giebt beim Erkalten eine rothgelbe Masse, die man mit Wasser wäscht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Nach einem anderen Verfahren kocht man eine Auflösung von Bromanissäure in wasserfreiem Holzgeist mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure; man unterhält das Sieden im Wasserbade ungefähr $^1/_4$ Stunde lang und setzt zu der Flüssigkeit das 2—3 fache Volumen Wasser, wodurch das bromanissaure Methyloxyd in reichlichen Flocken gefällt wird, die man mit ammoniakalischem Wasser wäscht und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet farblose, durchsichtige Prismen, schmilzt schon bei gelinder Wärme, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht dagegen in Alkohol und Holzgeist, besonders in der Wärme; in Aether ist es minder leicht löslich.

Mit concentrirter Kalilauge gekocht, zersetzt es sich, wobei sich Holzgeist und bromanissaures Kali bildet.

Das bromanissaure Aethyloxyd, $C_{16}H_6(C_4H_5)BrO_6$ lässt sich darstellen, wenn man einen Strom trocknes salzsaures Gas durch eine Lösung von Bromanissäure in absolutem Alkohol leitet.

---

1) Cahours (1845), a. a. O.

Man wäscht das Product mit alkalischem Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um.

Nach einer andern Methode fügt man Brom tropfenweise zu wasserfreiem anissaurem Aethyloxyd; die Flüssigkeit erhitzt sich, entwickelt Bromwasserstoff in reichlicher Menge und verwandelt sich bald in eine feste Masse.

Das bromanissaure Aethyloxyd bildet weisse, glänzende Nadeln, schmilzt schon bei mässiger Wärme und lässt sich unzersetzt sublimiren.

In Wasser löst es sich nicht auf, wohl aber in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme.

Kali zersetzt es in der Wärme in Alkohol und bromanissaures Kali.

Ueberschüssiges Brom scheint es nicht zu verändern.

Nitroderivate der Anissäure.

§ 1652. Nitranissäure[1]), Nitrodragonsäure, Nitrodragonesinsäure, Anissalpetersäure, $C_{16} H_7 (N O_4) O_6$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter und siedender Salpetersäure auf Anissäure.

Man stellt die Nitranissäure dar, indem man festes Anisöl mit Salpetersäure von 36° kocht, bis die anfangs entstehende Substanz wieder verschwunden ist.

Zusatz von Wasser bewirkt aus der sauren Flüssigkeit Fällung von gelblichen Flocken, welche unreine Nitranissäure sind. Um sie zu reinigen, wäscht man sie mit destillirtem Wasser, löst sie in Ammoniak und krystallisirt das nitranissaure Ammoniak um, bis es fast nicht mehr gefärbt ist. Das so gereinigte Ammoniaksalz wird in Wasser gelöst und sodann durch Salpetersäure oder Salzsäure zersetzt, wodurch die Nitranissäure ausgeschieden wird, die man durch Waschen mit destillirtem Wasser vollends reinigt.

Bei der Behandlung des Esdragonöls mit Salpetersäure (§ 1645) bleibt das nitranissaure Ammoniak nach der Ausscheidung des anissauren Ammoniaks in der Mutterlauge zurück; da es aber durch Kry-

---

1) Cahours (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) II. p. 297; Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 71; Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 337; Laurent, Revue scientif. X. p. 13; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 315.

stallisation nur schwierig rein erhalten werden kann, so ist es zweckmässiger, alle ammoniakalischen Mutterlaugen zu vereinigen und den ausgewaschenen Niederschlag eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure kochen zu lassen. Aus der sauren Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten kurze Prismen von Nitranissäure ab, die man mit Wasser wäscht und in siedendem Alkohol auflöst.

Die Nitranissäure krystallisirt in kleinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten, geruch- und geschmacklosen Nadeln. Sie ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst in warmem. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, besonders in der Wärme.

Sie schmilzt gegen 175—180°. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt sie zum Theil, während ein anderer Theil sich schwärzt und zersetzt wird. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich plötzlich unter Lichtentwickelung.

Chlor, Brom und concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf die Nitranissäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie je nach der Dauer der Einwirkung und den angewendeten Gewichtsmengen in Binitroanisol und Trinitroanisol oder in die mit dem Trinitroanisol isomere Chrysanissäure. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelt es in Trinitroanisol.

Phosphorsuperchlorid greift die Nitranissäure in der Wärme unter Nitranisylchlorür an.

Wird nach Zinin[1]) 1 Th. Nitranissäure mit 8 Th. Weingeist von etwa 90 Proc., der vorher mit Ammoniak gesättigt worden, übergossen, das Gemenge mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann ruhig stehen gelassen, so ist nach 12 Stunden Alles zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Nach der Entfernung des Weingeistes durch Eindampfen unter öfterem Zusatz von Wasser und Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels erhält man eine wässrige Lösung von anisaminsaurem Ammoniak, aus der sich die *Anisaminsäure*, $C_{16}H_9NO_6$ in braunen, langen Nadeln ausscheidet, die man durch Behandeln der Lösung mit Thierkohle reinigt.

---

1) Zinin (1854), Petersburg. Akad. Bull. XII. p. 226; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 327; Pharm. Centralbl. 1854 p. 353; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1854 p. 418.

§ 1653. Die Salze der Nitranissäure lassen sich durch die allgemeine Formel

$$C_{16} H_6 M (N O_4) O_6$$

ausdrücken.

Das nitranissaure Ammoniak krystallisirt in kugelförmig gruppirten Nadeln; es ist löslich in Wasser und Alkohol.

Das nitranissaure Kali und Natron sind leicht lösliche Salze.

Der nitranissaure Baryt, durch Mischen von nitranissaurem Ammoniak mit Chlorbaryum erhalten, bildet einen Niederschlag, der langsam in verzweigten Nadeln krystallisirt.

Der nitranissaure Strontian ist ein dem vorstehenden ähnliches Salz.

Der nitranissaure Kalk ist ein körniger Niederschlag.

Die nitranissaure Magnesia setzt sich beim Mischen von schwefelsaurer Magnesia mit nitranissaurem Ammoniak allmälig in Nadeln ab.

Das nitranissaure Manganoxydul setzt sich in Haufwerken mikroskopischer Nadeln ab.

Das nitranissaure Zinkoxyd ist ein weisser, aus Nadeln bestehender Niederschlag.

Das nitranissaure Kobaltoxydul und Nickeloxydul werden beim Mischen der Chlorüre dieser Metalle mit nitranissaurem Ammoniak nur schwierig gefällt.

Das nitranissaure Kupferoxyd ist ein bläulichweisser Niederschlag.

Das nitranissaure Bleioxyd ist ein weisser Niederschlag.

Das nitranissaure Eisenoxyd bildet sich beim Mischen von Eisenchlorid mit nitranissaurem Ammoniak als gelber, voluminöser Niederschlag.

Das nitranissaure Quecksilberoxyd ist ein weisser Niederschlag, der sich beim Versetzen eines Quecksilberoxydsalzes mit nitranissaurem Ammoniak in kleiner Menge erzeugt.

Das nitranissaure Silberoxyd, $C_{16} H_6 Ag (N O_4) O_6$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

§ 1654. Das nitranissaure Methyloxyd[1]) enthält $C_{16} H_6$

---

1) Cahours (1845), a. a. O.

$(C_2 H_3)(N O_4) O_6$. Man stellt diesen Aether dar entweder durch Aetherificiren einer Lösung der Nitranissäure in Holzgeist mit Salzsäure, oder durch Auflösen von anissaurem Methyloxyd in rauchender Salpetersäure, Fällen des Productes der Einwirkung mit Wasser, Reinigen des Productes durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das nitranissaure Methyloxyd bildet breite, gelbliche Blättchen, welche der Aethyloxydverbindung vollkommen gleichen. Es schmilzt gegen 100° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. In Wasser ist es nicht löslich, in Alkohol und Holzgeist leicht löslich; beim Erkalten scheidet es sich vollständig aus den Lösungsmitteln ab.

Kalilauge zerlegt es in der Hitze in Holzgeist und nitranissaures Kali.

Das nitranissaure Aethyloxyd oder der Nitranisäther enthält $C_{16} H_6 (C_4 H_5)(N O_4) O_6$. Leitet man salzsaures Gas in eine Auflösung von Anissäure in absolutem Alkohol, so erhitzt sich die Flüssigkeit, nimmt eine gelbliche Färbung an und entwickelt ein Gemenge von salzsaurem Gase und Chloräthyl. Man fährt fort, durch die auf einer Temperatur von 60—70° erhaltene Flüssigkeit salzsaures Gas zu leiten, so lange als dasselbe noch absorbirt wird. Setzt man zu der weingeistigen Flüssigkeit Wasser, so scheidet sich das nitranissaure Aethyloxyd in dicken Flocken aus, die man mit ammoniakalischem Wasser auswäscht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Das nitranissaure Aethyloxyd lässt sich ferner durch Behandeln des Anissäureäthers mit rauchender Salpetersäure erhalten. Mischt man gleiche Theile Anissäureäther und rauchende Salpetersäure, so löst sich der Aether in der Säure vollständig unter Wärmeentwickelung auf; Wasser scheidet aus dem Gemenge Flocken von Nitranissäureäther, den man wie oben reinigt.

Der Nitranissäureäther bildet grosse, stark glänzende Tafeln von ausnehmender Schönheit. Er ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol in reichlicher Menge, in kaltem wenig löslich und schmilzt bei 98—100°.

Alkoholische Kalilösung zerlegt ihn schnell in Alkohol und in nitranissaures Kali.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn besonders in der Wärme

auf; beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Aethers krystallinisch ab.

Das Brom ist auf den Nitranissäureäther ohne Einwirkung.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate der Anissäure.

§ 1654 a. Anisaminsäure [1]), $C_{16}H_9NO_6$. Dieser Körper bildet sich bei der Reduction der Nitranissäure (§ 1652). Wird Nitranissäure mit starkem, etwa 90 procentigem Alkohol übergossen, welcher vorher mit Ammoniak gesättigt worden war, und dieses Gemenge mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erhält man nach dem Verdampfen des Weingeistes und Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels eine Lösung von anissaurem Ammoniak, aus welchem man durch Essigsäure die Anisaminsäure in langen, braunen Nadeln abscheidet, die man durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Thierkohle reinigt.

Die Anisaminsäure entsteht aus der Nitranissäure auf dieselbe Weise, wie die Benzaminsäure aus der Nitrobenzoësäure:

$$\underbrace{C_{16}H_7(NO_4)O_6}_{\text{Nitranissäure.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{16}H_9NO_6}_{\text{Anisaminsäure.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Die Anisaminsäure ist in etwa 800 Th. siedendem Wasser löslich, noch weit schwieriger löslich in kaltem Wasser; die kalte wässrige Lösung reagirt deutlich sauer und schmeckt süsslich sauer und unangenehm; aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Anisaminsäure in zolllangen, dünnen, vierseitigen, starkglänzenden Prismen.

In Aether ist die Anisaminsäure schwer löslich, in Alkohol leicht löslich. Aus kochender Essigsäure und aus ziemlich starker Salzsäure krystallisirt sie unverändert.

Bei 140° bleibt die Anisaminsäure unverändert, bei 180° schmilzt sie zu einer farblosen oder schwach gelblichen, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen geht eine farblose, leicht erstarrende Flüssigkeit in die Vorlage über, während nur wenig Kohle zurückbleibt; das Uebergegangene ist aber keine Anisaminsäure mehr.

---

1) Zinin (1854), Petersburg. Akad. Bull. XII. p. 236; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 327; Pharm. Centralbl. 1854 p. 353; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1854 p. 418.

Mit *Ammoniak* bildet sie ein leicht lösliches, in quadratischen Tafeln krystallisirendes Salz, dessen Lösung mit *Silbersalz* einen käsigen, weissen, in Ammoniak und Säuren, nicht aber in Wasser löslichen Niederschlag giebt, der bei 120° nach der Formel $C_{16} H_8 Ag N O_6$ zusammengesetzt ist.

Mit einer Lösung von schwefelsaurem *Kupferoxyd*-Ammoniak giebt die Anisaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur einen geringen, hellblauen, flockigen Niederschlag, welcher bei starkem Kochen zimmtfarbig und pulverförmig wird.

Anisaminsaures Ammoniak giebt mit *Cadmium*- und *Bleisalzen* weisse, pulverförmige Niederschläge.

Anisylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{16} H_7 O_4 Cl$.

§ 1655. Dieser Körper[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Anissäure.

Es ist ein farbloses, bei 262° siedendes Oel von durchdringendem Geruche und 1,261 spec. Gewicht bei 15°. An feuchter Luft verändert es sich schnell und verwandelt sich in Salzsäure und in Anissäure.

Trocknes Ammoniak erhitzt sich stark mit Anisylchlorür zusammengebracht und verwandelt es in Anisamid und Anisyl- und Wasserstoffazotür.

Alkohol und Holzgeist greifen es gleichfalls energisch an und verwandeln es unter Entwickelung von Salzsäure in anissaures Aethyloxyd und Methyloxyd.

Nitroderivate des Anisylchlorürs.

§ 1656. Nitranisylchlorür. Die Nitranissäure wird in der Wärme durch Phosphorsuperchlorid heftig angegriffen; es bildet sich Phosphoroxychlorür, so wie eine gelbbraune, bei sehr hoher Temperatur siedende Flüssigkeit. Letztere ist wahrscheinlich das Nitranisylchlorür: es zersetzt sich an feuchter Luft in der That in Salzsäure und Nitranissäure und verwandelt sich mit Alkohol zusammengebracht, in nitranissaures Aethyloxyd (Cahours).

---

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 351; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 47; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 538.

Anisylbromür.

Zusammensetzung: $C_{16}H_7O_4Br$.

§ 1657. Leitet man wasserfreies Brom über Anisylhydrür, so erhitzt sich die Substanz; es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und das Product erstarrt zu einer Masse. Man wäscht es mit Aether, um die Oelsubstanz zu entfernen, und presst es sodann zwischen Fliesspapier aus. Es krystallisirt [1]) aus Aether in weissen, seidenglänzenden, ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln. Concentrirtes Kali verwandelt es in Bromkalium und in anissaures Kali.

Bei der Darstellung des Anisylbromürs muss die Anwendung von überschüssigem Brom vermieden werden, weil sonst ein bromreicheres Product entstehen würde.

Anisylazotür.

§ 1658. Anisyl- und Wasserstoffazotür oder Anisamid, $C_{16}H_9NO_4 = NH_2(C_{16}H_7O_4)$. Diese Substanz [2]) bildet sich bei der Einwirkung von Anisylchlorür auf Ammoniak, so wie auch wahrscheinlich bei der von anissaurem Aethyloxyd auf Ammoniak.

Beim Abdampfen der weingeistigen Lösung krystallisirt es in schönen Prismen.

§ 1659. Anisyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür, Phenylanisamid, Anisanilid [3]), $C_{28}H_{13}NO_4 = NH(C_{16}H_7O_4)(C_{12}H_5)$. Anisylchlorür und Anilin wirken heftig auf einander ein: das Product ist fest und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei gelinder Wärme sublimiren.

VI. *Die Cinnamylgruppe.*

§ 1660. Diese Gruppe besteht aus mehreren Gliedern, die Typen Metall, Oxyd, Chlorür etc. enthaltend, in welchen der Wasserstoff durch das Radikal *Cinnamyl* $C_{18}H_7O_2$ ersetzt worden ist, nämlich:

---

1) Cahours (1845), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIV. p. 486. Es ist möglich, dass das Bromanisyl von Cahours vielmehr das isomere Bromanisylhydrür ist.

2) Cahours (1848), a. a. O.

3) Cahours (1848), a. a. O.

Cinnamylhydrür oder Zimmtöl	$C_{18}H_8O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Wasserfreie Zimmtsäure oder Cinnamyloxyd	$C_{36}H_{14}O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2.O \\ C_{18}H_7O_2.O \end{matrix}\right\}$,
Zimmtsäurehydrat oder Cinnamyl- und Wasserstoffoxyd	$C_{18}H_8O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Cinnamylchlorür	$C_{18}H_7ClO_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,
Cinnamyl- und Wasserstoffazotür oder Cinnamid	$C_{18}H_9NO_2$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

An vorstehende Verbindungen schliessen sich an das Cinnamen und das Styron, welche später besondere Gruppen bilden werden:

Cinnamen $C_{16}H_8 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$,

Styron $C_{18}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{18}H_9.O \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Das Cinnamen verhält sich zur Zimmtsäure, wie das Benzol (Phenylhydrür) zur Benzoësäure. Das Styron ist der Alkohol der Zimmtsäure, d. h. es verhält sich zu letzterer Säure, wie der Alkohol zur Essigsäure.

Die Cinnamylverbindungen zeigen den innigsten Zusammenhang zu den Verbindungen der Benzoësäuregruppe: durch oxydirende Agentien werden die Cinnamylverbindungen in Benzoylhydrür und in Benzoësäure übergeführt. Erhitzt man Cinnamylsäure mit überschüssigem Kalihydrat, so spaltet sie sich unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Benzoësäure.

Cinnamen.

Syn.: Cinnamol, Cinnamomin.

Zusammensetzung: $C_{16}H_8$.

§ 1661. Cahours und Gerhardt[1]) stellen diesen Körper durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Th. Zimmtsäure mit 4 Th. Baryt dar:

---

1) Gerhardt und Cahours (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 96; Ann. der Chemie und Pharm. XXXV. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 321; E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1846 p. 87; Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 269.

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{16}H_8}_{\text{Cinnamen.}}.$$

D'Arcet scheint es ferner erhalten zu haben, als er Camphердämpfe über rothglühendes Eisen leitete [1]) und Mulder durch Leiten von Zimmt- oder Cassiaöl durch ein bis zum Hellrothglühen erhitztes Rohr [2]).

Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, dem Benzol ähnlichen Geruche, beginnt bei 140° zu sieden und wird in einem Gemisch von Eis und Salz nicht fest.

Es ist unlöslich in Wasser, vollkommen löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff.

Kali ist ohne Einwirkung auf das Cinnamen. Rauchende Schwefelsäure scheint mit ihm eine gepaarte Säure zu bilden.

Wird es tropfenweise in rauchende Salpetersäure gegossen, so löst es sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen auf; Wasser fällt aus der Lösung ein gelbes Harz, welches bei vorsichtiger Destillation Krystalle von Nitrocinnamen liefert.

Kocht man es mit überschüssiger Salpetersäure, so erhält man je nach dem Grade der Concentration der Säure Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure.

Bei der Destillation mit verdünnter Chromsäure erhält man Krystalle von Benzoësäure.

Chlor und Brom verbinden sich direct mit dem Cinnamen unter Bildung von Cinnamenbromür und -chlorür.

Als E. Kopp $^4/_5$ von sehr reinem Cinnamen abdestillirte und den Rückstand in der Retorte erkalten liess, beobachtete derselbe bei zwei Versuchen, dass die zurückbleibende Flüssigkeit zähe geworden war und die Consistenz eines dicken Oeles angenommen hatte; dieses Product gab bei der neuen Destillation vollkommen flüssiges Cinnamen. Es ist jedoch niemals vollständig fest geworden, wie das Styrol.

§ 1662. Styrol und Metastyrol, mit dem Cinnamen isomer. Der flüssige Storax enthält ein ätherisches Oel, das Styrol, welches die Zusammensetzung und die meisten Eigenschaften des

---

1) D'Arcet, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 119.

2) Mulder, Bullet. des scienc. phys. en Néerl. 1839 p. 72; Journ. für prakt. Chem. XV. p. 307.

Cinnamens besitzt, sich aber von letzterem dadurch unterscheidet, dass es in der Wärme gänzlich fest werden und dadurch in eine isomere Verbindung, in das *Metastyrol* oder *Draconyl* übergehen kann.

α) Styrol [1]). Die beste Methode, Styrol darzustellen, besteht darin, Storax mit Wasser zu destilliren, welches kohlensaures Natron gelöst enthält, um die in dem Storax befindliche Zimmtsäure zurückzuhalten. $3^1/_2$ Kilogramm kohlensaures Natron genügen für 10 Kilogr. Storax. Das bei der Destillation übergehende Wasser ist milchig und das Styrol schwimmt auf dessen Oberfläche. Die Menge des Oeles, die man erhält, variirt je nach dem Alter des Balsams. Bei einer Operation erhielten Blyth und Hofmann aus $20^1/_2$ Kilogr. Storax etwa 360 Gr. Oel, bei einer anderen aus $13^1/_2$ Kilogr. Storax nur 90 Gr. Das Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Letztere Operation erfordert gewisse Vorsichtsmassregeln: die Flüssigkeit entwickelt schon zwischen 100 und 120° Dämpfe und siedet bei 145° vollständig, wobei eine klare Flüssigkeit übergeht; das Thermometer bleibt einige Zeit stationär, steigt aber plötzlich und der Rückstand verdickt sich und geht beim Erkalten in eine durchsichtige, glasähnliche Masse aus Metastyrol bestehend über. Die Menge des festen Rückstandes ist verschieden; bisweilen beträgt sie ein Dritttheil des angewendeten Oeles.

Das Styrol ist ein farbloses, leicht bewegliches, aromatisch und durchdringend riechendes Oel, dessen Geruch an Benzol und Naphtalin erinnert.

Es wird bei —20° noch nicht fest, ist sehr flüchtig und bewirkt auf dem Papier Oelflecken, die nach einigen Augenblicken wieder verschwinden.

Es siedet bei 145,75°; sein spec. Gewicht = 0,924. Es ist neutral und mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und absolutem Alkohol; es löst Schwefel und Phosphor auf.

Durch gewöhnliche Salpetersäure wird es selbst in der Siedehitze nur sehr wenig angegriffen. Erst nach wiederholtem Cohobiren bleibt in der Retorte ein schweres Oel zurück, welches beim Erkalten

---

1) E. Simon (1839), Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 266; Glenard and Boudault, Journ. de Pharm. (3) VI. 257; Blyth und Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 292.

zu einer harzähnlichen, Nitrocinnamen enthaltenden Masse erstarrt; aus der überstehenden Flüssigkeit setzen sich Krystalle in reichlicher Menge ab, welche je nach der Dauer der Reaction aus Benzoësäure oder aus Nitrobenzoësäure bestehen. Unter gewissen Verhältnissen beobachtete man auch die Bildung eines Oeles mit den Eigenschaften des Benzoylhydrürs.

Setzt man zu Styrol tropfenweise rauchende Salpetersäure, so färbt sich das Gemenge roth und Wasser fällt daraus ein zum grössten Theile aus Nitrocinnamen bestehendes Harz.

Bei der Destillation mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali, Wasser und Schwefelsäure, liefert das Styrol endlich Krystalle von Benzoësäure.

Mit rauchender Schwefelsäure giebt das Styrol eine schwarze, harzähnliche Masse, so wie zugleich eine gepaarte Säure, deren Barytsalz nicht krystallisirbar ist.

Das Chlor und das Brom verwandeln das Styrol in Cinnamenchlorür und -bromür.

β) Metastyrol [1]). In der Hitze geht das Styrol vollständig in eine feste Substanz über. Der Zutritt der Luft ist auf diese Umwandelung ohne Einfluss. Sie findet vollständig in einer zugeschmolzenen Röhre im Oelbade bei 200° statt.

Die so dargestellte Substanz bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Drachenblutes, wenn man das durch Destillation erhaltene Oel rectificirt. Destillirt man das rohe Product der Zersetzung des Drachenblutes in der Wärme bei 180°, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Toluol und Styrol enthält. Hat man das Gemenge beider Substanzen unterhalb des Siedepunktes destillirt und ist der grösste Theil des ersteren Kohlenwasserstoffes übergegangen, so bleibt in der Retorte eine Flüssigkeit, das Metastyrol, durch eine kleine Menge von Styrol in Lösung erhalten. Um beide Körper von einander zu trennen, giesst man das Gemisch in Alkohol, welches das Toluol auflöst, während das darin unlösliche Metastyrol sich in Gestalt eines weichen, farblosen, terpentinähnlichen Harzes ausscheidet; man wäscht es wiederholt mit Alkohol und trocknet es bei 150° in einem Trockenapparate.

Das Metastyrol ist farblos, durchsichtig und das Licht stark

---

1) Glenard und Boudault (1844), a. a. O.

brechend, geruch- und geschmacklos. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hart und lässt sich mit dem Messer schneiden; in der Wärme aber wird es weich und lässt sich in Fäden ziehen. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol; Aether löst es in sehr kleiner Menge und verwandelt es beim Sieden in eine gallertartige Masse, welche im Wasserbade getrocknet, als weisser, schwammiger Körper genau von der Zusammensetzung des Styrols erscheint.

Erhitzt man die feste Modification in einer kleinen Retorte, so wird sie wieder flüssig und liefert bei der Destillation ein farbloses, aus reinem Styrol bestehendes Oel. Diese Identität ist nachgewiesen durch die Einwirkung des Broms, so wie durch nochmalige Ueberführung in Metastyrol bei 200° in einer zugeschmolzenen Röhre.

Brom und Chlor wirken auf das Metastyrol nur sehr langsam ein; concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Styrol.

Gewöhnliche Salpetersäure greift es nur sehr wenig an; rauchende Salpetersäure löst es leicht auf unter Entwickelung von rothen Dämpfen. War die Säure in hinreichender Menge angewendet worden, so fällt Wasser aus der Lösung einen Nitrokörper, das Nitro-Metastyrol.

Gechlorte Derivate des Cinnamens.

§ 1663. Cinnamenchlorür [1]), $C_{16}H_8, Cl_2$. Lässt man Chlor auf Cinnamen oder auf Styrol einwirken, so erhält man Cynnamenchlorür als ölartige Flüssigkeit.

Durch Destillation wird dieses Product unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung eines anderen ölartigen gechlorten Körpers zersetzt.

Nach Laurent erhält man auch vermittelst Chlor und Styrol ein *zweifach gechlortes Cinnamentrichlorür*, $C_{16}H_6Cl_2, 3\,Cl_2$.

Das *gechlorte Cinnamen*, $C_{16}H_7Cl$ erhält man aus Chlorcinnamen und weingeistiger Kalilösung.

---

1) Blyth und Hofmann (1845), a. a. O.; Laurent, Compt. rend. XXII. p. 790.

Gebromte Derivate des Cinnamens.

§ 1664. Cinnamenbromür[1]), $C_{16}H_8, Br_2$. Bei der Einwirkung von Brom auf Cinnamen erhält man Nadeln, die man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Wird überschüssiges Brom auf Styrol gegossen, so erhitzt sich die Masse bis zum Sieden, wobei sich stets Bromwasserstoffsäure entwickelt. Zugleich bildet sich eine feste, krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether dagegen leicht lösliche Substanz. Aus den siedend gesättigten Lösungen scheidet sie sich gewöhnlich in Gestalt eines Oeles ab, welches lange Zeit flüssig bleibt und beim Schütteln plötzlich erstarrt.

Das Cinnamenbromür besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, nach und nach aber die Augen zu Thränen reizenden Geruch.

Es schmilzt bei 67°; nach dem Erkalten bleibt es oft bis zu 30° flüssig, durch die geringste Bewegung erstarrt es aber sogleich krystallinisch. Sein Siedepunkt liegt über 200°. Es lässt sich fast vollständig destilliren, ohne sich zu verändern.

Weingeistige Kalilösung verwandelt es in Bromkalium und in ein anderes gebromtes Product.

Nitroderivate des Cinnamens.

§ 1665. Nitrocinnamen[2]), Nitrostyrol, $C_{16}H_7(NO_4)$. Dieser Körper bildet sich eben so leicht mit dem Cinnamen als mit dem Styrol, es ist aber schwierig, sich denselben in nur einigermassen beträchtlicher Menge zu verschaffen. Man kocht Cinnamen oder Styrol mit concentrirter Salpetersäure, bis sich ein harzähnliches Product gebildet hat, das beim Erkalten erstarrt; man wäscht das Product wiederholt und kocht es von Neuem mit Wasser. Die Wasserdämpfe führen dabei eine krystallinische Substanz, das Nitrocinnamen fort.

Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen; er

---

1) Gerhardt und Cahours (1841), a. a. O.; Blyth und Hofmann, a. a. O.; E. Kopp, a. a. O.

2) E. Simon (1839), a. a. O.; Glenard und Boudault, a. a. O.; Blyth und Hofmann, a. a. O.

zeichnet sich besonders durch den Zimmtgeruch, der zu Thränen reizt, und durch seine energische Wirkung auf die Haut aus; er bewirkt starke und schmerzhafte Blasenbildung.

§ 1666. Nitro-Metastyrol, *mit dem Nitrocinnamen isomer*. Setzt man Wasser zu dem Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Metastyrol, so scheidet sich eine weisse, käsige Substanz, das Nitro-Metastyrol (oder Nitrodraconyl) aus.

Es ist ein amorphes, in Aether, Alkohol, Wasser, Säuren und Kali lösliches Pulver. Beim gelinden Erwärmen verbrennt es unter geringer Explosion. Mit Kalk destillirt, liefert es complicirte Zersetzungsproducte: es scheidet sich viel Kohle ab, während sich Ammoniak entwickelt und eine kleine Menge eines braunen, anilinhaltigen Oeles übergeht.

Concentrirte Salpetersäure scheint es, selbst durch mehrstündiges Sieden, nicht anzugreifen.

Cinnamylhydrür.

Syn.: Cinnamylwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_{18} H_7 O_2$, H.

§ 1667. Der Cinnamylwasserstoff[1]) findet sich fertig gebildet in dem Zimmtöl und Cassiaöl. Er bildet sich ferner durch Oxydation des Styrons durch Platinschwarz:

$$\underbrace{C_{18} H_{10} O_2}_{\text{Styron.}} + 2\,O = \underbrace{C_{18} H_7 O_2, H}_{\text{Cinnamylwasserstoff.}} + 2\,HO.$$

Zur Reindarstellung des Cinnamylwasserstoffs benutzen Dumas und Péligot seine Eigenschaft, mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, zu erstarren: diese Chemiker mischen nach und nach das rohe Zimmtöl mit der Salpetersäure und lassen die Masse vor Feuchtigkeit bewahrt, stehen. Darauf lassen sie dieselbe auf Papier abtropfen, um den Kohlenwasserstoff, welcher den Cinnamylwasserstoff in dem Zimmtöl begleitet, zu entfernen. Die Krystalle werden durch Wasser zersetzt, wodurch sich der Cinnamylwasserstoff abscheidet.

Bertagnini benutzt zur Darstellung des Cinnamylwasserstoffs die

1) Dumas und Péligot (1834), Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 305; Mulder, Buchn. Repert. III. p. 20; Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 273; A. Strecker (1855), ibid. XCIII. p. 370.

Leichtigkeit, mit welcher derselbe mit zweifach schwefligsaurem Kali eine krystallisirte, in kaltem Alkohol wenig lösliche Verbindung eingeht. Man schüttelt Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, trocknet das so erhaltene feste Product und wäscht es in einem Verdrängungsapparat mit hinreichend verdünntem Weingeist. Man trocknet die Verbindung von Neuem und löst sie bei gelinder Wärme in verdünnter Schwefelsäure. Es entwickelt sich reichlich schweflige Säure und das Cinnamylhydrür scheidet sich an der Oberfläche in Gestalt eines farblosen Oeles aus. Nach diesem Verfahren erhält man allen in dem Zimmtöl enthaltenen Kohlenwasserstoff; der abgelaufene Weingeist enthält den Kohlenwasserstoff des Zimmtöles gelöst; um diesen Körper zu gewinnen, braucht man nur den Alkohol durch Destillation im Wasserbade zu verjagen.

Aus dem Styron, von Strecker als der Alkohol der Zimmtsäure erkannt [1]), erhält man den Cinnamylwasserstoff auf folgende Weise: Man übergiesst auf einem flachen Glase ausgebreitetes Platinschwarz mit in der Wärme der Hand geschmolzenem Styron und setzt das Gemenge der Luft aus; sehr bald verdrängt der Geruch des Zimmtöles den des Styrons, und nach einigen Tagen hat sich die Hauptmasse des Styrons in Cinnamylwasserstoff verwandelt. Man trennt letzteren von dem unveränderten Styron durch das Verfahren von Bertagnini (Strecker).

Das Cinnamylhydrür ist ein Oel, etwas schwerer als Wasser, im reinen Zustande farblos, wird aber an der Luft schnell gelb, verharzt und wird sauer. Sauerstoffgas wird von dem Cinnamylwasserstoff absorbirt, wobei sich Zimmtsäure bildet.

Es absorbirt salzsaures Gas (1 Atom), nimmt dabei eine grüne Farbe an und verdickt sich. Schwefelsäure wirkt selbst in der Kälte auf Cinnamylwasserstoff ein und verwandelt es in eine harzige Substanz. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, erstarrt es zu einer Masse von salpetersaurem Cinnamylwasserstoff (§ 1670).

Beim Behandeln mit warmer Salpetersäure entwickelt sich viel Benzoylhydrür und in dem Rückstand findet sich, wenn man die Einwirkung erschöpft, Benzoësäure.

---

1) Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 10.

Kali- oder Barytlösung löst das Cinnamylhydrür auf; letzteres scheidet sich durch verdünnte Schwefelsäure unverändert aus.

Schmilzt man Cinnamylhydrür mit Kali, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung zimmtsaures Kali:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_2}_{\text{Cinnamylhydrür.}} + KO, HO = \underbrace{C_{18}H_7KO_4}_{\text{Zimmtsaures Kali.}} + H_2.$$

Ammoniakgas verwandelt es in Azocinnamylhydrür (§ 1671).

Schwefligsaure Alkalien verbinden sich mit dem Cinnamylhydrür (§ 1673).

Mit Chlorkalklösung gekocht, bildet das Cinnamylhydrür benzoësauren Kalk.

Chlor bildet bei seiner Einwirkung auf Cinnamylhydrür eine flüssige Verbindung, die durch starke Kalilauge zu einer Masse erstarrt; diese Eigenschaft verschwindet in dem Masse, als die Einwirkung des Chlorgases fortschreitet und sich ein vierfach gechlortes Derivat (§ 1669) bildet.

Das Cinnamylhydrür wird von Phosphorsuperchlorid lebhaft angegriffen. Es bildet sich salzsaures Gas in reichlicher Menge und die Flüssigkeit geht in eine zähe Masse über. Destillirt man letztere, so geht eine sehr geringe Menge Flüssigkeit über und man erhält reichliche Kohle.

Lässt man Zimmtwasser bei 0° mit Jod und Jodkalium stehen, so bildet sich nach Apjohn[1]) eine krystallisirte Verbindung von der Formel $C_{18}H_8O_2$, $3J_2$, KJ; dieser Körper krystallisirt aus Alkohol und Aether; Wasser zersetzt ihn unter Freiwerden von Cinnamylhydrür. Ueberschüssiges Jodkalium verhindert die Zersetzung dieser Verbindung.

§ 1668. Zimmtöl und Cassiaöl[2]). Im Handel finden sich zwei Sorten von Zimmtöl. Die eine Sorte, das chinesische Zimmtöl wird durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* mit Wasser erhalten; die andere Sorte, das Cassiaöl durch dasselbe Ver-

---

1) Apjohn, Phil. Magaz. August 1838 p. 113; Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 314; Oswald, Archiv der Pharm. (2) LXX. p. 149; Pharm. Centralbl. 1852 p. 921.

2) Blanchet, Ann. der Chem. und Pharm. VII. p. 163; Dumas und Péligot, a. a. O.; Mulder, Ann. der Chem und Pharm. XXXIV. p. 147; A. Strecker, ibid. XCIII. p. 370.

fahren vermittelst der Rinde und der Blüthen von *Laurus Cassia*. Beide Oele enthalten dieselben Bestandtheile, jedoch wird das chinesische Zimmtöl wegen seines feineren Geruches im Allgemeinen höher geschätzt.

Als Hauptbestandtheil des Zimmtöles muss der Zimmamylwasserstoff angesehen werden, da er die charakteristischen Eigenschaften des Oeles besitzt und den Werth desselben bedingt. Das Zimmtöl enthält ferner einen noch nicht untersuchten Kohlenwasserstoff in sehr kleiner Menge, Zimmtsäure und harzige Theile. Aus altem Oel setzt sich oft Zimmtsäure in Krystallen ab.

Das spec. Gewicht des Zimmtöles ist ungefähr 1,025 bis 1,05. Sein Siedepunkt 220° oder 225°.

Altes Oel ist mehr oder weniger gefärbt und harzhaltig. Nach Mulder sind in dem Zimmtöl zwei Harze enthalten, das eine Harz (α Harz) ist löslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 60°; das andere (β Harz) ist sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich darin in der Wärme, bei 145° schmelzend.

Die Analyse dieser Harze gab folgende Resultate:

	α Harz.		*β Harz.*	
Kohlenstoff	78,4	78,1	83,3	83,6
Wasserstoff	6,4	6,6	6,0	6,1
Sauerstoff	15,2	15,3	10,7	10,3
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Es ist vielleicht vortheilhaft, das kostbare Zimmtöl nach der Methode von Strecker aus dem billigen flüssigen Storax (vergl. § 1667) darzustellen.

§ 1669. Rochleder und Hlasiwetz [1]) haben eine krystallinische, aus dem Cassiaöl ausgeschiedene Substanz untersucht, welcher sie den Namen *Benzhydrol* geben. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet sie farb- und geruchlose, spröde Blätter, die leicht schmelzbar sind und bei der Destillation ein gelbes Oel geben, welches bald zu einer blättrigen, gelben Masse erstarrt.

Es enthielt:

Kohlenstoff	75,35	75,00	75,24
Wasserstoff	6,86	6,80	6,83.

1) Rochleder und Hlasiwetz (1850), Wien. Akad. Ber. 1850 Juni p. 77; Journ. für prakt. Chem. LI. p. 432; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850 p. 509.

Rochleder und Hlasiwetz deduciren aus diesen Resultaten die Formel $C_{28} H_{15} O_5$.

In Schwefelsäure löst sich das Benzhydrol mit gelber Farbe und wird durch Wasser aus der Lösung gefällt.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine Säure, welche mit der Nitrobenzoësäure viele Aehnlichkeit hat.

Bei Destillation des Benzhydrols mit Kalilauge, geht ein schweres, gelbes, angenehm nach Emulsion von süssen Mandeln riechendes Oel über, welches bei der Analyse gab:

			$C_{16} H_8 O_4$.
Kohlenstoff	69,66	69,60	70,6
Wasserstoff	6,05	6,32	5,9.

Rochleder deducirte aus diesen Zahlen die Formel $C_{42} H_{22} O_{11} = 2 (C_{14} H_6 O_3, HO) + C_{14} H_7 O_2, HO$.

Gechlorte Derivate des Cinnamylhydrürs.

§ 1669 a. Quadrichlorcinnamylhydrür [1]), Chlorocinnose, $C_{18} H_4 Cl_4 O_2$. Destillirt man Cinnamylhydrür wiederholt in Chlorgas, so erhält man lange, weisse, vollkommen flüchtige Nadeln, die bei gelinder Wärme schmelzen, unverändert sublimiren und sich in Alkohol auflösen. Concentrirte siedende Schwefelsäure verändert sie nicht. Im trocknen Ammoniakgas lassen sie sich verflüchtigen, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Ausser der Chlorocinnose bilden sich mehrere flüssige Substanzen, deren eine (*Chlorcinnamylhydrür*?) mit Kalilauge zusammengebracht, erstarrt.

Nitroderivate des Cinnamylhydrürs.

§ 1670. Salpetersaures Cinnamylhydrür [2]), $C_{18} H_8 O_2, NHO_6$. Dieses Product bildet sich beim Zusammenbringen von Cinnamylhydrür mit concentrirter Salpetersäure. Es bildet schiefe rhombische Säulen oft von 2—3 Zoll Länge. Diese Krystalle lassen sich einige Stunden lang aufbewahren; aber die geringste Erwärmung

---

1) Dumas und Péligot (1834), Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 316.

2) Dumas und Péligot (1834), Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 322; Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 164; A. Strecker (1855), ibid. XCIII. p. 371.

und die Feuchtigkeit der Atmosphäre zerstört sie. Mit Wasser behandelt, scheiden sie reines Cinnamylhydrür ab, welches mit Salpetersäure zusammengebracht, augenblicklich krystallisirt und zu einer Masse erstarrt.

Bewahrt man das salpetersaure Cinnamylhydrür in schlecht verschlossenen Gefässen auf, so giebt es nach einigen Tagen eine rothe Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch des Benzoylhydrürs besitzt. Ammoniakgas giebt zur Bildung von salpetersaurem Ammoniak und einem rothen Harze Veranlassung. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf; Wasser bewirkt in der Lösung einen Niederschlag von Zimmtsäure.

Ammoniakderivate des Cinnamylhydrürs.

§ 1671. Azocinnamylhydrür[1]), Cinnhydramid, $C_{54}H_{24}N_2$. Cinnamylhydrür der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, verdickt sich beträchtlich. Durch Auflösen des Productes in einem warmen Gemisch von Alkohol und Aether erhielt Laurent beim Erkalten schöne Nadeln von Azocinnamylhydrür:

$$\underbrace{3\,C_{18}H_8O_2}_{\text{Cinnamylhydrür.}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{54}H_{24}N_2}_{\text{Cinnhydramid.}} + 6\,HO.$$

Durch Umkrystallisiren gereinigt, ist dieser Körper farb- und geruchlos und in Wasser unlöslich. Er krystallisirt in geraden, rectangulären Prismen. Er ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse. Bei der Destillation zersetzt er sich und giebt ein Oel und eine feste Substanz.

Durch siedende Salzsäure wird es nicht zersetzt; weingeistige Kalilösung ist gleichfalls ohne Einwirkung. Siedende Salpetersäure zersetzt es und bildet eine in siedendem Wasser schmelzende Verbindung.

Unterwirft man Zimmtöl der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas, so erhält man nach Dumas und Péligot ein festes, aus Alkohol und Aether in seidenglänzenden Schuppen krystallisirendes Product; 100 Th. Oel absorbirten 12,3 Proc. Ammoniakgas. Genannte Chemiker nehmen dieser Bestimmung zufolge an, dass ihr Product $C_{18}H_8O_2$, NH_3 enthalte; es ist aber wahrscheinlich, dass dasselbe Azocinnamylhydrür war.

---

1) Laurent (1842), Revue scientif. X. p. 119.

Geschwefelte Derivate des Cinnamylhydrürs.

§ 1672. Sulfocinnamylhydrür [1]), Thiocinnol, $C_{18}H_8S_2$. Behandelt man eine ammoniakalische Lösung von Azocinnamylhydrür, so erhält man Ammoniumsulfhydrat und ein mehliges Pulver von Sulfocinnamylhydrür:

$$\underbrace{C_{54}H_{24}N_2}_{\text{Azocinnamylhydrür.}} + 6\,HS = \underbrace{3\,C_{18}H_8S_2}_{\text{Sulfocinnamylhydrür.}} + 2\,NH_3.$$

Schwefligsaure Derivate des Cinnamylhydrürs.

§ 1673. Die schwefligsauren Alkalien verbinden sich leicht mit dem Cinnamylhydrür [2]).

Schwefligsaures Cinnamyl-Ammoniumoxyd. Das reine Cinnamylhydrür löst sich in zweifach schwefligsaurem Ammoniak in reichlicher Menge zu einer ölartigen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt.

Schüttelt man Cassiaöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak, so nimmt dasselbe ein emulsionähnliches Ansehen an; es findet Wärmeentwickelung statt und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheiden sich nach und nach Oeltröpfchen ab, welche kein Cinnamylhydrür mehr enthalten; letzteres bleibt in Lösung und scheidet sich beim Abdampfen in Gestalt einer in glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung aus.

Schwefligsaures Cinnamyl-Kali. Schüttelt man Zimmtöl mit dem drei- bis vierfachen Volumen einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, so erhitzt sich das Gemenge und es bildet sich eine feste, aus kleinen Schuppen bestehende Masse; man trennt von derselben die Mutterlauge, trocknet die Masse auf einem Filter, pulvert sie sodann und wäscht sie mit Alkohol, um den Kohlenwasserstoff, mit welchem sie imprägnirt ist, zu entfernen; aus siedendem Alkohol krystallisirt sie endlich in schönen, silberglänzenden Schüppchen.

Diese Verbindung ist fast geruchlos und verändert sich an der

---

1) Cahours (1847), Compt. rend. XXV. p. 458; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 591.

2) Bertagnini (1852), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 271; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 618.

Luft nicht sonderlich. Sie löst sich in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich sehr leicht in der Wärme oder durch Säuren unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von farblosen Tropfen von Cinnamylhydrür. Sie ist fast unlöslich in concentrirten Lösungen der zweifach schwefligsauren Alkalien. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol, aber die Lösung zersetzt sich zum Theil durch fortgesetztes Sieden; sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

In einem Probirglase erhitzt, giebt sie Wasser ab, schwefligsaures Gas und Cinnamylhydrür, welches an der Luft in Zimmtsäure übergeht.

Brom und Jod lösen sich in der wässrigen Lösung der Verbindung, ohne sie zu färben; dabei verwandelt sich die schweflige Säure in Schwefelsäure und das Cinnamylhydrür wird frei. Ueberschüssiges Brom bewirkt die Bildung einer festen, in warmem Wasser schmelzenden, schwach aromatisch riechenden Substanz.

Bertagnini benutzt die Eigenschaften vorstehender Verbindung, das Cinnamylhydrür rein darzustellen; eben so auch A. Strecker [1]).

Schwefligsaures Cinnamyl-Natron. Mischt man eine Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron mit Zimmtöl, so bildet sich unter Wärmeentwickelung eine fasrig-krystallinische Masse, welche an der Luft einige Zeit lang sich selbst überlassen, wieder flüssig wird; es bildet sich dergestalt ein Oel, welches weder mit zweifach schwefligsauren Alkalien, noch mit Salpetersäure erstarrt; das schwefligsaure Cinnamyl-Natron scheint in Lösung zu bleiben. Wenigstens giebt die Flüssigkeit beim freiwilligen Verdunsten neben Krystallen von schwefelsaurem Natron auch undurchsichtige Krystallwarzen, die sich in siedendem Alkohol lösen; aus der Lösung setzen sich beim Erkalten lange, dünne Nadeln ab.

Wasserfreie Zimmtsäure [2]).

Syn.: Zimmtsaures Cinnamyloxyd, zimmtsaure Zimmtsäure.

Zusammensetzung: $C_{36}H_{14}O_6 = C_{18}H_7O_3, C_{18}H_7O_3$.

§ 1674. Man erhält die wasserfreie Zimmtsäure auf dieselbe Weise wie die wasserfreie Benzoësäure vermittelst trocknen zimmt-

1) A. Strecker (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 371.

2) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 285; Ann.

sauren Natrons und Phosphoroxychlorürs. 6 Th. zimmtsaures Natron entsprechen am besten 1 Th. Oxychlorür. Man wäscht das Product mit kaltem Wasser und mit kohlensaurem Natron, trocknet es und löst es in siedendem Alkohol.

Es bildet sich gleichfalls wasserfreie Zimmtsäure, wenn man Cinnamylchlorür auf neutrales oxalsaures Kali einwirken lässt.

Die wasserfreie Zimmtsäure setzt sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in Gestalt einer weissen, krystallinischen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Substanz ab. Sie ist unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in siedendem. Sie schmilzt bei 127°; siedendes Wasser macht sie sauer.

§ 1675. Wasserfreie Aceto-Zimmtsäure, essigsaures Cinnamyloxyd, zimmtsaures Acetyloxyd [1]). Acetylchlorür wirkt sehr lebhaft auf zimmtsaures Natron ein und das Gemisch erhitzt sich stark; das Product riecht stark nach wasserfreier Essigsäure, und es scheint, als habe die bei der Reaction entwickelte Wärme die Spaltung eines Theiles des gebildeten zimmtsauren Acetyloxydes bewirkt. Diese Verbindung ist übrigens eine sehr leicht zersetzbare, denn, wäscht man das Product der Reaction mit kohlensaurem Natron, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure und Aether zieht aus der teigigen Masse nur mit einem Oel gemengte Zimmtsäure aus. Dieses Oel gleicht dem benzoësauren Acetyloxyd; es ist auch schwerer als Wasser und besitzt ziemlich den Geruch der genannten Verbindung; es war aber nicht möglich, dieselbe in einer zur Analyse hinlänglich reinen Verbindung darzustellen.

Wasserfreie Benzo-Zimmtsäure [2]), benzoësaures Cinnamyloxyd, zimmtsaures Benzoyloxyd, $C_{32}H_{12}O_6 = C_{14}H_5O_3, C_{18}H_7O_3$. Dieser Körper wird wie das cuminsaure Benzoyloxyd dargestellt. Man wendet zu dem Ende auf 7 Th. Benzoylchlorür 10 Th. trocknes zimmtsaures Natron an.

Die Verbindung ist ein fettes, cuminsaurem Benzoyloxyd ähnliches Oel von 1,184 spec. Gewicht bei 23°. Im feuchten Zustande wird es mit der Zeit sauer. Alkalien verwandeln es in ein Gemenge von zimmtsaurem und benzoësaurem Kali.

der Chem und Pharm. LXXXVII. p. 57; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 447.

1) Gerhardt (1852), a. a. O.

2) Gerhardt (1852), a. a. O.

Destillirt man zimmtsaures Benzoyloxyd, so zersetzt es sich vollständig. Es geht ein gelbes, nach Cinnamen riechendes Oel über, so wie eine saure Flüssigkeit, die sich in kohlensaurem Natron auflöst. Das gelbe Oel setzt nach und nach Krystalle von wasserfreier Benzoësäure ab.

Nitroderivate der wasserfreien Zimmtsäure.

§ 1676. Wasserfreie Nitrozimmtsäure[1]), $C_{36}H_{12}(NO_4)_2O_6 = C_{18}H_6(NO_4)O_3, C_{18}H_6(NO_4)O_3$. Sie bildet sich beim Behandeln von nitrozimmtsaurem Kali mit Phosphoroxychlorür; die Leichtigkeit jedoch, mit der sie in das Hydrat übergeht, und ihre geringe Löslichkeit gestatten nicht ihre Reindarstellung.

Die wasserfreie Nitrozimmtsäure ist leichter schmelzbar als das Säurehydrat; in siedendem Wasser erweicht sie und verwandelt sich in eine gelbliche, harzähnliche Masse, die sich zwischen den Fingern kneten lässt. Alkohol verwandelt sie sehr leicht in nitrozimmtsaures Aethyloxyd. Wässriges Ammoniak verwandelt es in nitrozimmtsaures Ammoniak und in Nitrocinnamyl- und Wasserstoffazotür (Nitrocinnamid).

Zimmtsäure.

Syn.: Cinnamylsäure.

Zusammensetzung: $C_{18}H_8O_4 = C_{18}H_7O_3, HO$.

§ 1677. Die Zimmtsäure[2]) findet sich in reiner Gestalt in verschiedenen Balsamen, wie dem flüssigen Storax, dem Tolubalsam, dem Perubalsam etc. Aus altem Zimmtöl setzen sich oft prisma-

---

1) Chiozza (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 213; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 433.

2) Dumas und Péligot (1834), Ann. de Chim. et de Phys. XVII. p. 311; Ann. der Chem. und Pharm. XIV. p. 50; Journ. für prakt. Chem. III. p. 57; E. Simon, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 265; Stenhouse, ibid. LV. p. 1; LVII. p. 79; Mulder, Poggend. Annal. XLI. p. 398; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 414; Plantamour, Ann. der Chemie und Pharm. XXVII. p. 329; Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 180; Ann. der Chem. u. Pharm. XXX. p. 334; Journ. f. prakt. Chem. XVIII. p. 230; H. Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 151; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 321; Herzog, Archiv der Pharm. XVII. p. 72; XX. p. 159; E. Kopp, Compt. rend. XXI. p. 1376; XXIV. p. 614; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 737.

tische Krystalle von ziemlicher Grösse ab, welche aus Zimmtsäure bestehen.

Sie tritt bei verschiedenen chemischen Reactionen auf, namentlich bei der Oxydation des Cinnamylhydrürs (Zimmtöls) und der Einwirkung der Alkalien auf das Styracin.

Der flüssige Storax eignet sich sehr gut zur Darstellung der Zimmtsäure. Man beginnt damit, den Storax mit der 5—6fachen Gewichtsmenge Wasser aus einer kupfernen Blase zu destilliren, um alles Styrol auszutreiben, welches sich mit dem Wasser in dem Kühlapparat verdichtet. Es ist nicht rathsam, hierzu Wasser, welches kohlensaures Natron enthält, anzuwenden, da die Masse zu sehr schäumen und übersteigen würde. Der Rückstand in der Retorte wird darauf wiederholt mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht, welche die freie Zimmtsäure aufnimmt. Gegen das Ende zu, besonders wenn man die Masse sehr langsam erkalten lässt, bemerkt man, dass dieselbe immer schwammiger wird und in ihren Poren eine ölartige, gelbliche, ziemlich zähflüssige Substanz enthält; dieser Körper ist das Styracin, das besonders ausgeschieden werden kann. Man dampft die wässrigen Flüssigkeiten, welche zimmtsaures Natron, einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron, so wie etwas Harz enthalten, ein und zersetzt sie mit überschüssiger siedender Salzsäure. Der grösste Theil der noch unreinen Zimmtsäure scheidet sich aus der abgedampften Flüssigkeit in Form eines braunen, schweren Oeles aus, das beim Erkalten fest wird; zugleich erfüllt sich die wässrige Flüssigkeit mit Krystallen von Zimmtsäure. Man entfernt die Harzsubstanz, wäscht die Krystalle mit etwas kaltem Wasser, presst sie stark aus und destillirt sie vorsichtig aus einer Glasretorte. Die zuerst übergehenden Antheile sind nahezu reine Zimmtsäure, das zuletzt Uebergehende ist mit brenzlichen Oelen verunreinigt; durch Auflösen der unreinen Säure in siedendem Wasser und Filtriren durch ein Plantamour'sches Filter scheidet man das Oel ab, das auf dem Filter zurückbleibt; aus der Flüssigkeit scheidet sich die Zimmtsäure vollkommen rein in Krystallen ab.

Behufs der Darstellung der Zimmtsäure aus dem Tolubalsam behandelt man diesen Balsam wiederholt mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron. Man dampft die alkalischen Lösungen ab und zersetzt sie siedend mit Salzsäure. Der grösste Theil der

Zimmtsäure schmilzt zu einem braunen Harze; ein kleiner Theil bleibt in der Mutterlauge gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten ab. Man presst sie aus und löst sie und die geschmolzene und pulverisirte Säure in Ammoniak, welches mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und bis auf 80° erhitzt worden ist. Man erhält abermals einen Theil der Säure im geschmolzenen Zustande und das Uebrige in Krystallblättchen. Man presst letztere aus und wäscht sie und die geschmolzene Säure mit etwas kaltem Wasser. Man bringt alle Säure in eine Porcellanschale, bedeckt dieselbe mit einem Blatt Papier und erhitzt nach und nach, bis alles Wasser ausgetrieben worden ist. Die Säuremenge, die sich unter diesen Umständen verflüchtigt, ist kaum der Rede werth, selbst wenn man die Schale bis auf 200° erhitzt. Die geschmolzene Säure wird sodann zerschlagen und der Destillation unterworfen: man erhält auf diese Weise ein wasserhelles Oel, welches beim Erkalten erstarrt; es ist reine Zimmtsäure. Gegen das Ende der Operation sieht man gelbliche Dämpfe in der Retorte aufsteigen, in diesem Augenblicke wechselt man die Vorlage. Es ist zweckmässig, die Retorte stark zu heizen und sie selbst an den oberen Theilen zu erhitzen, da die Dämpfe sehr schwer sind und sich äusserst leicht verdichten. Die übergehende Säure ist gelblich und mit öligen Producten, von der Zersetzung des Harzes herrührend, verunreinigt. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Der Harzrückstand kann zur Bereitung des Toluols (§ 1811) dienen.

§ 1678. Die Zimmtsäure krystallisirt in farblosen, oft ziemlich grossen Prismen oder Schuppen[1]). Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an; gewöhnliche Combination ∞ P. (∞ P ∞). (P ∞); Hauptaxe: Klinodiagonale: Orthodiagonale = 1 : 2,7220 : 3,1686. Winkel der beiden letzteren 82° 58′; im klinodiagonalen Hauptschnitte ist ∞ P : ∞ P = 99° 6′, (P ∞) : (P ∞) = 145° 13′; ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel (∞ P ∞); spec. Gewicht der Krystalle = 1,195.

Sie schmilzt bei 129° und siedet bei 293°, wobei sie unver-

1) Schabus (1850), Wien. Akad. Ber. 1850, Juli 206; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850 p. 392; siehe auch G. Rose, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 270 und 274.

ändert überdestillirt. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, und weniger leicht darin löslich als die Benzoësäure; in Alkohol ist sie sehr leicht löslich.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Zimmtsäure in Nitrozimmtsäure, wenn man sorgfältigst alle Erhitzung vermeidet; ausserdem entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe und man erhält Benzoylhydrür, und wenn man die Einwirkung erschöpft, Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure [1]).

Rauchende Schwefelsäure verwandelt sie in Sulfozimmtsäure.

Mit überschüssigem Kalk oder Baryt destillirt, geht die Zimmtsäure in Cinnamen (§ 166 1) über.

Mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen, entwickelt die Zimmtsäure Wasserstoffgas in reichlicher Menge und spaltet sich in Essigsäure und Benzoësäure [2]); zugleich entsteht etwas Salicylsäure, diese Säure rührt aber von der secundären Einwirkung des Kalis auf die Benzoësäure her:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} + 2\,KO,\,HO = \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + H_2.$$

Mit Bleisuperoxyd erhitzt, entwickelt die Zimmtsäure einen Geruch nach bitteren Mandeln und liefert benzoësaures Bleioxyd.

Mit einem Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, giebt sie Benzoylhydrür.

Phosphorsuperchlorid verwandelt sie in Cinnamylchlorür:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} + PCl_5 = \underbrace{C_{18}H_7ClO_2}_{\text{Cinnamylchlorür.}} + PCl_3O_2 + HCl.$$

Destillirt man Zimmtsäure mit wässriger Chlorkalklösung, so findet lebhaftes Aufbrausen statt und es bildet sich ein chlorhaltiges Oel; letzteres bildet sich auch bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Zimmtsäure. Es bildet sich ferner, wenn man Chlor durch eine wässrige siedende Lösung von Zimmtsäure leitet; die Bildung dieses Oeles kann benutzt werden, die Zimmtsäure von anderen organischen Säuren zu unterscheiden. Neben diesem gechlorten Oele bildet sich unter der Einwirkung von

1) Mulder, Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 253.

2) Chiozza, a. a. O.

Chlor und den übrigen genannten Agentien auch Benzoësäure, welche nach und nach ihren Wasserstoff gegen Chlor austauscht (Stenhouse). Das gechlorte Oel ist schwerer als Wasser und von eigenthümlich aromatischem Geruche, der an Bittermandelöl und Spiraeaöl erinnert. Von Aetzkali wird es theilweise angegriffen. Natrium explodirt in diesem Oel. Ammoniak wirkt auf dasselbe nicht ein; Schwefelsäure färbt es roth und verkohlt es. Da es über Chlorcalcium nicht rectificirt werden kann, ohne sich zum Theil zu verändern, so gab es bei der Analyse wenig übereinstimmende Resultate. Jedoch scheint aus den Versuchen von Stenhouse hervorzugehen, dass es zum grössten Theil aus einem gechlorten Kohlenwasserstoff, mit einer kleinen Menge Bittermandelöl gemengt, besteht. Beim Behandeln mit Salpetersäure giebt es Nitrobenzoësäure; zugleich entwickelt sich ein unangenehmer, die Augen heftig angreifender Geruch.

Metallderivate der Zimmtsäure. Zimmtsaure Salze.

§ 1679. Die Zimmtsäure ist eine einbasische Säure; die neutralen zimmtsauren Salze haben die Formel

$$C_{18} H_7 M O_4 = C_{18} H_7 O_3, M O.$$

Die zimmtsauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser; die zimmtsauren Erden wenig löslich, die übrigen zimmtsauren Salze unlöslich.

Destillirt man die zimmtsauren Salze mit Salpetersäure, so entwickeln sie röthliche Dämpfe, so wie Benzoylhydrür. Letzteres entsteht auch bei der Einwirkung der Chromsäure auf die zimmtsauren Salze.

Die löslichen zimmtsauren Salze werden durch Eisenchlorid gelb gefällt.

Die meisten zimmtsauren Salze sind von Herzog beschrieben worden [1]).

Zimmtsaures Ammoniak, $C_{18} H_7 (N H_4) O_4 + Aq$. Man erhält es durch Auflösen von Zimmtsäure in Aetzammoniak. Beim Erkalten scheidet es sich in Krystallen ab, welche mit dem Kalisalz isomorph sind. Es enthält 1 Atom Krystallwasser und ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Beim Schmelzen entwickelt es Ammoniak, giebt ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt einen Harz-

1) Herzog, Archiv der Pharm. XX, p. 459.

rückstand. Mit überschüssiger Säure erhält man ein noch weniger lösliches saures Salz.

Zimmtsaures Kali, $C_{18}H_7KO_4 + Aq$. Es bildet monoklinoëdrische Krystalle, die 1 At. Wasser enthalten, das bei 120° entweicht. Bei schnellem und starkem Erhitzen decrepitirt es. Es ist leicht löslich in Wasser, jedoch nicht so leicht, als das entsprechende benzoësaure Salz (Deville); in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Beim Auflösen der Zimmtsäure in einer warmen Auflösung von zimmtsaurem Kali erhält man beim Erkalten ein sehr wenig lösliches *saures Salz*.

Zimmtsaures Natron, $C_{18}H_7NaO_4 + Aq$. Matte Krystalle, welche 1 At. Wasser enthalten, das bei 110° entweicht.

Zimmtsaurer Baryt, $C_{18}H_7BaO_4 + Aq$. In der Kälte durch doppelte Zersetzung erhalten; er löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten. Er enthält 1 At. Krystallwasser, das bei 110° entweicht.

Zimmtsaurer Strontian. Gleicht dem Barytsalz.

Zimmtsaurer Kalk, $C_{18}H_7CaO_4 + 2\,Aq$. In der Kälte durch doppelte Zersetzung dargestellt; aus einer siedend gesättigten Lösung setzt er sich in ziemlich leichten Krystallmassen ab. Er ist sehr leicht löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem.

Das Krystallwasser entweicht zum grössten Theile bei 100°.

Zimmtsaure Magnesia. Man erhält sie durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in einer weingeistigen Lösung von Zimmtsäure; sie krystallisirt beim Abdampfen.

Zimmtsaures Zinkoxyd. Zimmtsäure löst Zink in der Siedehitze unter Wasserstoffentwickelung auf. Das Salz krystallisirt beim Abdampfen; es ist ziemlich leicht löslich.

Zimmtsaures Nickeloxydul. Grüner, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Zimmtsaures Kobaltoxydul. Rosenrother, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Zimmtsaures Kupferoxyd. Man erhält es durch Mischen warmer Lösungen von zimmtsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd. Es ist ein nicht krystallinisches, bläulichweisses Pulver, welches noch ziemlich viel Wasser enthält, dessen letzte Antheile nicht ohne Veränderung des Salzes entfernt werden können.

Bei der trocknen Destillation giebt es im Anfange ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxydgas in dem Verhältniss von 3 : 1, später entwickelt sich nur Kohlensäure, Zimmtsäure und Cinnamen $C_{16}H_8$; als Rückstand bleibt metallisches Kupfer (E. Kopp).

Zimmtsaures Eisen. Das *Eisenoxydulsalz* ist ein gelber Niederschlag; das *Eisenoxydsalz* ist dem Oxydulsalz ähnlich. Beide Salze sind wenig löslich in Wasser.

Zimmtsaures Uranyloxyd. Gelber, in siedendem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Zimmtsaures Wismuth. Weisser Niederschlag.

Zimmtsaures Zinnoxyd. Weisser Niederschlag.

Zimmtsaures Antimonoxyd-Kali. Dieses Salz scheidet sich beim Mischen von zimmtsaurem Kali mit weinsaurem Antimonoxyd-Kali in Gestalt feiner Krystalle ab, die sich wieder auflösen, wenn sie lange Zeit in der Flüssigkeit verweilen; sie enthalten Krystallwasser. Beim Glühen hinterlässt das Salz einen farblosen Rückstand, welcher mit Säuren aufbraust und durch Schwefelwasserstoff gelbroth wird.

Zimmtsaures Bleioxyd, $C_{18}H_7PbO_4$. Körniges, krystallinisches, wasserfreies, in Wasser unlösliches Pulver. Alkohol zieht daraus Zimmtsäure, unter Bildung eines basischen Salzes aus.

Zimmtsaures Silberoxyd, $C_{18}H_7AgO_4$. Weisser, käsiger Niederschlag, der endlich krystallinisch wird. Er bleibt am Lichte ziemlich unverändert und löst sich nicht in siedendem Wasser auf; er ist aber etwas löslich in der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hat.

Zimmtsaures Quecksilberoxydul. Weisser Niederschlag.

Methyl- und Aethylderivate der Zimmtsäure. Zimmtsäureäther.

§ 1680. Zimmtsaures Methyloxyd [1]), $C_{20}H_{10}O_4 = C_{18}H_7(C_2H_3)O_4$. Man erhält diesen Aether, wenn man bei gelinder Wärme ein Gemenge von Zimmtsäure und Holzgeist mit salzsaurem Gase sättigt; man fällt den Aether mit Wasser, trocknet und rectifi-

1) E. Kopp (1845), a. a. O.

cirt ihn. Er ist eine ölartige, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 241° siedet; spec. Gewicht = 1,106.

Zimmtsaures Aethyloxyd [1]), Zimmtäther, $C_{22}H_{12}O_4 = C_{18}H_7(C_4H_5)O_4$. Man erhält ihn durch Destillation eines Gemenges von 4 Th. absoluten Alkohols, 2 Th. Zimmtsäure und 1 Th. Schwefelsäure und wiederholtes Cohobiren des Productes. Es bleibt endlich in der Retorte ein Oel zurück, das man mit Wasser schüttelt und über Bleiglätte rectificirt.

Gechlorte Derivate der Zimmtsäure.

§ 1681. Chlorzimmtsäure [2]), $C_{18}H_7ClO_4$. Dieser Körper wurde von Toel bei der Einwirkung von Kali auf Chlorstyracin erhalten. Es bildet sich bei dieser Reaction ein gechlortes Oel, so wie ein in Wasser lösliches Kalisalz, aus welchem Salzsäure die Chlorzimmtsäure abscheidet.

Nach E. Kopp bildet sich die nämliche Säure, wenn man ein Gemenge von Zimmtsäure und starker Natronlauge mit Chlorgas behandelt.

Die Chlorzimmtsäure krystallisirt in langen, glänzenden, geruchlosen Nadeln, welche bei 132° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser; sie schmilzt in siedendem Wasser.

Das *Ammoniaksalz* erscheint in Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Das *Kalisalz* krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen.

Das *Barytsalz* fällt als weisses, in siedendem Wasser lösliches Pulver, das sich aus der Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen absetzt.

Das *Kalksalz* gleicht dem Ammoniaksalz und ist wenig löslich.

Das *Silbersalz* bildet Nadeln, die sich am Lichte färben.

---

1) Herzog, Archiv der Pharm. (2) XVII. p. 72; Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 51; Marchand, ibid. XXXII. p. 270; E. Kopp, a. a. O.; Plantamour, Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 345.

2) Toel (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 7; Pharm. Centralbl. 1849 p. 306; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 451; E. Kopp, a. a. O.

Nitroderivate der Zimmtsäure.

§ 1682. Nitrozimmtsäure [1]), Zimmtsalpetersäure, $C_{18}H_7(NO_4)O_4$. Man reibt Zimmtsäure mit Salpetersäure, die vollkommen frei ist von salpetriger Säure, und so weit abgekühlt ist, dass das Gemisch sich nicht höher als 60° erhitzt, zusammen. Man giesst über das Product Wasser, um alle überschüssige Salpetersäure zu entfernen und löst den Rückstand in siedendem Alkohol; die Nitrozimmtsäure scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Man reinigt sie durch Waschen mit kaltem Alkohol.

Die Nitrozimmtsäure ist weiss oder gelblich; ihre Krystalle sind so klein, dass die Form nur schwierig bestimmt werden kann. Sie schmilzt gegen 270° und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse; über 270° erhitzt, beginnt sie zu sieden und zersetzt sich.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser ist sie nur in kleiner Menge löslich; in Alkohol ist sie weit weniger leicht löslich als die Zimmtsäure, Benzoësäure und Nitrobenzoësäure.

Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen.

§ 1683. Die neutralen nitrozimmtsauren Salze enthalten $C_{18}H_6M(NO_4)O_4 = C_{18}H_6(NO_4)O_3, MO$; bei der trocknen Destillation explodiren sie.

Die Salze der Alkalien sind löslich in Wasser, in Silber- und Bleilösungen bewirken sie pulvrige Niederschläge.

Das *Ammoniaksalz* verliert beim Abdampfen Ammoniak.

Das *Kalisalz* bildet warzenförmige Krystalle, die sich leicht lösen, neutral sind und bei starkem Erhitzen explodiren.

Das *Magnesiasalz* bildet leicht lösliche, warzenförmige Krystalle.

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_6Ag(NO_4)O_4$ ist ein in Wasser sehr wenig löslicher, pulveriger Niederschlag. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt es sich augenblicklich und hinterlässt reines Silber.

§ 1684. Nitrozimmtsaures Aethyloxyd, Nitrozimmtäther, $C_{18}H_6(C_4H_5)(NO_4)O_4$. Kocht man Nitrozimmtsäure mit 20 Th. Alkohol, zu welchem man etwas Schwefelsäure gesetzt hat, mehrere Stunden lang, so löst sich die Zimmtsäure vollständig auf.

---

1) Mitscherlich (1841), Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 193.

In dem Masse, als die Flüssigkeit erkaltet, scheidet sich das nitrozimmtsaure Aethyloxyd in prismatischen Krystallen aus. Man reinigt es durch Auflösen in Alkohol, zu dem man etwas Ammoniak gesetzt hat. Es schmilzt bei 136° und siedet bei etwa 300°, wobei es sich zersetzt. Mit verdünnter Kalilösung gekocht, bildet es nitrozimmtsaures Kali und Alkohol.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate der Zimmtsäure.

§ 1685. Carbostyril [1]), $C_{18}H_7NO_2 = N(C_{16}H_7)(CO)_2$. Löst man Nitrozimmtsäure in Ammoniumsulfhydrat auf und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, so bildet sich nach einiger Zeit ein reichlicher Absatz von Schwefel. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Schwefelammonium ist die Reduction vollständig. Uebersättigt man das Product mit Salzsäure, so erhält man eine durch ein Harz, welches in der überschüssigen Salzsäure aufgelöst bleibt, dunkelgefärbte Flüssigkeit, die nach dem Filtriren und Abdampfen nach einiger Zeit kleine braune Krystalle von Carbostyril, die mit Harz verunreinigt sind, liefert.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, erscheint das Carbostyril in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. In der Wärme schmilzt es zu einem farblosen Oele, welches beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur sublimirt es in glänzenden Nadeln.

Salzsäure löst es etwas leichter als siedendes Wasser, ohne sich jedoch mit ihm zu verbinden. Gewöhnliche Schwefelsäure löst es in der Wärme, ohne es zu verändern.

Ammoniak löst es nicht auf, wohl aber löst es sich in starker Kalilauge.

Mit Kalistückchen erhitzt, entwickelt es kein Ammoniak, sondern ein Oel, welches eine eigenthümliche Base zu sein scheint ($C_{16}H_9N$?).

Beim Kochen mit Silberoxyd bildet es eine in siedendem Was-

---

1) Chiozza (1852), Compt. rend. XXXIV. p. 598, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIII. p. 117; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 339; Pharm. Centralbl. 1852 p. 426; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 494.

ser unlösliche Verbindung, aus welcher Säuren das Carbostyril unverändert wieder abscheiden.

Chiozza hält das Carbostyril für ein Kohlensäure-Imid, entsprechend einer Base (*Styrilin*), die man durch Reduction des Nitrocinnamens (§ 1665) erhalten würde. Es ist nach Chiozza wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Ammoniumsulfhydrates auf Nitrozimmtsäure, sich anfänglich eine Säure $C_{18}H_9NO_4$ bildet, welche 2 HO verliert und sich in Carbostyril verwandelt:

$$\underbrace{C_{18}H_7(NO_4)O_4}_{\text{Nitrozimmtsäure.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{18}H_9NO_4}_{\text{Eigenthümliche Säure.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_4}_{\text{Eigenthümliche Säure.}} = \underbrace{C_{18}H_7NO_2}_{\text{Carbostyril.}} + 2\,HO.$$

Schwefelsäurederivate der Zimmtsäure.

§ 1686. Sulfozimmtsäure [1]), Zimmtschwefelsäure, $C_{18}H_8S_2O_{10} + 6$ Aq. $= C_{18}H_8O_4, 2\,SO_3 + 6$ Aq. Uebergiesst man Zimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure, wobei ein Ueberschuss der letzteren vermieden wird, so scheidet sich ein Theil der Zimmtsäure auf Zusatz von Wasser wieder ab. Wendet man aber auf 1 Th. Zimmtsäure 8—12 Theile rauchende Schwefelsäure von 1,92—1,87 spec. Gewichte an, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser nichts mehr ab; das Gemisch erhitzt sich und die Lösung geht ohne Entwickelung von schwefligsaurem Gas vor sich. Das mit Wasser verdünnte Gemisch wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt; man filtrirt, zersetzt die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd und behandelt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Die Sulfozimmtsäure erstarrt im Vacuum zu einer amorphen, etwas hygroskopischen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Masse. Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung setzt sie sich in länglichen Prismen ab, welche 6 At. Krystallwasser enthalten.

Sie fällt Lösungen von basisch essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und nach einiger Zeit auch eine Chlorbaryumlösung.

§ 1687. Die sulfozimmtsauren Salze sind meist in

1) Herzog (1848), Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 51.

Wasser leicht löslich. Die Salze der Alkalien und Erden geben beim Erhitzen ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz und beim starken Glühen einen Rückstand, aus welchem Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln.

Die Sulfozimmtsäure ist zweibasisch und bildet zwei Arten von Salzen:

Neutrale Salze $C_{18} H_6 M_2 S_2 O_{10}$,
Saure Salze $C_{18} H_7 M S_2 O_{10}$.

Das *neutrale Kalisalz*, $C_{18} H_6 K_2 S_2 O_{10}$, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist amorph und leicht löslich in Wasser. Das *saure Salz*, $C_{18} H_7 K S_2 O_{10}$ wird auf Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung des neutralen Salzes erhalten; es krystallisirt in Nadeln.

Das *neutrale Barytsalz*, $C_{18} H_6 Ba_2 S_2 O_{10} + 2$ Aq. ist fast unlöslich in Wasser; beim Erhitzen in einem Glasrohr entwickelt es einen schwachen, dem Zimmtöl ähnlichen Geruch. Mit salpetersäurehaltigem Wasser gekocht, setzt es Nadeln des *sauren Salzes*, $C_{18} H_7 Ba S_2 O_{10} + 2$ Aq. ab. Letzteres ist unveränderlich an der Luft, wenig löslich in Wasser und Alkohol; bei 100° verliert es seinen Glanz und giebt 2 At. Krystallwasser ab. Uebergiesst man die Krystalle mit schwachem Ammoniak, so lösen sie sich leicht auf und setzen kurze Zeit darauf Prismen ab, welche an der Luft Wasser und Ammoniak entwickeln.

Das *Silbersalz*, $C_{18} H_6 Ag_2 S_2 O_{10}$ lässt sich weder in regelmässiger Form, noch als Niederschlag erhalten. Man erhält es durch Zersetzen von neutralem sulfozimmtsaurem Baryt mit schwefelsaurem Silberoxyd und Abdampfen im Wasserbade und im Vacuum. Es trocknet dabei zu einer grauen, amorphen und glänzenden Rinde ein. Arbeitet man über freiem Feuer, so muss man Acht geben, dass keine Reduction eintrete; bei einer gewissen Concentration erstarrt nämlich die Lösung plötzlich zu einer gallertartigen Masse.

Cinnamylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{18} H_7 O_2$, Cl.

§ 1688. Das Cinnamylchlorür[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Zimmtsäure. Das Product der Reaction

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 341; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 535.

wird destillirt, wobei man nur die zwischen 250 und 265° überdestillirenden Antheile auffängt und dieselben hierauf rectificirt.

Das Cinnamylchlorür ist ein schweres, bei 262° siedendes Oel von 1,207 spec. Gewicht. An feuchter Luft verändert es sich schnell und bildet Salzsäure und schöne Krystalle von Zimmtsäure.

Giesst man Alkohol auf Cinnamylchlorür, so erwärmt sich das Gemisch stark und es scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel ab, das die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Zimmtsäureäthers besitzt.

Ammoniak und Anilin bilden mit dem Cinnamylchlorür Amide (Cinnamylazotür, § 1689).

Bei der Destillation von Cinnamylchlorür mit Cyanquecksilber oder Cyankalium scheint sich Cinnamylcyanür zu bilden. Mit zimmtsaurem Natron erhitzt, giebt das Cinnamylchlorür wasserfreie Zimmtsäure.

Cinnamylazotüre.

Synon.: Amide der Zimmtsäure.

§ 1689. Die Cinnamylazotüre repräsentiren Ammoniak, dessen Wasserstoff zum Theil durch sein Aequivalent Cinnamyl ersetzt worden ist:

Cinnamyl- und Wasserstoffazotür oder Cinnamid	$C_{18}H_9NO_2 = N\left\{\begin{array}{l}C_{18}H_7O_2\\H\\H,\end{array}\right.$
Cinnamyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür oder Cinnanilid	$C_{30}H_{13}NO_2 = N\left\{\begin{array}{l}C_{18}H_7O_2\\C_{12}H_5\\H,\end{array}\right.$
Cinnamyl-, Methyl-, Nitrophenyl- und Wasserstoffazotür	$C_{32}H_{14}N_2O_8 = N\left\{\begin{array}{l}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_6(NO_4)O_2\\H,\end{array}\right.$
Nitrocinnamyl- und Wasserstoffazotür oder Nitrocinnamid	$C_{18}H_8N_2O_6 = N\left\{\begin{array}{l}C_{18}H_6(NO_4)O_2\\H\\H.\end{array}\right.$

§ 1689a. Cinnamyl- und Wasserstoffazotür, Cinnamid, $C_{18}H_9NO_2 = N{\cdot}H_2(C_{18}H_7O_2)$. Behandelt man Cinnamylchlorür mit trocknem Ammoniakgas, so erhält man Salmiak, sowie eine weisse Substanz, die sich in siedendem Wasser auflöst und sich daraus beim Erkalten in Gestalt feiner Nadeln absetzt (Cahours).

Cinnamyl-, Phenyl- und Wasserstoffazotür[1]),

1) Cahours (1848), a. a. O.

Phenyl-Cinnamid, Cinnanilid, $C_{30}H_{13}NO_2 = NH(C_{18}H_7O_2)(C_{12}H_5)$. Cinnamylchlorür und Anilin wirken heftig auf einander ein und bilden ein festes Product, welches mit reinem und mit alkalischem Wasser gewaschen, sich leicht in warmem Alkohol auflöst und sich daraus beim Erkalten in feinen Nadeln abscheidet. Diese Substanz schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und destillirt bei stärkerem Erhitzen unverändert über. Kali greift sie selbst in der Wärme kaum an. Bei der Destillation mit festem Kalihydrat entwickelt sich Anilin.

Cinnamyl-, Methyl-, Nitrophenyl- und Wasserstoffazotür[1]) oder Cinnitranisid, $C_{32}H_{14}N_2O_8 = NH(C_{18}H_7O_2)(C_{14}H_6(NO_4)O_2)$. Man erhält diese Verbindung bei der Reaction von Cinnamylchlorür auf Methyl-Nitrophenidin (Nitranisidin, § 1388). Sie erscheint in kleinen, gelblichen, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Nitroderivate der Cinnamylazotüre.

§ 1690. Nitrocinnamyl- und Wasserstoffazotür[2]), oder Nitrocinnamid, $C_{18}H_8(NO_4)NO_2 = NH_2(C_{18}H_6(NO_4)O_2)$. Die beste Methode, diese Substanz darzustellen, besteht darin, das Product der Einwirkung des Phosphoroxychlorürs auf nitrozimmtsaures Kali mit wässriger Ammoniaklösung zu behandeln. Nach einstündiger Digestion bei gelinder Wärme ist die Reaction beendigt und die Nitrozimmtsäure vollständig in Nitrocinnamid und in nitrozimmtsaures Ammoniak übergeführt, welches letztere in Lösung bleibt. Man sammelt das Nitrocinnamid auf einem Filter und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Man erhält das Nitrocinnamid ferner durch fortgesetzte Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf nitrozimmtsaures Aethyloxyd; dieses Verfahren erfordert aber viel Zeit und viel Alkohol.

Das Nitrocinnamid scheidet sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser in weissen, kurzen Nadeln, manchmal auch Körnern und Fliegenflügeln ähnlichen Blättchen ab. Der Concentrationsgrad der

---

1) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 452; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 406.

2) Chiozza (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIX. p. 435; Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 231; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 261; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 433.

Flüssigkeit oder die Gegenwart einer fremden Substanz ist auf die Krystallisation von grossem Einflusse. Bei 150° bräunt es sich, bei 155 bis 160° schmilzt es, bei 260° kocht es unter Zersetzung. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol und ziemlich löslich in Aether; aus der siedenden weingeistigen Lösung setzt es sich in sehr regelmässigen Halbkugeln ab, die auf der oberen Seite glatt, auf der unteren runzlig sind.

Concentrirte Kalilauge löst es bei gelindem Erwärmen ohne Ammoniakentwickelung und unter Rothfärben auf.

Cinnamylcyanür.

Zusammensetzung: $C_{20}H_7NO_2 = C_{18}H_7O_2, Cy$.

§ 1691. Wird Cinnamylchlorür wiederholt über Cyankalium (oder Cyanquecksilber) destillirt, so bildet sich Chlorkalium (oder Chlorquecksilber), sowie eine Flüssigkeit, welche an der Luft schnell braun wird. Diese Flüssigkeit scheint das Cinnamylcyanür zu sein. Es konnte nicht völlig chlorfrei dargestellt werden. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt es sich nach und nach unter Bildung von Blausäure und Zimmtsäure [1]).

Styron.

Syn.: Peruvin, Styracon, Cinnamylalkohol, Alkohol der Zimmtsäure.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{10}O_2$.

§ 1692. Man stellt das Styron [2]) dar, indem man Styracin mit starker Kali- oder Natronlauge vorsichtig destillirt; es geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich beim Sättigen mit Kochsalz eine rahmähnliche Substanz abscheidet, die sich nach und nach auf der Oberfläche als ölige Schicht vereinigt; dieselbe wird allmälig fest.

---

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 344; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 536.

2) Simon (1839), Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 265; Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 189; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 230; Ann. der Chem. und Pharm. XXX. p. 334; E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 140; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 450; Toel, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 1; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 451; Wolff, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 297; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 516; A. Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 40; LXXIV. p. 112; XCIII. p. 370.

Nach Wolff kocht man Styracin mit weingeistiger Kalilösung bis zur vollständigen Auflösung. Beim Erkalten des Gemenges setzen sich reichlich Krystalle von zimmtsaurem Kali ab. Durch Zusatz von Wasser fällt man das Styron so wie das nicht angegriffene Styracin und trennt beide Substanzen durch Destillation. Das Destillirte ist durch darin suspendirtes Styron trübe. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Styron in Oeltröpfchen aus. Man schüttelt es mit Aether, scheidet den in Wasser gelösten Aether durch Kochsalz ab und lässt die ätherische Lösung an einem warmen Orte freiwillig verdunsten. Man trocknet das so erhaltene Styron durch Destillation über Chlorcalcium.

Das Styron erscheint als ein Oel, welches nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse erstarrt; letztere schmilzt schon durch die Wärme der Hand und siedet bei 250°. Die ölartige Modification des Styrons erstarrt noch nicht bei 10°. Der Geruch des Styrons erinnert an die zerquetschten Weinbeerenkerne.

Es ist ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Styrol, fetten und ätherischen Oelen. Eine siedend gesättigte wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig.

Das Styron gab bei der Analyse:

	Toel.			*Wolff.*		$C_{18}H_{10}O_2$.
Kohlenstoff	79,81	80,61	80,17	80,1	80,8	80,62
Wasserstoff	7,63	7,62	7,68	8,3	7,7	7,45
Sauerstoff	12,56	11,77	12,15	,,	,,	11,93
	100,00	100,00	100,00			100,00.

Die Styrondämpfe lösen Kautschuk mit Leichtigkeit auf.

Das Styron geht durch Oxydation leicht in Cinnamylhydrür (Strecker) und in Zimmtsäure (Wolff) über.

Befeuchtet man Platinmohr mit flüssigem Styron und lässt dasselbe an der Luft stehen, so verwandelt sich das Styron nach einigen Tagen in Cinnamylhydrür (künstliches Zimmtöl), das vermittelst einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali leicht abgeschieden werden kann (§ 1673):

$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Styron.}} + 2\,O = \underbrace{C_{18}H_8O_2}_{\text{Künstliches Zimmtöl.}} + 2\,HO.$$

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure behandelt, giebt das Styron, eben so wie das Styracin, Benzoylhydrür. Dasselbe Product liefert es auch durch Salpetersäure.

Concentrirte Kalilauge färbt das Styron beim Sieden roth oder braun; es findet nur unbedeutende Gasentwickelung statt und der in Wasser gelöste Rückstand giebt mit Säuren einen weissen Niederschlag, der mehr oder minder veränderte Zimmtsäure zu sein scheint. Erhitzt man Styron mit einem Gemenge von Bleisuperoxyd und Kalilauge, so wird die Masse fest und enthält sodann viel Zimmtsäure.

Chromsäure greift das Styron heftig an und führt es in Zimmtsäure über. In Folge einer secundären Reaction bildet sich auch Benzoylhydrür.

Rauchende Schwefelsäure färbt das Styron dunkelpurpurroth; das Gemisch erstarrt zu einer zähen Masse und giebt nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz.

§ 1693. Styracin[1]), Cinnamyl-Styron, $C_{18}H_9(C_{18}H_7O_2)O_2 = C_{36}H_{16}O_4$ (Strecker). Das Styracin findet sich in dem flüssigen Storax, in welchem es mit Zimmtsäure, einem ätherischen Oele (Styrol, § 1662) und mehreren Harzen gemengt, vorkommt. Es ist ferner in dem Perubalsam enthalten.

Bei der Darstellung des Styracins beginnt man damit, den Storax mit Wasser zu destilliren, um das ätherische Oel zu verflüchtigen; darauf kocht man den Storax mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche die freie Zimmtsäure aufnimmt. Man erhält dadurch eine harzähnliche, schwammähnliche Masse, deren Poren mit ölartigem Styracin ausgefüllt sind; zwischen den Fingern geknetet, wird das Harz immer compacter, während das Styracin ausfliesst. E. Kopp filtrirt das so erhaltene Oel mit Hülfe des Trichters von Plantamour. Die Filtration geht sehr langsam vor sich und die Oberfläche der Flüssigkeit wird leicht fest. Das abfiltrirte Oel ist gefärbt und erstarrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, die aus noch unreinem Styracin besteht.

Behufs der Reinigung löst man die Masse in der zehnfachen Gewichtsmenge Alkohol von 50°, giesst den gelösten Theil ab und setzt ihn einer niederen Temperatur aus. Das Styracin krystallisirt sodann in sehr schönen Nadeln heraus. Das feste Harz, aus welchem das

---

1) Bonastre (1831), Journ. de Pharm. Juin 1831 p. 338; E. Simon, a. a. O.; Frémy, a. a. O.; E. Kopp, a. a. O.; Toel, a. a. O.; Strecker, a. a. O.; Plantamour, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 239; XXX. p. 341.

Styracin gepresst worden ist, ist nach dem vollständigen Erkalten hart und brüchig. Es enthält noch eine nicht unbeträchtliche Menge von Styracin und es ist vortheilhaft, es zur Darstellung des Styrons zu verwenden.

Toel destillirt den Storax mit kohlensaurem Natron, wäscht den Harzrückstand zur Entfernung des zimmtsauren Natrons mit Wasser, trocknet den Rückstand und digerirt ihn mit kaltem Alkohol, der den grössten Theil des Farbstoffes entfernt; sodann krystallisirt man die Substanz aus einem Gewicht von Alkohol und Aether um.

Das Styracin bildet lange, büschelförmig gruppirte Prismen, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich.

Es gab bei der Analyse:

	Frémy.	*Toel.*		*Strecker.*		*Wolff.*	$C_{36}H_{16}O_4$.
Kohlenstoff	80,8	82,61	82,15	81,47	81,37	82,57	81,85
Wasserstoff	6,0	6,36	6,16	6,09	6,06	6,37	6,02
Sauerstoff	13,2	11,03	11,69	12,44	12,57	,,	12,13
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Es schmilzt bei 44° (Toel; bei 38° E. Kopp), bleibt dann nach dem Erkalten lange Zeit amorph, erstarrt aber später zu concentrisch gruppirten Krystallwarzen. Zuweilen erhält man auch beim Behandeln von Storax Styracin in flüssigem, nicht krystallisirbarem Zustande, besonders wenn man den Storax zu lange Zeit mit den Säuren, um ihm die letzten Spuren von Natron zu entziehen, in Berührung gelassen hatte.

Nach E. Kopp sind dies die beiden Modificationen des Styracins, die von Frémy unter den Namen *Cinnameïn* und *Metacinnameïn* beschrieben wurden[1]). Nach Plantamour siedet das Cinnameïn (flüssige Modification des Styracins) constant bei 305° und destillirt ohne merkliche Veränderung über.

---

1) Die Analysen des Cinnameïns gaben (nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs):

	Frémy.		*Plantamour.*	
	α.	*β.*	*α.*	*β.*
Kohlenstoff	79,5	81,4	80,7	80,6
Wasserstoff	6,3	7,1	6,3	6,2

α Nichtdestillirte Substanz; β destillirte Substanz, letzte Antheile.

Mit ätzenden Alkalien zusammengebracht, verbindet sich das Styracin damit und bildet eine feste, aus Körnern bestehende Masse. Mit Kali destillirt, geht Styron über und das Kali hält Zimmtsäure zurück. Diese Spaltung des Styracins geht schnell vor sich, wenn man das Styracin in starkem weingeistigen Kali auflöst:

$$\underbrace{C_{36}H_{16}O_4}_{\text{Styracin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Styron.}} + \underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}}.$$

Mit Salpetersäure erhitzt, liefert das Styracin Benzoylhydrür, Blausäure, Benzoësäure und Nitrobenzoësäure. Mit Chromsäure giebt es Benzoylhydrür, Harz und Benzoësäure, mit concentrirter Schwefelsäure Zimmtsäure und einen braunen, in Wasser löslichen, in wässrigen Salzlösungen unlöslichen Körper[1]).

Chlor verwandelt es in Chlorstyracin.

Mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt, giebt das Styracin Benzoylhydrür.

§ 1694. Das Chlorstyracin[2]) enthält $C_{36}H_{12}Cl_4O_4$. Chlor verwandelt das Styracin in eine zähe, scharfe, nach Copaivabalsam riechende Substanz. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, aus welchen Flüssigkeiten sie sich in amorpher Gestalt abscheidet.

Bei der Einwirkung von Kali auf Chlorstyracin erhält man einen gechlorten ölartigen Körper, chlorzimmtsaures Kali und Chlorkalium.

In einem Strom Chlorgas destillirt, giebt das Chlorstyracin eine gechlorte flüchtige Flüssigkeit und eine krystallisirbare gechlorte Säure, welche leicht krystallisirende Salze bildet (E. Kopp).

§ 1695. *Balsame, welche Zimmtsäure enthalten.* Die natürlichen Balsame, aus denen Zimmtsäure und Styracin gewonnen

---

1) Beim Behandeln von Cinnameïn (aus Perubalsam) mit concentrirter weingeistiger Kalilösung erhielt Plantamour ein Oel (Styron?), so wie eine alkalische Flüssigkeit, welche mit Salzsäure zersetzt, einen reichlichen Niederschlag gab. Aus der Lösung desselben in siedendem Wasser setzte sich zuerst Zimmtsäure und aus der Mutterlauge blumenkohlähnlich gruppirte Blättchen ab, welche Plantamour für eine eigenthümliche Säure hält und *Kohlenbenzoësäure* oder *Myroxylinsäure* nennt.

Der Beschreibung und den Analysen nach ist dieser Körper unreine Benzoësäure.

2) Toel (1849), a. a. O.

werden können, sind der flüssige Storax, der Perubalsam und der Tolubalsam.

α) Flüssiger Storax[1]), *Styrax liquida*. Der Ursprung dieses Balsams ist ein sehr ungewisser; nach Guibourt[2]) kommt er aus Arabien, Aethiopien und der Insel Cobras im rothen Meere, wo nach Petenvi der Baum, welcher den flüssigen Storax liefert, *rosa mallos* genannt wird. Dieser Baum scheint *Liquidambar orientalis* zu sein[3]).

Der flüssige Storax des Handels ist undurchsichtig, von grauer Farbe, der Consistenz des Vogelleims und starkem, kopfeinnehmendem, etwas an Benzol oder Naphtalin erinnerndem Geruche und aromatischem Geschmacke.

Er ist ein Gemenge von Styrol (§ 1662), Zimmtsäure, Styracin und Harzsubstanz.

Er findet zuweilen Anwendung in der Heilkunde; grössere Wichtigkeit hat er für die Darstellung von wohlriechenden Räucherungsmitteln. Es ist möglich, dass er mit Vortheil zur Darstellung von künstlichem Zimmtöl verwendet werden kann[4]).

β) Perubalsam[5]). Er ist der Saft mehrerer Bäume aus der Gattung *Myrospermum* (Familie der Leguminosen). Man unterscheidet im Handel schwarzen oder flüssigen Perubalsam und trocknen Balsam[6]).

Er hat die Consistenz von holländischer Melasse, ist dunkelrothbraun und durchsichtig, besitzt einen sehr angenehmen, vanilleähnlichen Geruch und einen bittern und scharfen Geschmack.

Er findet bei der Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate und in der Parfümerie Anwendung. Sehr häufig ist er

---

1) Bonastre, a. a. O.; E. Simon, a. a. O.

2) Guibourt, Hist. natur. des drogues simples II. p. 294.

3) Ausführliche Nachrichten über die Abstammung und die Arten des flüssigen Storax findet man in Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe 1854 Bd. I. p. 484.

4) A. Strecker (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 370.

5) Frémy, a. a. O.; Richter, Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 167; Plantamour, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 329; XXX. p. 341.

6) Vergl. Muspratt's Chemie 1854 Bd. I. p. 488 und Handwörterbuch der Chemie Suppl. p. 436.

Verfälschungen mit Alkohol, fetten Oelen, Copaivabalsam und Ricinusöl ausgesetzt [1]).

Nach Frémy ist der flüssige Perubalsam ein Gemenge von Zimmtsäure, Harz und einer Oelsubstanz (Cinnameïn oder Styracin).

Das Harz gab bei der Analyse:

	Frémy.
Kohlenstoff	71,04
Wasserstoff	6,78
Sauerstoff	22,18
	100,00.

Die Zusammensetzung dieses Harzes nähert sich der des in dem Tolubalsam enthaltenen Harzes.

Der trockne Perubalsam ist fest, gelblichroth, durchscheinend, hart, zähe, von gewürzhaftem Geruche und parfümirtem, etwas scharfem Geschmacke. Er ist dem Tolubalsam sehr ähnlich.

γ) *Tolubalsam* [2]) wird von *Myrospermum toluiferum*, einem

---

1) Eine sehr genaue, von R. Wagner (Dingler's polyt. Journ. CXXXV.) vorgeschlagene Methode der Prüfung des Perubalsams auf Ricinusöl gründet sich auf die von Bertagnini allgemein angewendete Eigenschaft der Aldehyde, mit den Bisulfiten der Alkalien krystallisirbare Verbindungen zu bilden. Reiner Perubalsam giebt bei der Destillation saure Producte, aber kein Aldehyd; Ricinusöl dagegen das Aldehyd der Oenanthylsäure.

Man destillirt etwa 10 Gramme des verdächtigen Perubalsams, bis reichlich die Hälfte übergegangen ist, schüttelt das aus zwei öligen Schichten bestehende Destillat mit Barytwasser, hebt die auf demselben schwimmende Oelschicht mittelst einer Pipette ab und schüttelt sie hierauf mit einer concentrirten Lösung von Natronbisulfit. Enthält der Balsam Ricinusöl, so erstarrt die Flüssigkeit sogleich zu einer Krystallmasse, aus der man, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, bis der Acroleïngeruch vollständig verschwunden ist, vermittelst Kali oder verdünnter Schwefelsäure das Oenanthylaldehyd als farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abscheiden kann.

Die krystallisirte Natronverbindung hat die Zusammensetzung: $C_{14} H_{13} Na S_2 O_6 + 4 Aq$. Es ist indess viel wahrscheinlicher, dass sie ein Gemenge ist der Oenanthylaldehydverbindung mit der entsprechenden Caprylaldehydverbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_{14} H_{13} \\ C_{16} H_{15} \end{matrix}\right\} Na S_2 O_6 + 4 Aq.$$

da, wie es scheint, bei der trocknen Destillation des Ricinusöls nicht nur Oenanthylaldehyd, sondern auch Caprylaldehyd sich bildet.

2) Frémy, a. a. O.; Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 152; Berzelius' Jahresber. XXII. p. 349; E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1847 p. 198; 1849 p. 145; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 736; 1849 p. 450.

in verschiedenen Theilen Columbias wachsenden Baume, geliefert. So, wie er im Handel vorkommt, ist er weich oder trocken [1]).

Der trockne Balsam ist in der Kälte spröde, rothbraun, halbdurchsichtig und von körnigem oder krystallinischem Ansehn. Er riecht höchst angenehm, besitzt einen aromatischen, etwas scharfen Geschmack und schmilzt in der Wärme unter Verbreitung angenehm riechender Dämpfe. Er besteht aus einem Gemisch von ätherischem Oel, freier Säure und Harz.

Der weiche Balsam hat dicke Terpentinconsistenz, ist durchsichtiger als der trockne Balsam und dunkler von Farbe. Er besitzt den nämlichen Geruch, aber in Folge eines geringeren Säuregehalts einen weniger hervortretenden Geschmack. Der Grund ist nach Guibourt der, dass der weiche Balsam frischer ist als der alte; der weiche Balsam trocknet übrigens an der Luft mit der Zeit ein und enthält sodann grössere Mengen von Säure.

Das ätherische Oel findet sich in dem Tolubalsam nur in sehr geringer Menge und wird durch Destillation des Balsams mit sehr wenig Wasser erhalten. Es besteht aus Cinnameïn (Styracin) und einem Kohlenwasserstoff (Tolen), der bei 161° siedet, dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl besitzt und an der Luft mit der Zeit zähe und harzähnlich wird. 4 Kilogramm Balsam geben nur 8 Gr. ätherisches Oel (Deville). Die kleine Menge Oelsubstanz und die Schnelligkeit, mit welcher der Tolubalsam an der Luft erhärtet, sind Kennzeichen, wodurch sich dieser Balsam von dem Perubalsam unterscheidet.

Die freie Säure ist Zimmtsäure (Frémy, E. Kopp). Sie lässt sich vermittelst einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron ausziehen. (Nach Deville soll der Tolubalsam Benzoësäure und Zimmtsäure enthalten; E. Kopp ist aber der Meinung, dass die von Deville erhaltenen Resultate daher rühren, dass dieser Chemiker die von der Destillation des Balsams herrührenden Säuren untersuchte, oder dass er die Säuren durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge zu isoliren versuchte; die Harze verwandeln sich übrigens unter beiden Umständen unter Bildung einer nicht unbedeutenden Menge von Benzoësäure.)

---

1) Muspratt's Chemie 1854 Bd. I. p. 487; Handwörterb. der Chem., Suppl. p. 437.

Nach E. Kopp besteht der harzige Theil des Tolubalsams aus zwei verschiedenen Harzen, von denen das eine *α Harz*, in kaltem Alkohol leicht löslich ist, während sich das *β Harz* darin nur wenig löst.

Zur Darstellung des *α Harzes* zieht man den vom Kohlenwasserstoff und der Zimmtsäure befreiten Tolubalsam mit kaltem Alkohol aus. Die abgedampfte Lösung giebt ein braunes, sprödes, glänzendes Harz, welches Alkohol zurückhält. Man kocht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser, um so viel als möglich das darin noch vorhandene Natron zu entfernen, verwandelt ihn dann in Pulver und trocknet ihn im leeren Raume, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, darauf bei 100°.

Das *β Harz* ist braun, in der Kälte spröde und glänzend; als Pulver bäckt es schon bei 16° zusammen; bei 60° ist es vollkommen geschmolzen. Wird es längere Zeit mit Wasser gekocht, so färbt sich das Wasser gelb. Es ist leicht löslich in Aether und den fixen ätzenden Alkalien. Concentrirte Kalilauge bewirkt einen Niederschlag von braunem harzsaurem Kali, der sich nicht in der Flüssigkeit, wohl aber in reinem Wasser auflöst. Mit starker Kalilauge destillirt, liefert das Harz Toluol, das sich mit den Wasserdämpfen entwickelt; der alkalische Rückstand in der Retorte giebt beim Auflösen in Wasser und Zersetzen mit einer Säure Benzoësäure und Harz. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich purpurroth und löst sich schon in der Kälte auf; wird die Einwirkung nicht zu lange Zeit fortgesetzt, so fällt auf Zusatz von Wasser zu der schwefelsauren Lösung ein nicht schwefelhaltiges purpurrothes Harz; im entgegengesetzten Falle bleibt die Flüssigkeit klar, weingelb und enthält eine gepaarte Schwefelsäure.

Die Analyse des *α* Harzes gab nach Abzug der Asche (0,5 Proc.), die hauptsächlich aus kohlensaurem Natron und Kalk bestand, folgende Zahlen:

	E. Kopp.		$C_{36}H_{18}O_6$.
Kohlenstoff	72,10	72,29	72,38
Wasserstoff	6,38	6,37	6,04
Sauerstoff	21,52	21,34	21,58
	100,00	100,00	100,00.

Die Producte der trocknen Destillation des *α* Harzes sind: Gase, hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Kohlensäuregas bestehend; ein

flüssiges, ölartiges Product, welches durch starke Kalilauge sich in Toluol und Benzoësäure spaltet; ein zweites ölartiges, nicht saures Product, dessen Siedepunkt über 250° liegt und das durch concentrirte Schwefelsäure stark geschwärzt wird.

Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert das α Harz amorphe Benzoësäure (§ 1516 b), Bittermandelöl, Blausäure und Gase, aus etwas Kohlensäure und viel Stickoxydgas bestehend. Es bildet sich dabei keine Pikrinsäure.

Das β *Harz* bleibt beim Behandeln der Harze des Tolubalsams mit kaltem Alkohol als Rückstand. Um den Alkohol zu entfernen, kocht man das Harz mit Wasser, das mit Salzsäure angesäuert worden ist. Das Harz schmilzt nicht vollständig in siedendem Wasser, wohl aber erweicht es darin. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Die Farbe ist matt und braungelb. Es ist geruch- und geschmacklos und schmilzt erst über 100°. Es ist wenig löslich in Alkohol und Aether, besonders in der Kälte. Es löst sich in der Kälte in Schwefelsäure, ohne Entwicklung von schwefliger Säure; die Lösung ist röthlichbraun; aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und färbt sich schön violett. Aetzkali löst das β Harz zu einer ziemlich dunkelbraunen Flüssigkeit auf. Mit starker Kalilauge destillirt, giebt das Harz nur eine sehr kleine Menge Oel mit den Wasserdämpfen; das Oel erscheint erst, nachdem das Kali trocken geworden und die Temperatur sich gesteigert hat; die Masse verkohlt. Salpetersäure bildet mit dem β Harz dieselben Stoffe wie mit dem α Harz.

Nach E. Kopp enthält das β Harz etwa 2,5 Proc. Asche, aus Erdsubstanzen, kohlensaurem Kalk, Kieselerde und einer geringen Menge von kohlensaurem Natron bestehend.

Deville nimmt in dem Tolubalsam nur ein Harz von der Zusammensetzung des β Harzes an; er stellt dasselbe auf folgende Weise dar: er löst Tolubalsam in einer sehr kleinen Menge Kali und viel Wasser auf und sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Gase. War die Flüssigkeit hinreichend verdünnt, so fällt der Kohlensäurestrom einen Theil des Harzes; die anfänglich schwarz gefärbte Lösung wird nach und nach hell. Die Abscheidung des Harzes wird durch Behandeln mit Chlorcalcium beendigt. Es bildet sich kohlensaurer Kalk und harzsaurer Kalk und nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, welche benzoësauren und zimmtsauren Kalk gelöst hält. Die auf dem Filter zurückgebliebene rosenrothe Masse wird mit Salzsäure behan-

delt, welche das Harz zurücklässt. Letzteres wird in etwas Alkohol gefällt und aus der Lösung durch Wasser gefällt.

Es erscheint als ein rosenrothes Pulver, welches schwach nach Vanille riecht und seine Farbe leicht verändert; es ist sehr hygroskopisch und löslich in Kali und Alkohol. Mit rauchender Salpetersäure entzündet es sich und brennt wie im Sauerstoff. Bei der trocknen Destillation giebt es etwas Wasser, Benzoësäure, Toluol, Benzoëäther, so wie ein aus Kohlenoxydgas und Kohlensäure bestehendes Gasgemenge; es bleibt Kohle als Rückstand.

Deville und E. Kopp erhielten bei der Analyse ihrer Producte folgende Zahlen:

	Deville.				
Kohlenstoff	68,1	67,9	68,3	68,3	68,6
Wasserstoff	6,7	6,6	6,7	6,6	6,4
Sauerstoff	25,2	25,5	25,0	25,1	25,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

	E. Kopp.		*Theorie.*
			$C_{36} H_{20} O_{10}$
Kohlenstoff	68,5	68,1	68,4
Wasserstoff	6,4	6,4	6,3
Sauerstoff	25,1	25,5	25,3
	100,0	100,0	100,0.

Wenn man nach E. Kopp das α Harz in Kalilauge löst und die Lösung an der Luft stehen lässt, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, so zieht die Flüssigkeit Sauerstoff aus der Luft an. Sättigt man die siedende Lösung durch eine Säure, so scheidet sich ein wenig schmelzbares Harz von der Zusammensetzung des β Harzes aus.

Die Zusammensetzung der Toluharze ist insofern interessant, als sie die Zusammensetzung des Styracins (Cinnamein) plus Wasser- und Sauerstoff repräsentirt.

Styracin, $C_{36} H_{16} O_4$,

α Harz, $C_{36} H_{16} O_4 + O_2 + 2 HO$,

β Harz, $C_{36} H_{16} O_4 + O_2 + 4 HO$.

Der Tolubalsam wird bei Krankheiten der Respirationsorgane angewendet. Er findet ferner Anwendung zum Aromatisiren anstatt der Vanille.

§ 1695 a. An die im Vorstehenden beschriebenen Harze scheint sich das *Myroxocarpin* anzuschliessen, eine Substanz, die von

Stenhouse[1]) aus dem weissen Balsam von San-Sonate und von San-Salvador (Centralamerika)[2]) dargestellt worden ist.

Dieser Balsam löst sich bei der Digestion mit gewöhnlichem Alkohol zum grössten Theile auf; aus der Lösung setzen sich bei ruhigem Stehen nach und nach grosse Krystalle von Myroxocarpin, mit vielem Harz gemengt, ab. Man reinigt die Krystalle durch Thierkohle.

Im reinen Zustande bildet das Myroxocarpin breite, dünne, farblose, glänzende, oft einen Zoll lange Prismen. Nach Miller gehören diese Krystalle dem rhombischen Systeme an. (Beobachtete Combination $\infty P . OP . \infty \breve{P} \infty . \breve{P}\infty . 2\breve{P}\infty . \bar{P}\infty . 2\bar{P}\infty$. Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,9363 : 0,7553. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 102^0 12'$; $\bar{P}\infty : OP = 127^0 4'$; $2\bar{P}\infty : OP = 110^0 41'$; $\breve{P}\infty : OP = 133^0 7'$; $2\breve{P}\infty : OP = 115^0 5'$.)

Die Krystalle sind hart und spröde, unlöslich in Wasser in der Wärme und in der Kälte, leicht löslich in der Wärme in Alkohol und in Aether. Sie besitzen keinen Geschmack. Die Lösung ist neutral.

Sie gaben bei der Analyse:

	Stenhouse.	
Kohlenstoff	77,09	77,18
Wasserstoff	9,46	9,55
Sauerstoff	13,52	13,27.

Stenhouse deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{48} H_{35} O_6$.

Das Myroxocarpin schmilzt bei 115° zu einem durchsichtigen Glase, welches bei dem Erkalten nicht mehr krystallisirt; wenn man es aber in siedendem Alkohol auflöst, so setzt es sich von Neuem im krystallinischen Zustand ab.

Bei starkem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil und das Uebrige verwandelt sich unter Bildung vieler Essigsäure in ein unkrystallisirbares Harz.

---

1) Stenhouse (1850), Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVII. p. 306; Pharm. Centralbl. 1851 p. 253; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 515.

2) Ueber Herkunft und Eigenschaften des weissen Balsams vergl. Pereira, Pharm. Journ. and Transact. X. p. 280; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 309.

Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. Concentrirte siedende Kalilösung greift es nicht an.

Salpetersäure verwandelt es in der Wärme langsam in Oxalsäure und in ein nicht krystallisirbares Harz. Chlor führt es in der Wärme gleichfalls in ein amorphes Harz über.

VII. *Die Naphtalingruppe.*

§ 1696. In dieser Gruppe sind die zahlreichen Verbindungen zusammengestellt worden, die man durch Umwandlung des Naphtalins erhält, obgleich dieselben nicht sämmtlich auf das nämliche Radikal zurückgeführt werden können. In späterer Zeit, wann die Beziehungen dieser Verbindungen besser erörtert sein werden, muss daher auch die Naphtalingruppe mindestens in drei Unterabtheilungen gebracht werden.

Die hauptsächlichsten Naphtalinverbindungen sind:

α:

Naphtalin oder Naphtylhydrür $C_{20}H_8 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$,

Naphtylamin oder Naphtyl- und Wasserstoffazotür $C_{20}H_9N = N\left\{\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

β:

Oxynaphtalinsäure (Alizarin?) $C_{20}H_6O_6 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_5O_4.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Oxynaphtylchlorür $C_{20}H_5O_4Cl = \left.\begin{matrix} C_{20}H_5O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

γ:

Wasserfreie Phtalsäure oder Phtalyloxyd $C_{16}H_4O_6$

Phtalsäurehydrat oder Phtalyl- und Wasserstoffoxyd $C_{16}H_6O_8$.

Phtalsäureamide:

Phtalaminsäure $C_{16}H_7NO_6$,

Phtalimid $C_{16}H_5NO_4$.

Vorstehende Verbindungen geben zahlreiche gechlorte, gebromte Derivate, Nitroderivate etc.

Die Naphtalinverbindungen schliessen sich durch die Phtalsäure (§ 1745) an die Phenylgruppe an; die Phtalsäure spaltet sich nämlich bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure und

Phenylhydrür (Benzol). Aus dieser Reaction erhellt, dass die Phtalsäure in der Benzoësäurereihe das nämliche Glied ausmacht wie die Oxalsäure in der Ameisensäurereihe, denn:

$$\underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure.}} = 2\,C_2O_4 = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Phenylhydrür.}}.$$

$$\underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}} = 2\,C_2O_4 + H_2.$$

Es findet ferner folgende Beziehung statt:

$$\underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}}.$$

$$\underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}}.$$

Naphtalin.

Syn.: Naphtylhydrür, Naphtalen.

Zusammensetzung: $C_{20}H_8 = C_{20}H_7, H$.

§ 1697. Das Naphtalin [1]) ward im Jahre 1820 von Garden im Steinkohlentheeröl entdeckt und später von Faraday, Liebig, Wöhler u. A. untersucht. Laurent besonders beschäftigte sich mit der Untersuchung der Derivate des Naphtalins.

Es ist ein häufig auftretendes Product der trocknen Destillation organischer Körper, wenn die Zersetzung bei sehr hoher Temperatur vor sich geht. Namentlich findet es sich in sehr grosser Quantität in dem Steinkohlentheer der Gasfabriken und in dem bei der Darstellung des Leuchtgases aus Harz und Oel sich bildenden Theere.

---

1) Garden (1820), Annals of Philos. de Thomson XV. p. 74; Kidd, Philos. Transact. 1821; Poggend. Annal. VII. p. 104; Faraday, Phil. Transact. 1826 p. 140; Poggend. Ann. VII. p. 104; Dumas (1831), Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 182; Ann. der Chem. und Pharm. V. p. 5; Poggend. Ann. XXVI. p. 517; Oppermann, ibid. XXIII. p. 302; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. XLIX. p. 214; LIX. p. 196; Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 9; Poggend. Ann. XXV. p. 376; Pelletier und Walter, Compt. rend. VI. p. 460; Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 214; Poggend. Ann. XLIV. p. 110; E. Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 56; Ann. der Chem. und Pharm. XII. p. 39; Journ. für prakt. Chem. III. p. 16; Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 159; Dumas und Stas, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 1; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 181; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 180.

Es entsteht bei der trocknen Destillation von Pech (Pelletier und Walter), bei der Kienrussbereitung (Reichenbach), wenn man Alkoholdämpfe durch ein glühendes Rohr leitet. Schon Saussure und später Thénard zeigte, dass hierbei ein krystallinischer Körper entstehe, Reichenbach wies die Identität dieses Körpers mit dem Naphtalin nach.

Das Naphtalin bildet sich auch beim Durchleiten von Campherdämpfen durch ein glühendes Rohr (D'Arcet), so wie beim Glühen von essigsauren Salzen (Berthelot).

Zur Darstellung des Naphtalins empfiehlt Laurent Steinkohlentheer, welcher bereits längere Zeit der Luft ausgesetzt war, weil durch die Berührung mit der Luft die Oele, die das Naphtalin aufgelöst halten, wahrscheinlich verändert werden, wodurch die Abscheidung des Naphtalins erleichtert wird. Man erhitzt den Theer in offenen Gefässen, um alles Wasser zu verdampfen, und unterwirft ihn darauf einer neuen Destillation. Zuerst geht ein gelbes Oel über, das an der Luft sich schwärzt und beim Abkühlen bis auf —10° Naphtalin absetzt; später enthält das Oel solche Mengen von Naphtalin, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer weichen, butterartigen Masse erstarrt. Gegen das Ende der Operation geht ein orangegelbes, zähes Product über, welches viel Paranaphtalin (Anthracen, § 1725 a) enthält.

Die Einwirkung von Chlor erleichtert die Abscheidung des Naphtalins. Laurent verfährt dabei auf die Art, dass er von 10 Th. Theer 5 Th. Oel abdestillirt und dies bei 0° vier Tage lang mit Chlorgas behandelt, wobei sich Salzsäure unter Entwickelung eines widrigen Geruches bildet; das entstandene schwarze Oel wird mit Wasser gewaschen, darauf destillirt und das Destillat bis auf — 10° abgekühlt, wodurch sich unreines Naphtalin abscheidet, das durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt wird. Man vollendet die Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Sublimation [1]).

Leitet man ölbildendes Gas durch ein rothglühendes Rohr, so erhält man einen oft mit Naphtalinkrystallen gemengten Theer [2]), so

---

1) Nach Otto (Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 383) reinigt man das Naphtalin nach einem Verfahren, welches dem bei der Sublimation des Jods befolgten gleicht.

2) Magnus (1853), Poggend. Annal. XC. p. 1; Ann. der Chem. und Pharm.

wie Sumpfgas. Dieser Theer giebt bei der Analyse Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, nahezu gleich denen, welche das Naphtalin enthält. (Das Sumpfgas bildet nichts Aehnliches; in der Weissglühhitze giebt der Theer des ölbildenden Gases Kohle und Wasserstoffgas.)

Das Naphtalin ist farblos, von eigenthümlichem, etwas an Storax erinnerndem Geruch und brennendem aromatischen Geschmacke; sein spec. Gew. = 1,048 (Ure; 1,153 bei 18° Reichenbach). Durch Sublimation gewonnen oder aus Alkohol krystallisirt, erhält man es in sehr dünnen rhombischen Blättchen; in grösseren Krystallen erhält man es, wenn man die ätherische Lösung in einem mit einer Papierdüte leicht bedeckten Kolben mit flachem Boden freiwillig verdunsten lässt; nach einigen Tagen haben sich am Boden des Kolbens Krystalle abgeschieden, zuweilen von ziemlicher Grösse und vollkommen ausgebildet. Ihre Form ist ein monoklinoëdrisches Prisma: Gewöhnliche Combination $OP . \infty P . \infty P \infty$; die Krystalle sind durch das Vorherrschen von OP tafelförmig. Verhältnisse der Axen, Orthodiagonale : Klinodiagonale : Hauptaxe = 0,891 : 1,680 : 1. Axenwinkel = 123° 06′. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P$ = 82°; $\infty P : OP$ = 111°; $\infty P : \infty P \infty$ = 125°; $OP : \infty P \infty$ = 94° 30′ (Laurent).

Das Naphtalin schmilzt bei 79° und siedet bei 220°; seine Dampfdichte = 4,582 (Dumas). Mit den Wasserdämpfen destillirt es leicht über. Es brennt mit stark russender Flamme.

Es ist unlöslich in kaltem Wasser, mit heissem Wasser gekocht, wird dieses milchig. Es löst sich wenig in kaltem und wasserhaltigem Weingeist, leicht in siedendem Alkohol; eine Lösung von 1 Th. Naphtalin in 4 Th. siedendem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei wolliger, schuppiger Naphtalinkrystalle. Es löst sich leicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es scheint sich auch in Essigsäure und Oxalsäure aufzulösen.

Durch Kali wird das Naphtalin nicht angegriffen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Naphtalin in der Wärme auf und verwandelt es in Sulfonaphtalinsäure; unter gewissen, noch nicht festgestellten Bedingungen bildet sich zugleich Disulfonaphtalin-

---

LXXXVIII. p. 349; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 86; Pharm. Centralbl. 1853 p. 597; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 525.

säure. Im Ueberschuss angewendete rauchende Schwefelsäure bildet die nämlichen gepaarten Säuren; wendet man das Naphtalin im Ueberschusse an, so erhält man Sulfonaphtalin (§ 1724).

Salpetersäure zersetzt das Naphtalin in der Kälte nur langsam, aber doch vollständig unter Bildung von Nitronaphtalin; in der Wärme bilden sich nach und nach Nitronaphtalin, Binitronaphtalin und Trinitronaphtalin (§ 1708). Fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure bildet auch Phtalsäure (§ 1745) oder Nitrophtalsäure und Oxalsäure, welche in der Mutterlauge bleiben:

$$\underbrace{C_{20}H_8}_{\text{Naphtalin.}} + 8\,O_2 = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure.}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}}.$$

Die Chromsäure verwandelt das Naphtalin unter gewissen Bedingungen in eine eigenthümliche Säure $C_{20}H_6O_8$ (siehe § 1698).

Bei der Einwirkung von Chlor giebt das Naphtalin mindestens zwei Producte, nämlich das Naphtalinchlorür $C_{20}H_8$, Cl_2 und das Naphtalinbichlorür $C_{20}H_8$, $2\,Cl_2$. Zugleich entwickelt sich Salzsäure, da die Einwirkung des Chlors sich nur auf den Wasserstoff der neugebildeten Producte erstreckt, wodurch sich neue Substitutionsderivate bilden. Diese Verbindungen spalten sich bei der Destillation oder beim Behandeln mit Kali in Salzsäure und in mehr oder weniger gechlortes Naphtalin (§ 1699).

Brom giebt mit Naphtalin zusammengebracht sogleich Bromnaphtalin; überschüssiges Brom bildet Bibromnaphtalin.

Erhitzt man Naphtalin mit Schwefelsuperchlorid, so bildet sich unter Salzsäureentwickelung eine braune weiche Substanz, welche ein Gemenge ist von Schwefel und Bichlornaphtalin.

Das Cyan ist ohne Einwirkung auf das Naphtalin. Leitet man durch eine Auflösung von Cyanquecksilber und Naphtalin in schwachem Alkohol Chlorgas, so setzt sich Quecksilberchlorür ab, während sich zugleich ein Geruch nach Chlorcyan bemerklich macht. Das Naphtalin verschwindet dabei und macht einem gelben Oele Platz, das zum Theil in der weingeistigen Flüssigkeit aufgelöst ist.

Oxydationsderivate des Naphtalins.

§ 1698. Die Oxydationsproducte des Naphtalins variiren je nach der Natur der angewendeten Agentien.

Wird Naphtalin mit gepulvertem zweifach chromsauren Kali,

etwas Wasser und Schwefelsäure erhitzt, so findet bald heftige, bald schwächere Einwirkung statt, je nach der Menge des zugesetzten Wassers. In den meisten Fällen erhält man kein neues Product. Bei einer Operation behandelte Laurent[1]) den Rückstand mit Wasser und filtrirte, um das unangegriffene Naphtalin abzuscheiden. Aus der mehrere Monate lang sich selbst überlassenen Lösung schieden sich Krystalle von Chloralaun aus, die mit kleinen weissen Körnern von der Grösse eines Stecknadelkopfes überzogen waren; sie wurden mit Alkohol gewaschen. Dieser hinterliess eine weisse Substanz, die durch Sublimation gereinigt wurde. Diese Substanz war eine in vierseitigen Nadeln krystallisirende Säure, die sich sehr wenig in Wasser löste und unter 100° schmolz.

Sie gab bei der Analyse:

	Laurent.	*Theorie.* $C_{20}H_6O_8$.
Kohlenstoff	62,94	63,15
Wasserstoff	2,93	3,17
Sauerstoff	34,13	33,68
	100,00	100,00.

Laurent erwähnt, dass er beim Erhitzen von Naphtalin mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali und Zusetzen von Schwefelsäure oder Salzsäure eine schön rothgefärbte Substanz (*Carminaphte*, $C_{18}H_4O_8$?) erhalten habe, die sich in den Alkalien auflöse und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt werde.

§ 1698a. Es ist schon gesagt worden, dass sich bei der fortgesetzten Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin Phtalsäure bilde (§ 1745). Es ist wahrscheinlich, dass unter gewissen Umständen die Salpetersäure oder ein anderes Oxydationsmittel zuerst Oxynaphtalinsäure (Alizarin?) $C_{20}H_6O_6$ oder das entsprechende Hydrür (Aldehyd) $C_{20}H_6O_4$ bilden wird, da das gechlorte Naphtalinbichlorid mit Salpetersäure Chloroxynaphtylchlorür (§ 1741) und das sechsfach gechlorte Naphtalin mit demselben Agens Perchloroxynaphtylchlorür (§ 1741) bildet.

---

1) Laurent (1852), Ann. de Chim. et de Phys. XLIX. p. 218; LII. p. 275; Revue scientif. XI. p. 361; XII. p. 193; XIII. p. 66, 579; XIV. p. 313; Ann. der Chem. und Pharm. III. p. 9; XIX. p. 38; XLI. p. 98; LXXII. p. 297; LXXVI. p. 298; Journ. für prakt. Chem. VIII. p. 13.

Gechlorte und gebromte Derivate des Naphtalins.

§ 1699. Diese ausserordentlich zahlreichen Derivate[1]) lassen sich in zwei Abtheilungen bringen.

Die Chlorüre und Bromüre des Naphtalins enthalten eine Zahl Wasserstoff-, Chlor- und Bromatome, welche grösser ist als die Summe der in dem Naphtalin enthaltenen Wasserstoffatome; sie werden sämmtlich durch weingeistiges Kali angegriffen und in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und in gechlortes oder gebromtes Naphtalin gespalten.

Die gechlorten und gebromten Naphtaline enthalten eine Zahl Wasserstoff-, Chlor- und Bromatome, welche gleich ist der Summe der in dem Naphtalin enthaltenen Wasserstoffatome; sie werden durch weingeistige Kalilösung nicht angegriffen.

Laurent hat diese Verbindungen untersucht. Sie heissen:

Chlorüre und Bromüre des Naphtalins.

Naphtalinchlorür	$C_{20}H_8, Cl_2$,
Gebromtes Naphtalinchlorür	$C_{20}H_7Br, Cl_2$,
Dreifach gebromtes Naphtalinbromür	$C_{20}H_5Br_3, Br_2$,
Naphtalinbichlorür	$C_{20}H_8, 2\,Cl_2$,
Naphtalinbichlorobromür	$C_{20}H_8, Cl_3Br$,
Gechlortes Naphtalinbichlorür	$C_{20}H_7Cl, 2\,Cl_2$,
Zweifach gechlortes Naphtalinbichlorür	$C_{20}H_6Cl_2, 2\,Cl_2$,
Zweifach gebromtes Naphtalinbichlorür	$C_{20}H_6Br_2, 2\,Cl_2$,
Zweifach gechlortes Naphtalinbibromür	$C_{20}H_6Cl_2, 2\,Br_2$,
Gebrom-gechlortes Naphtalinbibromür	$C_{20}H_6BrCl, 2\,Br_2$,
Zweifach gebromtes Naphtalinbibromür	$C_{20}H_6Br_2, 2\,Br_2$,
Zweifach gebrom-gechlortes Naphtalinbichlorür	$C_{20}H_5Br_2Cl, 2\,Cl_2$,
Dreifach gebromtes Naphtalinbibromür	$C_{20}H_5Br_3, 2\,Br_2$.

Gechlorte und gebromte Naphtaline.

Gechlortes Naphtalin	$C_{20}H_7Cl$,
Gebromtes Naphtalin	$C_{20}H_7Br$,
Zweifach gechlortes Naphtalin	$C_{20}H_6Cl_2$,
Zweifach gebromtes Naphtalin	$C_{20}H_6Br_2$,

1) Laurent, a. a. O.

Dreifach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_5 Cl_3$,
Dreifach gebromtes Naphtalin	$C_{20} H_5 Br_3$,
Gebrom- und zweifach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_5 Cl Br_2$,
Vierfach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_4 Cl_4$,
Gebrom- dreifach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_4 Br Cl_3$,
Zweifach gebrom-, zweifach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_4 Br_2 Cl_2$,
Vierfach gebromtes Naphtalin	$C_{20} H_4 Br_4$,
Zweifach gebrom-, dreifach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_3 Br_2 Cl_3$,
Sechsfach gechlortes Naphtalin	$C_{20} H_2 Cl_6$,
Uebergechlortes Naphtalin	$C_{20} H_8$.

Mehrere dieser Verbindungen zeigen zahlreiche Beispiele von Isomerie. Viele derselben sind auch isomorph, so z. B. das α Naphtalinbichlorür und das (aus Alkohol krystallisirte) gechlorte Naphtalinbichlorür, das dreifach gebromte Naphtalinbibromür und das zweifach gebrom-gechlorte Naphtalinbichlorür.

Mehrere gechlorte Naphtaline zeigen eine ausserordentliche Analogie der Eigenschaften, es giebt deren, die in langen sechsseitigen Säulen von 120° krystallisiren, weich wie Wachs sind, sich nach allen Richtungen drehen lassen, ohne zu zerbrechen, sich leicht parallel zur Axe spalten, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Alkohol lösen etc. Laurent hat in dieser Hinsicht auf eine Menge der interessantesten Beziehungen aufmerksam gemacht [1]).

§ 1700. Naphtalinchlorür, Naphtalinsubchlorür, $C_{20} H_8$, Cl_2. Diese Verbindung ist flüssig und wird stets neben Naphtalinbichlorür erhalten. Es lässt sich nur schwierig rein darstellen. Wird das Hindurchleiten des Chlores nicht lange genug fortgesetzt, so enthält es Naphtalin; im entgegengesetzten Falle verwandelt sich das Chlorür in ein anderes Oel, von welchem es nicht getrennt werden kann. Es ist besser, dass das Naphtalinchlorür etwas Naphtalin enthalte. Nachdem das feste Bichlorür vermittelst Aether getrennt worden ist, setzt man es einer niederen Temperatur aus, damit der noch aufgelöste Rest des Bichlorürs ausgeschieden werde; darauf erhitzt man allmälig in einer Schale, um den Aether und das Naphtalin zu verflüchtigen.

Das Naphtalinchlorür ist ölartig, in allen Verhältnissen in Aether löslich, weniger löslich in Alkohol.

---

1) Siehe Laurent, Revue scientif. XIV. p. 74.

Durch Destillation wird es schwierig in Salzsäure und in Chlornaphtalin zersetzt.

Kalium zerstört es selbst in der Siedehitze nur sehr langsam. Weingeistiges Kali verwandelt es in Chlornaphtalin und Chlorkalium.

Nordhäuser Schwefelsäure löst es in der Wärme auf; es entwickelt sich dabei Salzsäure. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit scheint gechlorte Sulfonaphtalinsäure zu enthalten.

Chlor verwandelt es in zwei isomere Chlornaphtalinchlorüre, von denen das eine flüssig, das andere fest ist. Erhitzt man zu stark, so bildet sich viel α Trichlornaphtalin oder die Producte der Zersetzung dieser Substanz durch Chlor.

Brom führt es in eine in kleinen triklinoëdrischen Prismen krystallisirende Substanz über, welche Chlor und Brom zu enthalten scheinen.

Gebromtes Naphtalinchlorür, Bronaphtase-subchlorür, $C_{20} H_7 Br, Cl_2$. Leitet man Chlor in rohes Bromnaphtalin, so verdickt sich dasselbe und scheidet eine krystallinische Substanz ab. Man übergiesst das Product mit etwas Aether, um es flüssiger zu machen und lässt es 24 Stunden lang ruhig stehen. Man decantirt das Oel und wäscht das Krystallpulver mit Aether und löst es darauf in einer grossen Menge siedendem Aether. Beim freiwilligen Verdunsten setzen sich kleine rhombische Tafeln ab, die mit dem Naphtalinbichlorür grosse Aehnlichkeit haben. Die Krystalle sind von einem schiefen rhombischen Prisma abgeleitet. Gewöhnliche Combination $OP . \infty P$; das Vorherrschen von OP giebt den Krystallen das Ansehn von Tafeln. Neigung von $\infty P : OP = 121^0$ bis 122^0.

Dieser Körper schmilzt gegen 165^0; beim Erkalten krystallisirt er in sehr deutlichen rhombischen Tafeln. Bei der Destillation entwickelt sich Brom und eine Wasserstoffsäure.

Dreifach gebromtes Naphtalinbromür, Bronaphtase-subbromür $C_{20} H_5 Br_3, Br_2$. Diese Verbindung bildet sich zuweilen mit dem zweifach gebromten Naphtalinbibromür. Um beide Körper zu scheiden, kocht man das Gemenge mit Aether; das dreifach gebromte Naphtalinbromür löst sich auf und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in Form eines aus weissen, mikroskopischen Nadeln bestehenden Pulvers aus. Bei der Destillation zersetzt es sich; es

entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, etwas Brom und eine in Aether sehr wenig lösliche, krystallinische Substanz.

§ 1701. Naphtalinbichlorür, $C_{20}H_8$, 2 Cl_2. Es giebt zwei isomere Modificationen desselben.

1) *Die α Modification.* Chlor greift das Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur an. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Naphtalin und schnellem Chlorgasstrom schmilzt das Naphtalin und es entwickelt sich constant eine kleine Menge Salzsäure. Gegen das Ende der Operation wird die Masse dickflüssig und ist nach dem Erkalten erstarrtem Olivenöl ähnlich; zuweilen setzen sich auch körnige, mit einer Oelschicht überzogene Krystalle ab. Das Product ist gewöhnlich ein Gemenge von öligem Naphtalinchlorür, α Naphtalinbichlorür und β Naphtalinbichlorür. Letztere sind nur in kleiner Menge vorhanden. Man übergiesst das Gemenge mit etwas Aether, um es flüssiger zu machen. Nach 24 Stunden decantirt man einen Theil des Oeles und bringt den Rückstand auf ein Filter. Man wäscht ihn wiederholt mit Aether und löst ihn dann in siedendem Aether auf. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten erhält man das α Naphtalinbichlorür blendend weiss und mehr oder weniger krystallisirt.

Da das Product wenig löslich in Aether ist, so kann man es auf folgende ökonomische und ergiebigere Weise reinigen: Man mischt das Product der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin mit etwas Aether und filtrirt und behandelt den Rückstand mit siedendem Steinöl, welches das Naphtalinbichlorür in grosser Menge auflöst und schnell einige Grade unterhalb des Siedepunktes in Krystallen wieder abscheidet, welche das Ansehen von Kalkspathrhomboëdern haben.

Das aus Aether krystallisirte α Naphtalinbichlorür besitzt folgende Eigenschaften: es ist farblos, durchsichtig, geruchlos, in Wasser unlöslich, in Alkohol kaum löslich, etwas löslicher in Aether, ziemlich löslich darin bei 100°, leicht löslich in siedendem Steinöl. Die Krystalle sind kurze, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörige Prismen. Gewöhnliche Combination $OP.\infty P.\pm P.nP\infty$; zuweilen bemerkt man auch die Flächen $\infty P\infty$, $[\infty P\infty]$ und $[nP\infty]$; Neigung der Flächen $\infty P:\infty P = 109^0$; $OP:\infty P = 108^0\ 30'$; $OP:+P = 121^0\ 40'$; $+P:+P = 118^0$; $\infty P:+P = 129^0\ 50'$; $OP:\infty P\infty = 113^0$; $nP\infty:\infty P\infty = 147^0$;

— P : O P = 144° etwa. Werthe der Axen, a) Hauptaxe, b) Orthodiagonale, c) Klinodiagonale = 0,291 : 1,00 : 0,773. Axenwinkel = 113°. (Ungeachtet vorstehender Messungen hegt Laurent einige Zweifel über das wirkliche Krystallsystem des Körpers; in der That würde die Neigung der Flächen bei dem einen, der Untersuchung unterworfenen Krystalle [∞ P ∞] und [n P ∞] das triklinoëdrische System andeuten. Es wurden gemessen [∞ ′, P ∞]; [n′, P ∞] = 139° 30′; [∞ ′, P ∞] : O P = 92°; [∞ P′, ∞]: [n P′, ∞] = 137° 30′; [∞ P′, ∞] : OP = 88°.)

Wenn man in geschmolzenes α Naphtalinchlorür einen kleinen Krystall wirft, so erstarrt die Masse gegen 150° zu vollkommen deutlichen rhombischen Tafeln. Lässt man aber nach vollständigem Schmelzen die Masse ohne Zusatz eines Krystalles erkalten, so krystallisirt sie bald in Rhomben gegen 150°, bald erstarrt sie bei 100—110° zu concentrischen Nadeln.

Es zersetzt sich bei der Destillation; dabei entwickelt sich Salzsäure und eine Oelsubstanz und in der Retorte bleibt nur eine Spur Kohle zurück. Das Destillat ist ein Gemenge der vier zweifach gechlorten Naphtaline *a*, *c*, *f* und *x*. Diese Producte sind stets von einer kleinen Menge unzersetzten Naphtalinbichlorürs begleitet. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung stattfindet, scheint auf das relative Verhältniss der Bichlornaphtaline von Einfluss zu sein.

Weingeistige Kalilösung zersetzt es in der Siedehitze; es bilden sich die beiden Bichlornaphtaline *e* und *a d*, sowie Chlorkalium.

Weingeistige Ammoniaklösung zersetzt es gleichfalls, aber langsam; es scheint sich *c* Bichlornaphtalin zu bilden.

Eine Lösung von Schwefelammonium in Alkohol zersetzt es in der Siedehitze. Es bildet sich eine in Alkohol und Aether unlösliche Verbindung, welche Schwefel, Chlor und Sauerstoff enthält.

Nordhäuser Schwefelsäure entwickelt daraus in der Wärme Salzsäure. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit scheint Sulfo-Bichlornaphtalinsäure zu enthalten.

Siedende Salpetersäure verwandelt es nach und nach in Phtalsäure und in Oxalsäure. Mit den salpetrigen Dämpfen entwickelt sich sogleich eine flüchtige Flüssigkeit $C_2 Cl_2 (NO_4)_2$, welche § 375 (Bd. I. p. 678) beschrieben worden ist.

Chlor verwandelt es in der Wärme in mehrere gechlorte Ver-

bindungen. Brom verwandelt es im Sonnenlichte in Bibrom-Trichlornaphtalin.

Kalium zersetzt es unter Lichtentwickelung.

2) Die *β Modification*. Diese Verbindung ist in dem Gemisch von Oel und Aether, das die Mutterlauge von der Darstellung des α Bichlorürs bildet, enthalten. In einer Kältemischung scheidet sich aus der Mutterlauge ein aus dem α Bichlorür, das in Aether wenig, in Alkohol sehr leicht löslich ist, und dem β Bichlorür, das sich in Alkohol leicht und noch leichter in Aether löst, bestehendes Gemenge aus. Zur Trennung beider Körper löst man das Gemenge in siedendem Alkohol und setzt die Flüssigkeit einem langsamen Erkalten aus. Das α Bichlorür krystallisirt zuerst heraus; man scheidet es durch Decantiren oder Filtriren. Aus der Flüssigkeit scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten zuerst das α Bichlorür, darauf ein Gemenge desselben mit dem β Bichlorür aus. Man behandelt sämmtliche Niederschläge mit etwas Aether, der sogleich das β Bichlorür, und um so langsamer das α Bichlorür auflöst, je grösser die Krystalle sind, d. h. je langsamer die Krystallisation geschah. Man wiederholt diese Krystallisationen, so lange als die krystallinische Substanz mit Aether befeuchtet sich auflöst, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das β Bichlorür ist farb- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol, Aether und Steinöl; es krystallisirt in kleinen undeutlichen Blättchen.

Nach dem Schmelzen kann es wie fast alle gechlorten Naphtalinverbindungen bis zu einer Temperatur von 10° erkalten, ohne zu erstarren. Nach und nach erstarrt es aber in strahligen Kugeln von oft mehr als einem Zoll Durchmesser.

Bei der Destillation zersetzt es sich unter Entwickelung von Salzsäure, Bildung eines Oeles und zweifach gechlortem Naphtalin *c* (Chlornaphtylchlorür).

Brom verwandelt es in Naphtalinbichlorobromür.

Eine weingeistige Schwefelammoniumlösung zersetzt es sofort. Giesst man diese Flüssigkeit in eine siedende weingeistige Lösung von β Naphtalinbichlorür, so wird die Flüssigkeit braun, trübt sich nach einigen Sekunden und setzt einen reichlichen, blassgelben, schwefelblumenähnlichen Niederschlag ab, der Chlor, Schwefel und Sauerstoff enthält.

Naphtalinbichlorobromür, $C_{20}H_8$, Cl_8 Br. Um diese Verbindung darzustellen, wird β Naphtalinchlorür in einem verschliessbaren Glase mit Brom versetzt, welches man 48 Stunden lang einwirken lässt. Das neue Product wird durch Waschen mit lauwarmem Alkohol und Lösen des Rückstandes in siedendem Alkohol gereinigt. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten erhält man monoklinoëdrische Prismen OP. ∞P mit ∞P∞ und [∞P∞]; Neigung von OP : ∞P = 103° 30′ ungefähr, von ∞P : ∞P = 103° ungefähr.

Diese Verbindung ist farblos, leichter löslich in Aether als das α Naphtalinbichlorür, aber weniger leicht löslich als das β Bichlorür.

Es wird sowohl durch weingeistige Kalilösung als auch bei der Destillation zersetzt.

Gechlortes Naphtalinbichlorür, Chlornaphtalin, C_{20} H_7 Cl, 2 Cl_2. Es giebt zwei isomere Modificationen dieser Verbindung.

1) *Feste Modification.* Sie zeichnet sich vor allen gechlorten Naphtalinverbindungen durch Schönheit und Grösse der Krystalle aus. Man erhält sie beim Behandeln von geschmolzenem α Bichlornaphtalin mit Chlor; die Operation ist aber schwierig zu leiten, denn, wenn man nicht stark genug erhitzt, findet keine Einwirkung statt; im entgegengesetzten Falle zersetzt sich das Bichlorür. Ein weit vortheilhafteres Verfahren besteht darin, rohes Naphtalinchlorür mit Chlor zu behandeln. Nach dem Behandeln des Naphtalins mit Chlor und der Trennung des festen α Bichlorürs mittelst Aether, erhitzt man das ölartige Chlorür, um den Aether zu verjagen und leitet sodann zwei bis drei Tage lang einen Strom Chlorgas hindurch. Wird die Flüssigkeit zu dick, so erhitzt man sie etwas. Darauf setzt man einige Tropfen Aether hinzu, um sie flüssiger zu machen und lässt sie an einem kalten Orte ruhig stehen. Es bildet sich ein krystallinischer, dem α Naphtalinbichlorür vollkommen ähnlicher Niederschlag. Das Oel wird decantirt und der Absatz auf ein Filter gebracht und mit etwas Aether gewaschen, um einen Theil des Oeles zu entfernen. Darauf löst man ihn in siedendem Aether und bringt die Lösung in ein Glas mit weiter Oeffnung, die man mit Papier zudeckt. Nach einigen Tagen ist der Boden des Glases mit Krystallen bedeckt, die zuweilen ein Gemenge sind von α Naphtalinbichlorür und Chlor-

naphtalinbichlorür. Da die Krystalle dieser letzteren Verbindung sehr gross und leicht zu erkennen sind, so kann man dieselben leicht auslesen. Die ausgesuchten Krystalle werden ein- bis zweimal umkrystallisirt.

Das Chlornaphtalinbichlorür ist farblos, durchscheinend, geruchlos und in Wasser unlöslich; es ist wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether (leichter löslich als das α Naphtalinbichlorür).

Die aus Aether ausgeschiedenen Chlornaphtalinbichlorürkrystalle sind Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören $\infty P . \breve{P} \infty . \infty \breve{P} \infty$. Werth der Axen $a : b c = 0,3448 : 1,000 : 0,709$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 109^0\ 45'$; $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 115^0\ 55'$; $\infty P : \breve{P} \infty = 111^0\ 25'$. Zuweilen sind die Winkel zwischen ∞P und $\breve{P} \infty$ durch Flächen einer neuen Pyramide $n P$ modificirt und anstatt eines einzigen horizontalen Prismas bemerkt man Flächen mehrerer spitzeren oder stumpferen horizontalen Prismen $n \breve{P} \infty$ und $\frac{n}{m} \breve{P} \infty$.

Der nämliche Körper aus Alkohol krystallisirt, besitzt eine von der vorigen verschiedene Form. Seine Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an. Beobachtete Combination $O P : \infty P . - P$. Neigung der Flächen $- P : - P = 110^0$ ungefähr; $OP : \infty P = 118^0$ bis 119^0; $- P : \infty P = 127^0$ bis 128^0.

Das Chlornaphtalinbichlorür schmilzt bei 105^0. Wenn man es nach dem Schmelzen abkühlt, so kann die Temperatur bis 54^0 erniedrigt werden, ohne dass die Masse erstarrt. Darauf krystallisirt es langsam in aus concentrischen Ringen bestehenden Warzen; die letzten Antheile können bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt werden und bleiben dennoch flüssig oder vielmehr zähe. Wenn man aber, nachdem die Temperatur bis auf 105 bis 110^0 gesteigert worden ist, ein kleines Stückchen Krystall in die Masse mischt, oder die Masse schmilzt und nur einen kleinen Theil ungeschmolzen lässt, so krystallisirt es schnell bei 105^0 und bildet schöne schiefe rhombische Tafeln. Geht das Erstarren zwischen 54 und 105^0 vor sich, so hat man ein Gemenge von zwei Formen; es setzen sich Warzen und

rhombische Tafeln ab, die aber weit spitziger als die vorhergehenden sind.

Bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung vollständig. Es entwickelt sich Salzsäure und man erhält die Trichlornaphtaline *a* und *d*. In der Retorte bleibt keine Kohle zurück.

Weingeistiges und siedendes Kali verwandelt sie in die Trichlornaphtaline *a*, *c* und *g* und in Chlorkalium.

Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Chloroxynaphtalinsäure, Phtalsäure und Oxalsäure, und in einen anderen krystallinischen Körper, das Chloroxynaphtylchlorür.

2) Die *flüssige Modification*. Aus dieser Verbindung besteht das Oel, welches die feste Modification begleitet.

Durch die Destillation wird es fast vollständig in das Trichlornaphtalin a verwandelt, das mit einer kleinen Menge einer Oelsubstanz gemengt ist.

Zweifach gechlortes Naphtalinbichlorür, Bichlornaphtalin, $C_{20}H_6Cl_2$, 2 Cl. Es gibt drei isomere Modificationen.

1. *Krystallisirte Modification*. Man erhält diese Verbindung beim Behandeln des geschmolzenen zweifach gechlorten Naphtalin c mit Chlor; die Verbindung geht ohne Entwickelung von Salzsäure vor sich. Man kann sie ferner darstellen, indem man Chlor in das rohe Gemenge der bei der Destillation des Naphtalinbichlorür erhaltenen zweifach gechlorten Naphtaline leitet. Um sie in dem ersteren Falle zu reinigen, wäscht man das feste Rohproduct mit etwas Aether und löst darauf den Rückstand in siedendem Aether. In dem zweiten Falle mischt man das dickflüssige und durchsichtige Product mit etwas Aether, um es flüssiger zu machen; nach einigen Minuten setzt sich daraus ein weisses Pulver von zweifach gechlortem Naphtalinbichlorür ab.

Beim Erkalten oder besser beim langsamen und freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man kleine vollkommen deutliche und glänzende, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörende Prismen. Beobachtete Combination ∞P. $\infty P\infty$ [$P\infty$]. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 90^0$ bis 91^0 [$P\infty$] : [$P : \infty$] = 122 bis 123^0; [$P\infty$] : $\infty P = 128$ bis 129^0. Werthe der Axen a : b : c = 0,61 : 1,00 : 1,12. Axenwinkel a und c = 115 bis 117^0.

Dieser Körper ist farb- und geruchlos, wenig löslich in Aether, noch weniger löslich in Alkohol. Er schmilzt bei 141^0. Nachdem

er vollständig geschmolzen ist, erstarrt er zu Nadeln. War er nun zum Theil geschmolzen, so erstarrt er zu Prismen. In dem letzteren Falle scheint er bei höherer Temperatur zu krystallisiren, als nach dem vollständigen Schmelzen.

Bei der Destillation wird er zersetzt. Er entwickelt Salzsäure und es bildet sich *b* Quadrichlornaphtalin gemengt mit einer sehr kleinen Menge von *a* Quadrichlornaphtalin.

Durch eine weingeistige und siedende Kalilösung wird er zersetzt; es bildet sich Chlorkalium und *k* Quadrichlornaphtalin.

Kalium zerstört ihn bei gelindem Erwärmen unter Lichtentwickelung und Abscheidung von Kohle.

2) *Flüssige Modification a.* Man erhält sie beim Behandeln von *a* Bichlornaphtalin mit Chlor.

Sie erscheint als ein Oel, welches bei der Destillation und beim Behandeln mit weingeistigem Kali *a* Quadrichlornaphtalin giebt.

3) *Flüssige Modification x.* Sie bildet sich beim Behandeln von *x* Bichlornaphtalin mit Chlor.

Bei der Destillation giebt sie Quadrichlornaphtalin *e*. Weingeistige Kalilösung bewirkt dieselbe Umwandelung.

Zweifach gebromtes Naphtalinbichlorür oder Bibromnaphtalin, $C_{20}H_6Br_2$, $2\,Cl_2$. Man erhält es durch Leiten von Chlor über geschmolzenes zweifach gebromtes Naphtalin; es bildet sich ein sehr dickes Oel, welches vermittelst etwas Aether flüssiger gemacht, sich in ein krystallinisches Pulver von zweifach gebromtem Naphtalinbichlorür verwandelt, so wie in ein anderes Oel, welches durch überschüssiges Chlor in zweifach gebrom-gechlortes Naphtalinbichlorür und in zweifach gebrom-, dreifach gechlortes Naphtalinbichlorür übergeführt wird.

Das zweifach gebromte Naphtalinbichlorür krystallisirt in langen monoklinoëdrischen Prismen, $\infty P . - P$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 90$ bis 91^0; $- P : - P = 122$ bis 123^0; $\infty P : - P - 129^0$. Die Axen zeigen dieselben Verhältnisse wie die des zweifach gechlorten Naphtalinchlorürs.

Diese Verbindung ist farblos, sehr wenig löslich in Alkohol und in Aether.

Sie schmilzt gegen 155^0 und krystallisirt beim Erstarren in Prismen.

Bei der Destillation zersetzt sie sich. Es entwickelt sich Brom, eine Wasserstoffsäure und es bildet sich ein Gemenge von β Brom-Trichlornaphtalin und α Quadrichlornaphtalin. Weingeistige siedende Kalilösung verwandelt es in ein in Nadeln krystallisirendes, in Aether ziemlich lösliches Product.

Zweifach gechlortes Naphtalinbibromür, $C_{20} H_6 Cl_2$, 2 Br. Uebergiesst man Brom mit zweifach gechlortem Naphtalin *c*, so bilden sich oft mehrere Producte, die nur schwierig von einander getrennt werden können. Mit überschüssigem Brom erhält man wenigstens fünf verschiedene Verbindungen.

Das zweifach gechlorte Naphtalinbibromür wird mittelst Brom und überschüssigen zweifach gechlorten Naphtalins dargestellt. Letzteres löst sich anfänglich auf und scheidet nach einigen Stunden ein krystallinisches Pulver oder eine Krystallrinde ab. Es entwickelt sich keine Bromwasserstoffsäure. Um das Product zu reinigen, wäscht man es mit Aether.

Um sich zu versichern, ob es rein ist, löst man etwas davon in Aether auf. Es muss Krystalle geben, die dem Anschein nach triklinoëdrische Prismen sind, die aber in der That dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. Die Krystalle sind sehr unregelmässig und zeigen selten symmetrische Modificationen. Beobachtete Combination $\infty P . OP . [P \infty]$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 101^0 30'$; $\infty P : OP = 94^0$ ungefähr; $[P \infty] : P = 133^0$; do. von der hinteren Seite $= 125^0$; $[P \infty] : OP = 121$ bis 122^0.

Dieser Körper ist farblos, in Aether sehr wenig löslich; er schmilzt über 100^0 und färbt sich nach und nach roth; zugleich entwickelt sich Brom. Erhitzt man, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, so entsteht wieder zweifach gechlortes Naphtalin *c*.

Von weingeistiger siedender Kalilösung wird es nur schwierig angegriffen.

Gebrom-gechlortes Naphtalinbibromür, $C_{20} H_6 Br Cl$, 2 Br_2. Man erhält es beim Behandeln von gechlortem Naphtalin mit Brom.

Die Reaction ist von lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure begleitet. Hat man Brom im Ueberschusse angewendet, so bilden sich beim ruhigen Stehen Krystalle von gebrom-gechlortem Naphtalinbibromür. Man reinigt sie durch Auflösen in einer grossen

Menge siedenden Aethers. Beim Erkalten setzen sich stark glänzende, sehr kleine Prismen ab.

Die Krystalle gehören dem triklinoëdrischen Systeme an. Beobachtete Combination $OP.\infty', P.\infty P', .'P.P'., P$. Neigung der Flächen $OP:\infty', P = 102^0\,30'$; $OP:\infty P' = 85^0$; $\infty', P:\infty P', = 95^0$; $OP:'P = 135^0$; $\infty', P:P' = 136^0$.

Vor dem Schmelzen wird es roth und entwickelt bei 100° Brom. Es schmilzt gegen 110°; bei dieser Temperatur entwickelt es viel Brom und Bromwasserstoffsäure. Es bleibt eine Oelsubstanz zurück, welche ebenso wie das dreifach gechlorte Naphtalin in Vierecken krystallisirt, welche durch zwei mit Nadeln versehene Diagonalen durchkreuzt sind.

Zweifach gebromtes Naphtalinbibromür, $C_{20}H_6Br_2, 2Br_2$. Man stellt diese Verbindung dar, indem man Brom auf Naphtalin oder auf zweifach gebromtes Naphtalin giesst. Gewöhnlich setzt sich nach einigen Stunden ein weisses Krystallpulver ab, das man durch Waschen mit Aether reinigt.

Diese Verbindung ist sehr wenig löslich in siedendem Aether. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in mikroskopischen rhombischen Tafeln ab.

Bei der Destillation zersetzt sie sich. Sie entwickelt Bromwasserstoffsäure, sowie eine kleine Menge von Brom, während in dem Retortenhalse sich vierfach gebromtes Naphtalin absetzt.

Durch weingeistige siedende Kalilösung wird sie sehr schwierig zersetzt. Es bildet sich Bromkalium.

Zweifach gebrom-gechlortes Naphtalinbichlorür, $C_{20}H_5Br_2Cl, 2Cl_2$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf zweifach gebromtes Naphtalinbichlorür. Es krystallisirt in triklinoëdrischen Prismen, welche Krystallen der monoklinoedrischen Prismen sehr ähnlich sind. Beobachtete Combination $OP.', P', .\infty', P.\infty'P'$, Neigung der Flächen $\infty', P:\infty P', = 110^0$; $OP:P = 132^0$; $OP:'P = 119^0$; $\infty', P:OP = 101$ und 102^0; $'P:P' = 77^0$ ungefähr; $,P:P, = 93^0$; $P,:P' = 106^0$; $'P:,P:,P = 109^0$; $\infty,'P:'P = 148^0$.

Der nämliche Körper[1]) ist auch in rhombischen Prismen

---

1) Laurent hat diese Verbindung zuerst unter dem Namen *Bronaphtese-Perchlorür* beschrieben. Vergl. Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 8; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850 p. 500.

erhalten worden. Beobachtete Combination $\infty \bar{P} \infty . n \bar{P} \infty$ oder $\bar{P} \infty . \infty P . \infty \breve{P}n$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 109^0$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 131^0$; $\infty \breve{P}n : \infty \breve{P}n = 142^0$.

Er ist sehr wenig löslich in Aether und schmilzt gegen 150°. Beim Erkalten krystallisirt er in rhombischen Tafeln. Erhitzt man ihn etwas bis über seinen Schmelzpunkt, so bleibt er nach dem Erkalten weich, durchsichtig und erstarrt nur zum Theil zu einer undurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse. Erhitzt man sodann sehr gelinde, so krystallisirt die Masse in rhombischen Tafeln.

Bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung; es entwickelt sich Brom, ein Hydracid und man erhält ausserdem drei Substanzen.

Eine weingeistige siedende Kalilösung verwandelt den Körper in dreifach gechlortes und zweifach gebromtes Naphtalin α.

Dreifach gebromtes Naphtalinbromür, $C_{20} H_5 Br_3$, $2 Br_2$. Es bildet sich beim Erhitzen von zweifach gebromtem Naphtalin mit Brom. Es krystallisirt in triklinoëdrischen Prismen $OP.'$, $P',. \infty ,' P . \infty P'$. Neigung der Flächen $\infty ,' P : \infty P', = 110^0$; $OP : P, = 132^0$; $OP : ,P = 130^0\ 30'$; $OP : 'P = 120^0$; $,P : 'P = 140^0$; $\infty ,' P : OP = 105^0$; $'P : P' = 77^0\ 30'$; $,P : P, = 93^0\ 30'$; $P, : P' = 105^0\ 30'$; $'P : ,P = 109^0$; $\infty ,' P : 'P = 147$ bis 148^0. Aus diesen Messungen folgt, dass die Form dieser Körper kaum von dem monoklinoëdrischen Prisma abweicht.

Diese Verbindung ist sehr wenig löslich in Aether. Bei der Destillation zersetzt sie sich unter Entwickelung von Brom und Bildung eines anderen, nicht untersuchten Productes.

§ 1702. Gechlortes Naphtalin, Chlornaphtalin, $C_{20} H_7 Cl$. Man erhält diese Verbindung durch Kochen von Chlornaphtalin mit weingeistiger Kalilösung; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, das man behufs der Reinigung destillirt. Sie bildet sich auch in kleiner Menge bei der Destillation von Naphtalinchlorür. Das Chlornaphtalin ist ölartig, farblos, in allen Verhältnissen in Aether löslich; es destillirt unverändert über und wird von Kali nicht angegriffen.

Brom zersetzt es unter Aufbrausen in Bromwassersäure und in gebrom-gechlortes Naphtalinbibromür.

Chlor verwandelt es in ein eigenthümliches Oel, welches durch

siedende Kalilösung in dreifach gechlortes Naphtalin *a* übergeführt wird. Lässt man Chlor in der Wärme einwirken, so erhält man sogleich dreifach oder vierfach gechlortes Naphtalin.

Gebromtes Naphtalin, Bromnaphtalin, $C_{20}H_7Br$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Naphtalin; bei Anwendung von überschüssigem Brom bildet sich zweifach gebromtes Naphtalin.

Diese Verbindung ist ein farbloses, unzersetzt flüchtiges Oel, das durch weingeistige Kalilösung nicht angegriffen wird; Chlor verbindet sich mit ihr unter Bildung von Bromnaphtalinchlorür, so wie einem gebromten und gechlorten Oele; Brom verwandelt es in zweifach gebromtes Naphtalin und in andere bromhaltige Producte.

§ 1703. Zweifach gechlortes Naphtalin, Bichlornaphtalin, $C_{20}H_6Cl_2$. Es giebt mindestens sieben isomere Verbindungen dieses Namens. Vier davon *a*, *c*, *f*, *x* erhält man durch Destillation von *α* Naphtalinbichlorür, zwei *a*, *d* und *e* durch Behandeln dieses Bichlorürs mit Kali, und ein anderes *y* beim Behandeln von Binitronaphtalin mit Chlor.

Hauptkennzeichen der Bichlornaphtaline:

	a.	*c.*	*ad.*	*e.*	*f.*	*x.*	*y.*
Form.	Flüssig.	Nadeln 112° 30′.	Nadeln 122°.	Nadeln 94°.	Tafeln 103°.	Flüssig.	Sublimirte Schuppen.
Schmelzpunkt.	0.	50°	28 bis 30°.	31°.	101°.	0	95°.
Chlor.	Flüssiges Bichlornaphtalinchlorür verwandelt sich durch Kali in vierfach gechlortes Chlornaphtalin *a*.	Festes Bichlorürnaphtalinchlorür.	Bichlornaphtalin *ac*.		Schuppen.	Flüssiges Bichlornaphtalinbichlorür verwandelt sich durch Kali in vierfach gechlortes Chlornaphtalin *c*.	
Brom.		Bichloronaphtalinbibromür.	Bichlorbromonaphtalin *a*.		Bichlorbibromonaphtalin *b*	Bildet eine Flüssigkeit.	

1°. *Modification a.* Man erhält sie bei der Destillation von α Naphtalinchlorür.

Sie erscheint als ein Oel, das durch Kali und Destillation nicht zersetzt wird.

Sie unterscheidet sich von der gleichfalls isomeren Verbindung *x* dadurch, dass das Oel, welches sie bei der Einwirkung von Chlor bildet, sich durch Kali oder Destillation in Quadrichlornaphtalin *a* verwandelt.

2°. *Modification c.* Man erhält sie durch Destillation von Naphtalinbichlorür α; während der Operation entwickeln sich salzsaure Dämpfe. Das in der Vorlage aufgefangene Product ist ölartig, beginnt aber nach einigen Minuten oder Stunden zu krystallisiren. Gewöhnlich bilden sich zuerst sehr deutliche rhombische Tafeln von zweifach gechlortem Naphtalin *f*. Um sie abzuscheiden, giesst man das Oel in ein anderes Gefäss, von da decantirt man nochmals, wenn sich abermals rhombische Tafeln absetzen. Auf diese folgen Nadeln von zweifach gechlortem Naphtalin *c*: diese Nadeln sind mit einer sehr veränderlichen Menge der öligen Modification *x* gemengt. Ist letztere in grösserer Menge vorhanden, so entfernt man sie mit Hülfe einer Pipette. Ausserdem presst man diese Nadeln zuerst zwischen Fliesspapier aus und löst sie dann in Alkohol oder Aether, und zwar vortheilhafter in letzterem, wenn die Nadeln mit rhombischen Tafeln gemengt sind. Die mit einigen Tropfen Alkohol versetzte aetherische Lösung überlässt man in einem flachen Kolben der freiwilligen Verdunstung. Sobald aller Aether, nicht aber die kleine Menge Alkohol verdunstet ist, bringt man die Krystalle auf ein Blatt Papier und trennt die vielleicht vorhandenen rhombischen Tafeln mit Hülfe einer Pincette.

Das zweifach gechlorte Naphtalin *c* ist farblos, sehr leicht löslich in Aether, etwas weniger leicht löslich in Alkohol. Aus letzterer Flüssigkeit krystallisirt es in schönen Nadeln, die in Spitzen endigen. Diese Krystalle haften gewöhnlich zu zwei in der Richtung ihrer Länge aneinander, so dass sie eine Rinne bilden.

Die aus Aether ausgeschiedenen Krystalle sind obgleich ziemlich gross, doch sehr unregelmässig.

Das zweifach gechlorte Naphtalin *c* schmilzt bei 50°; beim Erkalten erstarrt es schnell zu einer flüssigen Masse. Es destillirt unverändert über.

Weingeistige Kalilösung greift es nicht an. Kalium zersetzt es unter Feuererscheinung bei 40—50°.

Chlor bildet ein Bichlorür. Unter Mitwirkung der Wärme entstehen mehrere Verbindungen, unter denen man das Quadrichlornaphtalin *b* und *c* bemerkt. Brom bildet bei gewöhnlicher Temperatur zweifach gechlortes Naphtalinbibromür.

Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme unter Bildung von zweifach gechlorter Sulfo-Naphtalinsäure auf.

3°. *Modification a d.* Man erhält es durch Sieden von Naphtalinbichlorür mit weingeistiger Kalilösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine Substanz aus, welche lange Zeit flüssig bleibt, bevor sie erstarrt. Man löst sie in Aether, zu welchem man etwas Alkohol gesetzt hat, und überlässt diese Lösung sich selbst; ist sie hinreichend verdünnt, so setzt sie hübsche Nadeln von zweifach gechlortem Naphtalin *a d* ab. Die weingeistige Mutterlauge wird bei Seite gesetzt.

Diese Verbindung ist farb- und geruchlos, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt in ziemlich langen rhombischen Nadeln, schmilzt gegen 28 bis 30°, kann aber bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt werden, ehe sie erstarrt. Kalium zersetzt sie bei 40—50° unter Feuererscheinung. Sie lässt sich unverändert destilliren. Kali ist ohne Einwirkung.

Chlor verwandelt sie in Trichlornaphtalin *a c*.

Brom entbindet daraus Bromwasserstoffsäure und bildet zweifach gechlor-gebromtes Naphtalin *a*.

Nordhäuser Schwefelsäure verhält sich gegen diese Verbindung eben so wie gegen das isomere *c*.

4°. *Modification e.* Man erhält diese Verbindung ebenso wie die vorhergehende beim Behandeln von *a* Naphtalinbichlorür mit Kali. Es bleibt in der weingeistigen Mutterlauge, aus welcher die Modification *a d* sich abgeschieden hat; sie krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit in sehr deutlichen und glänzenden Nadeln, die grösser sind als *a d*.

Die Krystalle sind sechsseitige Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 31° schmelzen und unverändert destillirt werden können.

Kali ist ohne Einwirkung.

Brom entwickelt daraus Bromwasserstoffsäure.

Schwefelsäure verhält sich gegen sie fast auf dieselbe Art wie gegen die übrigen isomeren Verbindungen.

5°. *Modification f.* Sie bildet rhombische Tafeln, die sich gewöhnlich bei der Modification *c* absetzen. Man decantirt das über den Krystallen befindliche Oel, löst sie in Aether und stellt die Flüssigkeit in einem Kolben mit flachem Boden zur sehr langsamen Verdunstung hin. Nach zwei bis drei Tagen bilden sich schöne rhombische Tafeln, die mit einigen Nadelgruppen von zweifach gechlortem Naphtalin gemengt sind. Man entfernt letztere möglichst und wäscht die Tafeln mit etwas Aether, welcher schneller die Nadeln als die Tafeln auflöst. Man krystallisirt letztere ein- bis zweimal aus Aether um.

Das zweifach gechlorte Naphtalin *f* ist farb- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether: es krystallisirt in rhombischen Tafeln, deren Winkel 77 und 103° betragen. Es schmilzt gegen 101° und krystallisirt beim Erkalten zu einer schuppigen Masse. Es destillirt unverändert über.

Weingeistige Kalilösung zersetzt es nicht.

Chlor verwandelt es in ein Substitutionsproduct.

Brom verwandelt es in zweifach gebrom-, zweifach gechlortes Naphtalin *b*. Nordhäuser Schwefelsäure löst es in der Wärme auf; die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt.

6°. *Modification x.* Destillirt man Naphtalinchlorür *α*, so entweicht ausser den festen Modificationen *c* und *f* auch noch eine Oelsubstanz in grösserer oder geringerer Menge. Zuweilen erstarrt das Destillat nicht beim Erkalten, oder wird nur wenig fest.

Das Bichlornaphtalin *x* destillirt unverändert über; durch weingeistiges Kali wird es ebenfalls nicht zersetzt.

Chlor verbindet sich mit demselben zu zweifach gechlortem Naphtalinbichlorür, welches sich durch Kali oder bei der Destillation in vierfach gechlortes Naphtalin *e* zersetzt.

7°. *Modification y.* Leitet man durch im Schmelzen erhaltenes Binitronaphtalin einen Strom Chlorgas, so erhält man, wenn die Temperatur nicht zu sehr gesteigert wird, dreifach gechlortes Naphtalin *a*; wenn man aber nicht bis über den Schmelzpunkt erhitzt und nicht alles Binitronaphtalin zersetzt, so entwickeln sich Dämpfe von Untersalpetersäure und man erhält als Product ein Gemenge von Bi-

nitronaphtalin, Bichlornaphtalin γ und flüssigem Bichlornaphtalinchlorür.

Man löst letzteren Körper mit etwas Aether; auf den Rückstand giesst man eine grössere Menge Aether, welcher das zweifach gechlorte Naphtalin γ auflöst und das Binitronaphtalin zurücklässt. Man reinigt es durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren, sublimirt oder destillirt es.

Nach dem Sublimiren erscheint es in weissen, nicht bestimmbaren Nadeln. Unter allen Modificationen des zweifach gechlorten Naphtalin ist es diejenige, die sich in Alkohol und Aether am schwersten löst. Es schmilzt bei 95° und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Um schöne sublimirte Schuppen zu erhalten, bringt man es in einem Schälchen auf ein bis auf 100° erwärmtes Sandbad und bedeckt das Ganze mit einer niederen Glasglocke.

Zweifach gebromtes Naphtalin, Bibromonaphtalin, $C_{20}H_6Br_2$. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man Naphtalin mit überschüssigem Brom übergiesst; es bildet sich zuerst flüssiges gebromtes Naphtalin; aber bei Anwendung einer grösseren Menge Brom wird das Product fest und enthält sodann zweifach gebromtes Naphtalin. Man reinigt diesen Körper durch Auflösen und Krystallisiren aus Alkohol.

Das Bibromonaphtalin bildet lange Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol und in Aether lösen, bei 59° schmelzen und beim Erkalten zu einer fasrigen Masse erstarren. Es ist unzersetzt flüchtig und wird von Kali nicht angegriffen.

Brom verbindet sich mit ihm und giebt zur Bildung mehrerer Verbindungen Veranlassung.

Chlor verhält sich dem Brom ähnlich. Beim Kochen mit Schwefel zersetzt es sich.

§ 1704. *Dreifach gechlortes Naphtalin*, Trichlornaphtalin, $C_{20}H_5Cl_3$. Man kennt sieben isomere Modificationen dieser Verbindung. Man erhält sie auf dieselbe Weise wie die zweifach gechlorten Naphtaline; sie entstehen besonders, wenn man die beiden Modificationen des gechlorten Naphtalinbichlorürs mit Kali behandelt oder der Destillation unterwirft.

Haupteigenschaften der dreifach gechlorten Naphtaline:

	a.	*ac.*	*c.*	*g.*	*d.*	*ad.*	*ae.*
Form.	6seitige Prismen von 120°.	6seitige Prismen. Rhombus von 113°.	Lange Nadeln, Rhombus von 113°.	In Nadeln endigende Prismen, Rhombus von 130°.	Wie *g.* Rhombus von 124°.	Seideglänzende Nadeln. Rhombus von 122°.	Nadeln, deren Durchschnitt ein Hexagon, von einem Rhombus von 122° derivirend.
Härte etc.	Weich.	Weich.	Elastisch, brüchig.	Nicht elastisch, spröde.	Wie *g.*		Weich.
Schmelzpunkt.	75°.	66°.	78 — 80°.	69 — 70°.	88 — 90°.	160°.	99°.
Zustand nach dem Schmelzen.	Weiche Rechtecke.	Weiche Rechtecke.	Durchsichtige Rosetten, welche mit der Zeit undurchsichtig werden.	Durchsichtige Rosetten, welche bei der Bereitung mit einem fremden Körper plötzlich undurchsichtig werden.	Moirirte durchscheinende Nadeln, welche mit der Zeit undurchsichtig werden.	Durchsichtige Rosetten, welche mit der Zeit undurchsichtig werden.	Anfänglich weiche, sodann harte Rechtecke.
Aether.	Aeusserst löslich.	Leicht löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Wenig löslich.	Weniger löslich als a.
Alkohol.	Schwierig löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Wenig löslich.	Löslicher als a.

1) *Modification a.* Diese Verbindung entsteht unter mehreren Umständen. Sie bildet sich bei der Zersetzung der Producte der Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin oder Binitronaphtalin durch Wärme oder durch Kali. In grösserer Menge erhält man sie, wenn man ölartiges Chlornaphtalinbichlorür mit weingeistiger Kalilösung kocht.

Das Trichlornaphtalin *a* ist farblos, geruchlos; im Stehen löst sich mehr als das gleiche Gewicht auf, während es in Alkohol nur schwierig beim Sieden sich auflöst; der Alkohol fällt es daher auch aus der ätherischen Lösung.

Aus Aether krystallisirt die Verbindung in 6seitigen Säulen mit Winkeln von 120°; aus Alkohol scheidet sie sich in federbartähnlichen Krystallen ab. Sie ist weich wie Wachs; die Krystalle lassen sich nach allen Richtungen drehen, ohne zu zerbrechen; durch Druck gehen sie in eine durchscheinende Masse über; sie sind spaltbar parallel zur Axe.

Sie schmilzt bei 75° und krystallisirt beim Erkalten in Rechtecken. Bei höherer Temperatur destillirt sie unverändert über.

Kalium zersetzt es unter Lichtentwickelung. Kali und Salpetersäure sind ohne Einwirkung. Nordhäuser Schwefelsäure löst es in der Wärme auf. Durch Wasser wird aus dieser Lösung nichts gefällt, so lange sie warm ist; aber beim Erkalten nimmt sie ein gallertartiges Ansehen an und enthält ein krystallinisches Product.

2) *Modification ac.* Man stellt sie dar, indem man einen Strom Chlorgas in geschmolzenes zweifach gechlortes Naphtalin *a d* leitet. Es entwickelt sich Salzsäure und man erhält eine weisse Substanz, die man durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether reinigt.

Das Trichlornaphtalin *a c* ist weiss, sehr löslich in Aether, leichter löslich in Alkohol als die Modification *a*. Es krystallisirt in schönen sechsseitigen Nadeln, ist weich wie Wachs und lässt sich nach allen Richtungen hin drehen. Es schmilzt bei 66° und krystallisirt beim Erkalten wie die Modification *a*. Es lässt sich unverändert destilliren.

Kali ist ohne Einwirkung. Rauchende Schwefelsäure verhält sich gegen diese Verbindung, wie gegen die vorhergehende.

3) *Modification c.* Man stellt es dar durch Kochen von weingeistiger Kalilösung mit krystallisirtem Chlornaphtalinbichlorür. Das Product ist mit der Modification *g* gemengt; nachdem letztere durch Aussuchen entfernt, krystallisirt man das Product ein- oder zweimal aus einem Gemenge von Alkohol und Aether um.

Es bildet lange, spröde, elastische Nadeln, schmilzt gegen 78 bis 80° und zeigt beim Erkalten dieselbe Erscheinung wie die Modification *g*.

4) *Modification g.* Kocht man eine weingeistige Lösung von Kali mit gepulvertem krystallisirtem Chlornaphtalinbichlorür, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der aus den Trichlornaphtalinen *a*, *g* und *c* besteht.

Man entfernt zuerst *a* vermittelst einer kleinen Menge Aether (man könnte zuerst auch Alkohol anwenden, welcher *c* und *g* eher als *a* auflöst), und löst sodann *g* und *c* in Aether, zu welchem man einige Tropfen Alkohol gesetzt hat.

Die ätherische Lösung, welche *c* und *g* enthält, wird in ein Glas mit weiter Oeffnung gebracht und mit einem Blatt Papier bedeckt. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sich *g*, das in grösserer Menge vorhanden ist, eher ab als *c*. Man giesst die Lösung ab und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung; darauf decantirt man abermals, so lange als sich noch homogene Krystalle bilden. *g* und *c* krystallisiren endlich gemeinschaftlich: die erste Verbindung in Gruppen sehr glänzender Prismen, die zweite in feinen, gleichförmigen Nadeln, welche die Lösung nach allen Richtungen durchkreuzen. Man trennt sie durch Aussuchen und krystallisirt die ausgesuchten Theile wiederholt um.

Das Trichlornaphtalin *g* ist farblos, durchsichtig und glänzend; es ist leicht löslich in Aether, etwas weniger löslich in Alkohol.

Es krystallisirt in Prismen, deren Durchschnitt ein Rhombus von 50 und 130° ist; die Krystalle sind spröde, nicht elastisch und lassen sich leicht pulvern.

Es schmilzt bei 69 bis 70°. Beim Erkalten zeigt es ein sehr eigenthümliches Verhalten. Schmilzt man 1 Decigramm davon auf einer Glasplatte, so erstarrt es beim Erkalten zu einer etwas durchscheinenden Masse, welche, unter der Lupe betrachtet, aus kleinen strahligen Rosetten besteht; nach ungefähr einer Minute wird die Masse plötzlich undurchsichtig. Berührt man sie sogleich nach dem Erstarren mit einem harten Körper, so bemerkt man, dass sie weich ist wie die Modification *a*; so wie sie aber undurchsichtig geworden ist, findet man, dass sie hart und leicht zu pulvern ist. Berührt man sie eine halbe Stunde lang mit dem Bart einer Feder, so wird sie plötzlich undurchsichtig.

Durch Kali und bei der Destillation wird sie nicht zersetzt. Rauchende Schwefelsäure löst sie in der Wärme auf; auf Zusatz einer

kleinen Menge Wasser bildet sich ein Niederschlag, der sich in warmem Wasser wieder auflöst.

5) *Modification d.* Man erhält diese Verbindung durch Destillation von krystallisirtem Chlornaphtalinbichlorür. Es entwickelt sich Salzsäure und in der Vorlage erhält man ein Gemenge der beiden zweifach gechlorten Naphtaline *a* und *d*. Man entfernt zuerst *a* mit etwas Aether. Der Rückstand wird in Aether gelöst, zu welchem man etwas Alkohol gesetzt hat. Beim freiwilligen Verdunsten setzen sich schöne glänzende, dem dreifach gechlorten Naphtalin *g* ähnliche Nadeln ab, die sich sehr leicht in Aether, weit weniger in Alkohol lösen; sie schmelzen gegen 88 bis 90°; beim Erkalten erstarren sie zu einer durchscheinenden, aus langen Nadeln bestehenden Masse, deren Oberfläche moirirt erscheint, in diesem Zustande ist die Verbindung weich wie Wachs, wird aber nach und nach hart und durchsichtig.

Sie ist unzersetzt flüchtig und wird durch Kalk nicht verändert.

Schwefelsäure verhält sich gegen diese Verbindung, wie gegen die übrigen Trichlornaphtaline.

6) *Modification ad.* Man erhält sie in seideglänzenden, in Aether mässig, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Sie schmilzt erst gegen 160°; beim Erkalten erstarrt sie und bildet mikroskopische, etwas durchscheinende Rosetten. Die Verbindung ist in diesem Zustande weich wie Wachs, erhärtet aber nach und nach und wird undurchsichtig.

7) *Modification ae.* Man behandelt das rohe Oel, welches das Chlornaphtalinbichlorür begleitet, mit rauchender Schwefelsäure und erhitzt gelinde; es entwickelt sich Salzsäure und die Flüssigkeit wird braun; man setzt Wasser hinzu und lässt erkalten. Nach einigen Stunden setzt sich eine braune, etwas weiche Substanz ab, welche zuerst mit Wasser, dann mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen und darauf in Aether gelöst wird. Beim Verdunsten bildet sich ein Absatz, der ein Gemenge ist von den Trichlornaphtalinen *a*, *ae* und einer kleinen Menge eines Oeles. Da die Modification *a* und das Oel löslicher in Aether sind als die Verbindung *ae*, so krystallisirt man ein zweites Mal aus Aether um, sodann ein drittes und ein viertes Mal aus einem Gemenge von Alkohol und Aether.

Die Verbindung *ae* ist farblos, weniger löslich in Aether als *a*, aber leichter löslich in Alkohol. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln.

Sie schmilzt bei 93° und krystallisirt beim Erkalten eben so wie a in Rechtecken, die durch zwei Diagonalen durchkreuzt sind. Nach dem Erkalten bleibt sie weich wie a, wird aber einige Zeit nachher hart und spröde.

Mit Brom zusammengebracht, löst sie sich sofort unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Bildung einer krystallinischen, in Aether fast unlöslichen Substanz.

Sie destillirt unverändert über. Rauchende Schwefelsäure verwandelt sie in Trichlorsulfonaphtalinsäure.

Dreifach gebromtes Naphtalin, Tribromnaphtalin, $C_{20} H_5 Br$. Man erhält es beim Erhitzen von Bibromnaphtalin mit überschüssigem Brom. Es bildet äusserst feine, gegen 60° schmelzende Nadeln.

Zweifach gechlortes, gebromtes Naphtalin, $C_{20} H_5 Br Cl_2$. Man stellt diese Verbindung dar, indem man in ein unvollkommen verschlossenes Gefäss einige Grammen Bichlornaphtalin a d mit einem geringen Ueberschusse von Brom bringt. Nach 1—2 Tagen bildet sich ein neues Product, welches man mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Ammoniak übergiesst, um das überschüssige Brom zu entfernen; darauf löst man es in siedendem Alkohol; beim Erkalten scheidet es sich in feinen Nadeln ab. Das zweifach gechlorte Naphtalin a d, wenn dasselbe vorhanden, würde in der weingeistigen Lösung bleiben.

Das zweifach gechlor-gebromte Naphtalin ist farblos, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Es hat Wachsconsistenz und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus Aether in sechsseitigen Nadeln.

Es schmilzt gegen 80° und erstarrt beim Erkalten zu Rechtecken, welche Diagonalen durchkreuzen. Nach vollständigem Erkalten erscheint die Oberfläche der Masse moirirt.

Kali ist ohne alle Einwirkung.

Es lässt sich unzersetzt destilliren.

§ 1705. Vierfach gechlortes Naphtalin, $C_{20} H_4 Cl_4$. Es giebt vier isomere Verbindungen.

Haupteigenschaften des einfach gechlorten Naphtalin.

	a.	*b.*	*e.*	*k.*
Elasticität.	Weich.	Spröde.	Biegsam.	Biegsam.
Form.	Sechsseitige Prismen von 120°.	Schiefe Prismen, mit schiefer Base von 108, 10t und 100°.	Lange Nadeln. Rhombus von 94°.	Kurze Nadeln. Rhombus von 100°.
Schmelzpunkt.	106°.	125°.	170°.	125°.
Krystallisation nach der Schmelzung.	Mikroskopische Rosetten.	Nadeln.	Nadeln.	Rosetten.
Aether.	Leicht löslich.	Sehr wenig löslich.	Sehr wenig löslich.	Sehr wenig löslich.
Steinöl.			Sehr verdünnte siedende Lösung erfüllt sich mit langen Nadeln.	Sehr verdünnte Lösung, um welche sich warzenförmig gruppirte, sehr kleine Nadeln absetzen, die nur einen sehr kleinen Theil der Flüssigkeit einnehmen.

1. *Modification a.* Diese Verbindung bildet sich unter verschiedenen Umständen. Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, einen Strom Chlorgas in geschmolzenes Trichlornaphtalin a zu leiten. Es entwickelt sich Salzsäure und es bildet sich Quadrichlornaphtalin a, das dem Trichlornaphtalin a ausserordentlich gleicht.

Man reinigt das Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwach mit Alkohol versetztem Aether.

Diese Verbindung ist gewöhnlich etwas gelblich gefärbt, obgleich diese Färbung nur zufällig ist. Sie ist in Aether 4 oder 5mal weniger löslich als das Trichlornaphtalin a. Sie ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol; sie ist weich wie Wachs und lässt sich kneten.

Sie krystallisirt in sechsseitigen Säulen, deren Winkel 120° betragen. Diese Prismen sind glänzender als die des Trichlornaphtalin a; sie endigen auch nicht in Nadeln, sondern sind ge-

wöhnlich an den Enden abgerundet; fast alle Krystalle sind mit einer mit der Axe parallelen Oeffnung versehen.

Sie schmilzt bei 106° und krystallisirt beim Erkalten in Gestalt mikroskopischer Rosetten.

Sie destillirt unverändert über. Weingeistige siedende Kalilösung greift sie nicht an.

Chlor verwandelt sie in der Wärme in sechsfach gechlortes Naphtalin. Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in vierfach gechlorte Sulfonaphtalinsäure.

2. *Modification b.* Destillirt man zweifach gechlortes Naphtalinbichlorür b, so entwickelt sich Salzsäure und man erhält ein Gemenge der beiden einfach gechlorten Naphtaline a und b, die man mit Hülfe von Aether trennt, da a darin leicht, b sehr wenig löslich ist.

Das Quadrichlornaphtalin b bildet stark glänzende, dem triklinoëdrischen Systeme angehörende Prismen. (Beobachtete Combination O P. ∞ P′, ∞′, P. Neigung der Flächen O P: ∞ P′, = 100°; O P: ∞′, P = 101° 30′, ∞ P′, : ∞′, P = 103°.)

Es schmilzt gegen 125°; beim Erkalten krystallisirt es in schönen Nadeln. Es destillirt unverändert über; Kali greift es nicht an.

3. *Modification e.* Man stellt diese Modification aus dem flüssigen Bichlornaphtalinbichlorür x entweder durch Destillation, oder durch Kochen mit Kali und Alkohol dar.

Erforderlichen Falles presst man das Product zwischen Fliesspapier aus, um eine kleine Menge Oel abzuscheiden. Sodann kocht man es mit Aether, welcher den Rest des fremden Oels aufnimmt. Will man es krystallisirt erhalten, so löst man es entweder in einer sehr grossen Menge siedenden Aethers, oder in Steinöl. Aus beiden Flüssigkeiten scheidet es sich in asbestähnlichen, seidenglänzenden Nadeln aus.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Steinöl, in der Siedehitze löst es sich aber darin leicht auf.

Es schmilzt bei 170° und erstarrt zu einer strahligen Masse.

Es destillirt unverändert über. Von Kali wird es nicht angegriffen.

4. *Modification k.* Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man Bichlornaphtalinbichlorür mit weingeistiger Kalilösung, so lange als sich noch Chlorkalium bildet. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und der Rückstand mit etwas Alkohol oder Aether gewaschen; sodann löst man letzteren in Aether oder besser in siedendem

Steinöl. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in warzenförmig gruppirten Nadeln, die man mit Aether wäscht.

Das Quadrichlornaphtalin x bildet äusserst feine und kurze Nadeln: ihr Durchschnitt ist ein Rhombus von ungefähr 100 und 80°.

Es ist sehr wenig löslich in Alkohol und siedendem Aether.

Steinöl löst bei gewöhnlicher Temperatur wenig davon auf; in der Siedehitze löst sich eine grössere Menge.

Es schmilzt gegen 125° und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse.

Es destillirt unverändert über; Kali ist ohne alle Einwirkung.

Brom-Trichlornaphtalin, C_{20} H_4 Br A_3. Es giebt drei isomere Verbindungen.

1. *Modification α* (*Chloribronaphtose a*). Uebergiesst man Trichlornaphtalin a mit Brom, so löst sich das erstere auf, ohne sich jedoch zu zersetzen. Setzt man diese Lösung mehrere Tage lang den Sonnenstrahlen aus, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und man erhält Brom-Trichlornaphtalin α, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit etwas Alkohol versetztem Aether reinigt.

Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Säulen, deren Winkel 117° 30′ und zwei 125° sind; es ist weich wie Wachs und lässt sich nach allen Richtungen drehen, ohne zu zerbrechen. Nach dem Schmelzen krystallisirt es bei 105 und 106° in mikroskopischen Rosetten. Es ist unzersetzt flüchtig.

2. *Modification β* (*Bromachlonaphtose a*). Um diese Verbindung darzustellen, leitet man über Bichlornaphtalin, das beim Beginn der Operation bis zu einer zur Schmelzung hinreichenden Temperatur erhitzt worden ist, einen Strom Chlorgas. Man erhält ein dickes Oel aus einem Gemenge von Bibromnaphtalin-Bichlorür und einem anderen ölartigen Körper bestehend. Es wird mit etwas Aether vermischt und dann ruhig stehen gelassen. Es setzen sich alsdann Krystalle von zweifach gebromtem Naphtalinbichlorür ab. Man giesst die ätherische Lösung ab und kocht sie mit weingeistiger Kalilösung. Es bildet sich dadurch Brom-Trichlornaphtalin, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus weingeisthaltigem Aether reinigt.

Dieser Körper gleicht vollständig dem Quadrichlornaphtalin a, seine Krystalle sind aber weit schöner und deutlicher. Es sind sechsseitige Prismen, deren vier Winkel 120° 30′ und deren zwei Winkel

119° betragen. Es ist weich wie Wachs, ziemlich löslich in Aether, jedoch weniger löslich als die Modification α. Alkohol löst es kaum auf. Nach dem Schmelzen erstarrt es gegen 110° und bildet mikroskopische Rosetten.

Es ist unzersetzt flüchtig und wird durch Kali nicht zersetzt.

3. *Modification γ* (*Bromachlonaphtose b*). Bei der Destillation von Bibromnaphtalinbichlorür entwickeln sich Brom und saure Dämpfe. In der Vorlage erhält man ein Gemenge von Trichlornaphtalin a und Brom-Trichlornaphtalin y. Man löst das Trichlornaphtalin in Aether. Es bleibt ein weisses Pulver zurück, das man mit grösseren Mengen Aether kocht. Beim freiwilligen Verdunsten setzen sich kleine, vollkommen deutliche und glänzende Prismen ab.

Die Krystalle sind schiefe Prismen mit schiefer Basis, weit höher als breit; die Neigung der Seiten ist 102° 30′; die Neigung der Basis zu den Flächen ist 101 und 103°.

Diese Verbindung ist sehr wenig löslich in Aether und siedendem Alkohol. Sie ist unzersetzt flüchtig.

Bibrom-Bichlornaphtalin, $C_{20} H_4 Br_2 Cl_2$. Es giebt zwei isomere Modificationen dieses Namens.

1. *Modification α* (*Chlorebronaphtose b*). Man stellt diesen Körper durch Uebergiessen von Bichlornaphtalin f mit Brom dar; es findet Auflösung unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure statt und nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu Nadeln. Man wäscht die Krystalle mit Aether und löst sie in der Wärme in einer kleinen Menge Aether. Beim langsamen Verdampfen setzen sich kleine, glänzende, durchsichtige und vollkommen deutliche, dem triklinoëdrischen Systeme angehörende Prismen ab. (Beobachtete Combination O P. ∞′, P. ∞ P′, m′ $\breve{P}$, ∞; die Fläche m′ $\breve{P}$ ∞ ist gewöhnlich sehr breit, ebenso die Fläche ∞′, P. Neigung der Flächen ∞′, P : ∞ P′, = 101° 30′; O P : ∞ P,′ = 102° zu 102° 3′; O P : ∞′, P = 101° 15′; m′ P, ∞ : O P = 114°; m′ $\breve{P}$, ∞ : ∞ P′, = 132°; m′ $\breve{P}$, ∞ : ∞′, P = 115°.)

Dieser Körper ist kaum löslich in Alkohol und siedendem Aether. Durch Kali und bei der Destillation wird er nicht zersetzt.

Er schmilzt gegen 170° und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Ebenso wie die Trichlornaphtaline bildet er ein Beispiel von

Dimorphismus. Wenn man einen Theil der Krystalle wieder schmilzt, so krystallisirt ein Theil der geschmolzenen Masse wieder in Nadeln, zu gleicher Zeit sieht man aber eine zweite Krystallisation, undurchsichtige vierseitige Körper, welche die Nadeln überziehen. Schmilzt man Alles, so erhält man keine Nadeln mehr.

2. *Modification β* (*Bromechlornaphtose b*). Man erhält sie durch Behandeln von Bibromnaphtalin mit Chlor. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie sich in kleinen triklinoëdrischen Prismen, die weit höher als breit sind, ab. (O P. ∞′, P. ∞ P′,. Neigung der Flächen O P : ∞ P′, = 101° 2′; O P : ∞,′ P = 103°; ∞ P′, : ∞ ′, P = 102° 1′.)

Diese Verbindung ist kaum löslich in Aether und siedendem Weingeist. Kali ist ohne Einwirkung. Sie schmilzt bei 166° und destillirt unverändert über; beim Erkalten krystallisirt sie zu einer faserigen Masse.

Quadribromnaphtalin, $C_{20} H_4 Br_4$. Es scheint zwei isomere Verbindungen zu geben. Man erhält sie durch Destillation von Bibromnaphtalinbibromür. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, so wie etwas Brom, und es geht eine weisse Substanz über, welche ein Gemenge ist zweier Substanzen, das man auf folgende Weise von einander trennt.

Man wäscht die Substanz mit Aether und bringt sie mit Aether in eine hinlänglich starke Glasröhre, die man zuschmilzt. Man bringt die Röhre darauf in ein Wasserbad, dessen Temperatur man bis auf 100 ° steigert; nach dem Erkalten öffnet man die Röhre und findet darin zwei Substanzen; die eine in kleinen kurzen, glänzenden Prismen krystallisirt, die andere in sehr feinen Nadeln. Durch Bewegen auf einem Blatt Papier und Daraufblasen kann man die Krystalle leicht trennen.

Das Quadribromnaphtalin krystallisirt in schiefen Prismen mit schiefer Basis und ganz und gar dem Quadrichlornaphtalin b ähnlich. Die Neigung der Seiten beträgt 101° 30′. Die Neigung der Basis zu einer jeden Seite ist 101° 30′ zu 102°.

Es ist wenig löslich in Alkohol und in Aether. Es destillirt unverändert über; Kali ist ohne alle Einwirkung.

Die das Product begleitenden Krystalle sind wahrscheinlich ein Quadribromnaphtalin a; die Winkel der Nadeln sind 120°; die Krystalle sind elastisch, zerbrechlich und in Aether sehr wenig löslich.

Bibrom-Trichlornaphtalin, $C_{20} H_8 Br_2 Cl_3$. Es giebt zwei isomere Verbindungen davon.

1. *Modification α* (Bromechlonaphtuse b). Man erhält diese Verbindung durch Kochen von Bibrom-Chlornaphtalinbichlorür mit weingeistiger Kalilösung. Es bildet sich ein weisses Pulver, das man in einer grossen Menge siedenden Aethers, oder besser siedenden Steinöls auflöst. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung bilden sich kleine, sehr deutliche und glänzende Prismen. Der Aether hält eine kleine Menge einer in sehr feinen Nadeln krystallisirenden Substanz gelöst.

Die Krystalle der Verbindung gehören dem triklinoëdrischen Systeme an. Beobachtete Combination O P. ∞′, P. ∞ P′,. m′ $\breve{P}$, ∞. Neigung der Flächen ∞′, P : ∞ P′, = 101° 30′; O P: ∞ P,′ = 101° 30′; O P: ∞′, P = 101°; m′ $\breve{P}$, ∞ : ∞ P,′ = 132°; m′ $\breve{P}$, ∞ : O P = 115°; m′ $\breve{P}$, ∞′, P = 115° 30′. Das Verhältniss der Axen ist dem des Bibrom-Bichlornaphtalin α gleich. Nach dem Schmelzen krystallisirt das dreifach gechlorte Bibromnaphtalin bei 165° in langen Prismen. Es ist unzersetzt flüchtig und wird durch Kali nicht angegriffen.

2. *Modification β* (*Chloribronaphtuse*). Man erhält sie, indem man Naphtalinbichlorür mit Brom übergiesst und das Gemisch dem Sonnenlicht aussetzt. Sie erscheint als ein weisses Pulver, das fast unlöslich ist in Aether, schmilzt und beim Erkalten in von zwei Diagonalen durchkreuzten Rechtecken krystallisirt.

§ 1706. Sechsfach gechlortes Naphtalin, $C_{20} H_2 Cl_6$. Man erhält diesen Körper, wenn man bei hoher Temperatur über Trichlornaphtalin a lange Zeit Chlorgas leitet; ist das Product mit Ueberchlornaphtalin gemischt, so reinigt man es leicht vermittelst Aether, welcher nur sehr wenig von dem letzteren auflöst.

Das sechsfach gechlorte Naphtalin krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit Winkeln von 120°. Es ist weich wie Wachs und lässt sich nach allen Richtungen hin drehen. Es löst sich in etwa 20 Theilen Aether. Alkohol löst es kaum, Steinöl in grösserer Menge.

Nach dem Schmelzen erstarrt es bei 143°. Es ist unzersetzt flüchtig und wird durch Kali nicht verändert. Schwefelsäure löst in der Wärme nur eine kleine Menge auf. Siedende Salpetersäure

greift es nur schwierig an und verwandelt es endlich in Perchloroxynaphtylchlorür $C_{20} Cl_6 O_4$.

§ 1707. Ueberchlornaphtalin, Perchlornaphtalin, Chlonaphtalise $C_{20} Cl_8$. Dieser Körper wird erhalten, wenn man überschüssigen Chlor auf fortwährend flüssig erhaltenes Trichlornaphtalin a längere Zeit einwirken lässt. Man entfernt das sechsfach gechlorte Naphtalin mittelst Aether und behandelt den Rückstand mit siedendem Steinöl.

Das Ueberchlornaphtalin krystallisirt in schwach gelb gefärbten, leicht zerbrechlichen Säulen mit Winkeln von 112° 30′ und 67° 30′. Sie schmelzen bei 172°. Sie sind sehr wenig löslich in siedendem Aether, unzersetzt flüchtig und werden durch Kali nicht angegriffen.

Nitroderivate des Naphtalins.

§ 1708. Nitronaphtalin [1]), Nitronaphtalase, $C_{20} H_7 (N O_4)$. Siedende Salpetersäure zersetzt das Naphtalin schnell und erzeugt ein Oel, das beim Erkalten erstarrt. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Nitronaphtalin rein.

Das Naphtalin wird auch in der Kälte von sehr starker Salpetersäure angegriffen. Nach fünf bis sechs Tagen ist es vollständig in fast reines Nitronaphtalin verwandelt, ohne dass sich secundäre Producte oder salpetrige Dämpfe bilden. Die passendsten Verhältnisse sind: 1 Theil Naphtalin auf 5—6 Theile käufliche Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. Man verhindert das Zusammenbacken des Productes durch Umrühren des Gemenges beider Substanzen mit einem Spatel; diese Massregel ist besonders bei Beginn der Operation nothwendig, weil sich sonst ein Theil des Naphtalins der Einwirkung der Salpetersäure entziehen würde. Das so erhaltene Product ist von rein citronengelber Farbe und enthält nicht die röthliche Flüssigkeit, welche das warm dargestellte Nitronaphtalin gewöhnlich begleitet.

Das Nitronaphtalin ist schwefelgelb, in Wasser unlöslich, leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Steinöl und Chlorschwefel.

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 376; LXI. p. 113; Ann. der Chem. u. Pharm. XIX. p. 38; XLI. p. 98; J. f. pr. Chem. VIII. p. 13; Piria, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXI. p. 217; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVIII. p. 31; J. f. pr. Chem. LII. p. 56; Pharm. Centralbl. 1850 p. 780; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 500; Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLII. p. 186; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 401.

Beim Erkalten scheidet es sich aus feinen Lösungen in sechsseitigen zerbrechlichen Nadeln aus.

Es schmilzt bei 43°; im Augenblicke des Erstarrens steigt das Thermometer auf 54°. Es ist unzersetzt flüchtig, aber bei plötzlichem Erhitzen zersetzt es sich unter Lichtentwickelung und Abscheidung von Kohle.

Ammoniumsulfhydrat verwandelt es in Naphtylamin (§ 1726), schwefligsaures Ammoniak in Thionaphtaminsäure und Naphtionsäure (§ 1731).

Weingeistige und siedende Kalilösung zersetzt es nicht; erhitzt man es aber in einer Retorte mit der 7—8fachen Gewichtsmenge von etwas gewässertem Kalk oder Baryt, so entwickelt es Ammoniak, Naphtalin, eine ölige Substanz und einen Körper, welchen Laurent *Naphtase* genannt hat. Letzteres Product haftet an dem Retortenhalse in Gestalt kleiner Nadeln; man wäscht es mit Aether, darauf destillirt man es und wäscht das Product abermals mit Aether. Es ist gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die kleinste Menge dieses Körpers ist genügend, um eine grosse Menge Schwefelsäure sofort schön violettblau zu färben. Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert. Es gab bei der Analyse: Kohlenstoff (älteres Atomgewicht) 87, 0; Wasserstoff 4, 80.

Durch die Einwirkung von Chlor und starker Wärme verwandelt sich das Nitronaphtalin entweder in Trichlornaphtalin a, oder in Quadrichlornaphtalin. Durch Brom scheint es in Bibromnaphtalin verwandelt zu werden.

Beim Kochen mit Schwefel zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Siedende Salpetersäure verwandelt es in Binitronaphtalin.

Rauchende Schwefelsäure führt es in Nitrosulfonaphtalinsäure (§ 1721) über.

Erwärmt man Nitronaphtalin mit einer etwas concentrirten Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul (worin 2 Th. Eisen auf je 1 Th. Nitronaphtalin) etwa eine Viertelstunde lang auf 100°, so ist das Nitronaphtalin unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxyd in Naphtylamin verwandelt:

$$\underbrace{C_{20}H_7(NO_4)}_{\text{Nitronaphtalin.}} + 12\,FeO + 2\,HO = 6\,Fe_2O_3 + \underbrace{C_{20}H_9N}_{\text{Naphtylamin.}}$$

§ 1709. Binitronaphtalin[1]), Binitronaphtalese, $C_{20} H_6 (N O_4)_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man Salpetersäure in einem grossen Ballon sieden lässt und nach und nach Naphtalin einträgt, so lange als sich dasselbe noch auflöst. Beim Erkalten scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadeln ab. Man wäscht sie zuerst mit Salpetersäure, darauf mit Wasser und Alkohol.

Das Binitronaphtalin ist sehr wenig löslich in Aether, noch weniger löslich in Alkohol. Die sich aus der salpetersauren Lösung absetzenden Krystalle sind rhombische Prismen ($\infty P : \infty P = 113^0$). Sie schmelzen bei 185^0; in kleinen Mengen kann man sie destilliren, ohne sie zu verändern; durch schnelles Erhitzen aber werden sie zersetzt.

Chlor entwickelt in der Wärme daraus salpetrige Dämpfe und man erhält Bichlor- oder Trichlornaphtalin. Weingeistiges Kali zersetzt es in der Siedehitze; die Flüssigkeit wird roth, sodann braun; es entwickelt sich Ammoniak und beim Sättigen der Flüssigkeit mit Salpetersäure bildet sich ein reichlicher brauner Niederschlag.

Mit schwach gewässertem Kalk erhitzt, entwickelt das Binitronaphtalin Naphtalin, Ammoniak und ein braunes Oel.

Mit weingeistiger siedender Kalilösung giebt das Binitronaphtalin unter Ammoniakentwickelung eine braune Flüssigkeit, aus welcher Salpetersäure eine schwarzbraune Säure (*Nitronaphtalesesäure*) fällt; sie ist flockig, in Alkohol und Aether unlöslich und giebt braune Salze, welche beim Erwärmen explodiren. Diese braune Säure enthält:

	Laurent.
Kohlenstoff	62,2
Wasserstoff	3,2
Stickstoff	13,1
Sauerstoff	21,5
	100,0

Ammoniumsulfhydrat verwandelt das Binitronaphtalin in Azonaphtylamin (§ 1729).

Brombinitronaphtalin[2]), $C_{20} H_5 Br (N O_4)_2$. Behandelt man Bibromnaphtalin mit siedender Salpetersäure, so findet nur sehr langsam Auflösung statt. Nach beendigter Auflösung setzt man Was-

1) Laurent, a. a. O.

2) Laurent (1850), Compt. rend. des trav. de Chim. 1850 p. 6; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 298; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 449.

ser hinzu; es fällt ein dickes Oel nieder, welches beim Erkalten erstarrt. Diese, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Aether gereinigte Substanz ist gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol; beim schnellen Erhitzen entzündet sie sich.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher vorstehender Körper gefällt worden ist, giebt beim Abdampfen ein Gemenge von Oxalsäure und eine Säure, welche eine gebromte Phtalsäure zu sein scheint.

§ 1710. Trinitronaphtalin[1]), Nitronaphtalise, $C_{20} H_5 (N O_4)_3$. Diese Verbindung tritt in zwei oder drei isomeren Verbindungen auf.

α. Kocht man Naphtalin einen oder zwei Tage lang mit concentrirter Salpetersäure, so erhält man fast farblose Krystalle, die ein Gemenge sind von Binitronaphtalin und Trinitronaphtalin *α* und *β*. Die relative Menge dieser Producte ist von der Quantität der angewendeten Säure und der Dauer des Siedens abhängig.

Das Trinitronaphtalin *α* bildet nach Laurent schiefe rhombische Tafeln, welche gewöhnlich sehr unregelmässig und sägenförmig gezahnt sind. Es schmilzt bei 210° und verflüchtigt sich beim vorsichtigen Erhitzen ohne Rückstand, bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion.

Es ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol; mit Aether in einer verschlossenen Röhre bei 100° erhitzt, giebt es hexagonale Nadeln.

Es löst sich in weingeistiger Kalilösung, unter Rothfärbung und Entwickelung von Ammoniak; Säuren fällen aus dieser Flüssigkeit braune oder schwarze Flocken.

β. Diese Modification (anfänglich *Nitronaphtale* genannt) ist sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Nach Laurent erhält man sie in ausserordentlich kleinen schiefen Prismen, welche dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. Beobachtete Combination $\infty P \infty$. ∞P. $+ P \infty$. $- P \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 50°$; $+ P \infty : - P \infty = 126°$; $\infty P \infty : - P \infty = 124°$; $\infty P \infty : + P \infty = 110°$; $+ P \infty : \infty P = 98° 15'$; $- P \infty :$

1) Laurent (1840), Compt. rend. X. p. 464; Marignac, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 1.

$\infty P = 104^0\ 30'$. Die Krystalle sind gelblich und schmelzen gegen 215°.

γ. Eine dritte Modification wurde von Marignac erhalten; sie erscheint als ein gelbliches, krystallinisches, einige Grade über 100° schmelzendes Pulver, welches fast unlöslich ist in siedendem Aether, wenig löslich in siedendem Alkohol. Es kann bei gelinder Wärme sublimirt werden, bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich aber unter Explosion. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit schönrother Farbe auf; die Lösung wird nach und nach schwarz und giebt mit Salzsäure gefällt braune Flocken. Diese Flocken bilden eine Säure, welche zusammengesetzt ist:

	Marignac.	
Kohlenstoff	55,3	55,6
Wasserstoff	2,7	2,7
Stickstoff	10,7	10,9
Sauerstoff	31,3	30,8
	100,0	100,0

Die Bildung dieser braunen Säure ist von Ammoniakentwickelung begleitet; das Ammoniak geht sofort, indem es auf das Trinitronaphtalin einwirkt, in kohlensaures über.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des Naphtalins.

§ 1711. Die Nitroderivate des Naphtalins verhalten sich gegen reducirende Agentien eben so wie die Nitroderivate des Benzols. Durch Ammoniumsulfhydrat verwandelt sich das Nitronaphtalin in Naphthylamin oder Naphtyl- und Wasserstoffazotür (§ 1721):

$$\underbrace{C_{20}H_7(NO_4)}_{\text{Nitronaphtalin.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{20}H_9N}_{\text{Naphtylamin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Das Binitronaphtalin verwandelt sich durch dieselbe Reaction in Azo-Naphtylamin (Seminaphtalidam):

$$\underbrace{C_{20}H_6(NO_4)_2}_{\text{Binitronaphtalin.}} + 12\,HS = \underbrace{C_{20}H_2N_2}_{\text{Azonaphtylamin.}} + 8\,HO + 12\,S.$$

Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung des Azonaphtylamins der des Nitronaphtylamins vorausgeht.

Schwefligsaures Ammoniak verwandelt das Nitronaphtalin in Thionaphtaminsäure und Naphtionsäure (§ 1731).

Schwefelsäurederivate des Naphtalins.

§ 1712. Es giebt drei Verbindungen, welche die Elemente des Naphtalins, plus die der Schwefelsäure, minus die des Wassers enthalten:

Sulfonaphtalinsäure

$$C_{20}H_8S_2O_6 = C_{20}H_8 + 2(SO_3, HO) - 2HO,$$

Disulfonaphtalinsäure

$$C_{20}H_8S_4O_{12} = C_{20}H_8 + 4(SO_3, HO) - 4HO,$$

Sulfonaphtalin

$$C_{40}H_{14}S_2O_2 = 4C_{20}H_8 + 2(SO_3, HO) - 4HO.$$

Die Sulfonaphtalinsäure und das Sulfonaphtalin zeigen dieselbe Beziehung wie die phenyl-schweflige Säure (Sulfobenzidinsäure, § 1404) und das Sulfobenzid (§ 1407).

Die Sulfonaphtalinsäure und die Disulfonaphtalinsäure bilden sich beim Auflösen von Naphtalin in concentrirter Schwefelsäure; das Sulfonaphtalin ist ein Product der Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure.

Die gechlorten, gebromten und Nitroderivate des Naphtalins geben gleichfalls zur Bildung von Sulfonaphtalinsäuren Veranlassung.

§ 1713. Sulfonaphtalinsäure[1]), Naphtalinschwefelsäure, $C_{20}H_8S_2O_6 + 2Aq$. Diese Säure wird dargestellt, indem man concentrirte Schwefelsäure bis auf 90° erwärmt und dann geschmolzenes wasserfreies Naphtalin in kleinen Stücken nach und nach einträgt, so lange es noch aufgenommen wird, so dass nach halbstündigem Erwärmen auf Zusatz von Wasser nichts, oder nur wenig wieder abgeschieden wird. Ist die Säure mit Naphtalin gesättigt, so wird sie in Wasser gelöst, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen, unveränderten Naphtalin abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt; mit dem schwefelsauren Baryt fällt zugleich etwas Farbstoff nieder.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält sulfonaphtalinsauren und disulfonaphtalinsauren Baryt. Um beide zu trennen, concentrirt man

---

1) Faraday (1826), Ann. de Chim. et de Phys. XXXIV. p. 164; Poggend. Annal. VII. p. 104; Berzelius, Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 70; XXVIII. p. 30; Wöhler, ibid. XXXVII. p. 197; Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 87; Journ. für prakt. Chem. XII. p. 99; Laurent, Revue scientif. XIII. p. 587 und a. a. O.

die Lösung durch Abdampfen und mischt sie mit ihrem doppelten Volumen Weingeist, der den disulfonaphtalinsauren Baryt als Pulver fällt, während das sulfonaphtalinsaure Salz in Lösung bleibt und nach dem Abdestilliren des Weingeistes aus der Flüssigkeit krystallisirt erhalten werden kann.

Um die Sulfonaphtalinsäure abzuscheiden, fällt man den sulfonaphtalinsauren Baryt mit Schwefelsäure, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und schlägt das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff nieder; die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit wird im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, wobei eine syrupdicke Flüssigkeit bleibt, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt.

Die Sulfonaphtalinsäure ist äusserst löslich in Wasser, Alkohol, Terpentinöl und fetten Oelen, aber sehr wenig löslich in Aether. Beim Abdampfen einer wässrigen oder weingeistigen Lösung erstarrt sie zu einer undeutlich krystallinischen Masse. Ihr Geschmack ist sauer, bitter, hintennach metallisch.

Sie schmilzt zuerst zwischen 85 und 90°; gegen 120° fängt sie an sich zu schwärzen, bei höherer Temperatur entweicht neben schwefliger Säure und Schwefelsäure auch etwas Naphtalin. Bei starkem Erhitzen bläht sie sich auf und hinterlässt sehr voluminöse Kohle.

Die concentrirte wässrige Lösung wird beim Erwärmen zuerst gelb, darauf braun und enthält dann einen gelben Farbstoff, der auch in die meisten Salze übergeht; er lässt sich nur aus dem Barytsalz abscheiden, wenn man dieses mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Lösung darauf mit etwas Bleioxyd behandelt.

Metallderivate der Sulfonaphtalinsäure.

§ 1714. Die Sulfonaphtalinsäure ist eine einbasische Säure. Die *Salze* derselben sind in Wasser, meist auch in Alkohol löslich. Sie besitzen einen bitteren, fast metallischen Geschmack.

In der Wärme entwickeln sie Naphtalin und schweflige Säure und hinterlassen als Rückstand schwefelsaures Salz und Schwefelmetall.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in feinen, an der Luft unveränderlichen Nadeln; die Lösung wird beim Abdampfen sauer. Bei der trocknen Destillation schmilzt es, zersetzt und entzündet es sich.

Das *Kalisalz*, $C_{20} H_7 K S_2 O_6 + Aq$. durch doppelte Zersetzung dargestellt, krystallisirt in stark glänzenden, kleinen, weissen Blättchen, die an der Luft unveränderlich sind und sich in Wasser wenig lösen.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz und schmeckt stark metallisch.

Das *Barytsalz* enthält im krystallisirten Zustande $C_{20} H_7 Br S_2 O_6 + Aq$. Man erhält dieses Salz durch Sättigen der Lösung des Naphtalins in Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt. Das aus der wässrigen Lösung krystallisirte Salz bildet feine, lockere, sich fast fettig anfühlende Krystallschuppen; aus einer siedend gesättigten Lösung in schwachem Weingeist krystallisirt es in grossen, durchsichtigen Blättern, die beim Trocknen undurchsichtig und silberglänzend werden. Im trocknen Zustande zieht es Feuchtigkeit aus der Luft an. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser; 100 Th. Wasser von 15° lösen nur 1,13 Th. auf; bei 100° lösen sich 4,76 Th. Der grösste Theil des Salzes setzt sich beim Erkalten der warm gesättigten Lösung ab. Es löst sich auch in absolutem Alkohol und in Aether.

Das *Strontiansalz* ist krystallisirbar.

Das *Kalksalz* krystallisirt schwierig. Mit Salpetersäure gekocht, giebt dieses Salz sulfo-nitronaphtalinsauren Kalk.

Das *Magnesiasalz* ist nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Das *Zinksalz* ist krystallisirbar.

Das *Nickelsalz* lässt sich gleichfalls krystallisirt erhalten.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in kaum grünlichen Blättchen, welche Krystallwasser enthalten, das schon in trockner Luft zum Theil entweicht.

Das *Manganoxydulsalz* und das *Eisensalz* (Oxydulsalz) sind krystallisirbar.

Das *Bleisalz*, $C_{20} H_7 Pb S_2 O_6$ krystallisirt weniger regelmässig als das Barytsalz. In der Wärme zersetzt es sich und erzeugt Auswüchse nach allen Richtungen hin, wobei sich sein Volumen beträchtlich vergrössert.

Kocht man seine Lösung mit Bleioxyd, so scheidet sich beim Erkalten ein pulverförmiges *basisches Salz*, $C_{20} H_7 Pb S_2 O_6$, PbO ab.

Mit einem grossen Ueberschuss von Bleioxyd erhält man ein

Überbasisches Salz, $C_{20}H_7PbS_2O_6$, 3 PbO, das unlöslich ist in Wasser und in der Wärme weich wird.

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_7AgS_2O_6$ ist ziemlich löslich; 100 Th. Wasser von 20° lösen ungefähr 10,3 Th. auf; beim langsamen Verdunsten bilden sich glimmerartige Blättchen. Die Lösung wird auch durch anhaltendes Sieden nicht zersetzt.

Das *Quecksilbersalz*, das man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Sulfonaphtalinsäure erhält, ist gelb und zerfliesslich.

§ 1714 a. Bei der Darstellung der Sulfonaphtalinsäure vermittelst Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure erhält man zuweilen ausser der Disulfonaphtalinsäure eine dritte Säure in kleiner Menge, die sich von der Sulfonaphtalinsäure dadurch unterscheidet, dass sich ihr Barytsalz in der Wärme zersetzt, ohne wie das sulfonaphtalinsaure Salz mit Flamme zu verbrennen.

Nach Faraday bildet sich diese dritte Säure besonders, wenn man 1 Th. Naphtalin in 2 Th. concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung stark erwärmt, jedoch nicht so stark, dass sich schweflige Säure entwickelt. Sättigt man sodann die wässrige Lösung des Productes mit kohlensaurem Baryt, so wird das *Barytsalz* der neuen Säure neben dem schwefelsauren Baryt niedergeschlagen und kann aus dem Niederschlag durch siedendes Wasser ausgezogen werden. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung setzt es sich in Gestalt kleiner harter, in Wasser und Alkohol wenig löslicher Krystalle ab. Auf Platinblech erhitzt, fängt das Salz Feuer und glimmt wie Zunder. Es enthält die nämliche Menge Baryt, wie der sulfonaphtalinsaure Baryt (Faraday, Berzelius).

Das *Kalisalz*, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Schuppen.

Das *Bleisalz* ist dem Barytsalz sehr ähnlich. Nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhält man eine in Blättchen krystallisirende, fettig anzufühlende, an der Luft unveränderliche, aber im Sonnenlichte sich bräunende Säure.

§ 1715. Gechlorte Sulfonaphtalinsäure [1]), $C_{20}H_7ClS_2O_6$. Erhitzt man 2 Volumen concentrirte Schwefelsäure mit 1 Vol. Chlornaphtalin eine Viertelstunde lang bei 140° im Oelbade, so erhält

1) Zinin (1843), Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 36.

man eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten sich nicht verändert, aber auf Zusatz einiger Tropfen Wasser sich in eine weisse, butterähnliche, kaum krystallinische Masse verwandelt. Man bringt sie auf eine poröse Unterlage, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen.

Löst man Chlornaphtalin in rauchender Schwefelsäure, so entwickelt sich Salzsäure und die Lösung enthält eine Verbindung, welche wahrscheinlich auch gechlorte Sulfonaphtalinsäure ist (Laurent).

Die gechlorte Sulfonaphtalinsäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol; sie schmilzt beim Erwärmen zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die nach Naphtalin riecht und sich zersetzt.

Das *Ammoniaksalz* bildet eine leicht lösliche, nicht krystallinische Masse. Die Lösungen der Eisenoxydul- und Silberoxydsalze bilden mit dem Ammoniaksalze käsige und lösliche Niederschläge.

Das *Kalisalz* ist wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_6 Ba Cl S_2 O_6$ bildet mattweisse, wenig lösliche mikroskopische Nadeln.

Das *Kupfersalz* ist bläulich und leicht löslich.

Das *Kupferoxydulsalz* ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein weisses, fast unlösliches Pulver.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, käsiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, der sich schon bei 100° zersetzt.

§ 1716. Gebromte Sulfonaphtalinsäure [1]), $C_{20} H_7 Br S_2 O_6$. Um diese Verbindung darzustellen, erhitzt man gebromtes Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure. Nach beendigter Auflösung verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt mit Kali. Man erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, filtrirt, um das nicht angegriffene gebromte Naphtalin abzuscheiden, und lässt erkalten. Es scheidet sich ein Krystallbrei aus, den man auf ein Filter bringt und mit siedendem Alkohol behandelt. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Absatz von gebromtem sulfonaphtalinsauren Kali.

Dieses *Kalisalz*, $C_{20} H_6 K Br S_2 O_6$ ist farblos, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Es krystallisirt in Knollen. Mit siedender Salpetersäure

---

1) Laurent (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 392; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 441.

behandelt, zersetzt es sich und giebt eine Lösung, welche zur Trockne abgedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Kali neutralisirt, ein gelbes, pulverförmiges, in kaltem Wasser wenig lösliches Salz giebt. Dieses gelbe Salz entzündet sich beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe; es enthält demnach wahrscheinlich $C_{20} H_5 (N O_4) K Br S_2 O_6$.

Gebromtes sulfonaphtalinsaures Kali giebt mit Chlorcalciumlösung einen weissen Niederschlag, wenn die Flüssigkeiten nicht zu sehr verdünnt sind; mit essigsaurem Bleioxyd findet dieselbe Reaction statt. Es fällt nicht Magnesiasalze, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Quecksilber- und Silbersalze.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_6 Ba Br S_2 O_6$ erhält man durch Zersetzen von Chlorbaryum mit dem Kalisalz. Sind die Lösungen warm und wenig verdünnt, so bildet sich ein krystallinischer, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag.

§ 1717. Zweifach gechlorte Sulfonaphtalinsäure[1]), $C_{20} H_6 Cl_2 S_2 O_6$. Das Bichlornaphtalin verbindet sich mit der Schwefelsäure unter denselben Bedingungen wie das Chlornaphtalin. Es bildet sich eine weisse, butterartige, in Wasser leicht lösliche Säure. Das Naphtalinbichlorür scheint mit rauchender Schwefelsäure dieselbe Lösung zu bilden.

Das *Ammoniaksalz* der Sulfo-Bichlornaphtalinsäure ist leicht löslich.

Das *Kalisalz* bildet kleine, wenig lösliche Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_5 Ag Cl_2 S_2 O_6$ ist weniger löslich als das Kalisalz und krystallisirt in farblosen Blättchen.

§ 1718. Zweifach gebromte Sulfonaphtalinsäure[2]), $C_{20} H_6 Br S_2 O_6$. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Bibromnaphtalin mit rauchender Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Kali, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt, um das nicht angegriffene Bibromnaphtalin zu trennen, worauf beim Erkalten das Salz herauskrystallisirt. Man löst das Salz in siedendem Wasser, filtrirt schnell und lässt krystallisiren.

Das *Kalisalz* enthält $C_{20} H_5 K Br_2 S_2 O_6$.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_5 Ba Br S_2 O_6$ wird dargestellt, wenn man das

1) Zinin (1843), a. a. O.

2) Laurent, a. a. O.

Kalisalz in eine siedende und sehr verdünnte Lösung von Chlorbaryum giesst. Beim Erkalten bildet sich ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender flockiger Absatz.

§ 1719. Dreifach gechlorte Sulfonaphtalinsäure[1], $C_{20}H_5Cl_3S_2O_6$. Um diese Säure darzustellen, löst man in der Wärme Trichlornaphtalin in rauchender Schwefelsäure. Nach beendigter Lösung verdünnt man mit Wasser und neutralisirt mit Kali. Es bildet sich sogleich ein reichlicher, gallertartiger Niederschlag; man erhitzt bis zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten erstarrt die selbst sehr verdünnte Flüssigkeit zu einer gallertartigen, durchscheinenden Masse, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus langen, äusserst dünnen Nadeln bestehend erscheint. Die Verfilzung dieser langen Fäden giebt dem Kalisalze die gallertartige Beschaffenheit. Man bringt das Salz auf ein Filter, mischt es mit kaltem Wasser, löst es darauf in siedendem Wasser und giesst es in essigsaures Bleioxyd; es bildet sich ein weisser, gallertartiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der nach dem Waschen und Zersetzen mit Schwefelsäure eine Lösung giebt, die nach dem Erkalten zu einer undurchsichtigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Masse ist die Trichlorsulfonaphtalinsäure.

Um sie zu reinigen, trocknet man sie und löst sie in siedendem Alkohol; wenn nöthig, filtrirt man. Sie setzt sich sodann in Gestalt eines Krystallbreies ab.

Diese Säure zersetzt Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Nickeloxydul, Kupferoxyd, schwefelsaurem so wie salpetersaurem Kali und Natron.

Das *Ammoniaksalz* ist leicht löslich in Wasser und Ammoniak. Mit Chlorbaryum giebt es in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung einen gallertartigen Niederschlag; in der Wärme bleibt die Flüssigkeit klar, aber beim Erkalten krystallisirt das Salz in mikroskopischen Nadeln. Mit einer verdünnten und warmen Chlorcalciumlösung bildet sich eine durchsichtige, kleisterähnliche Gallerte, die erst beim Erkalten sich bildet. Mit schwefelsaurer Magnesia verhält es sich wie mit Chlorcalcium.

Das *Kalisalz* bildet undurchsichtige, mikroskopische Blättchen. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser und fast unlöslich in

1) Laurent, a. a. O.

kaltem Wasser. Siedender Alkohol löst nur eine kleine Menge davon auf.

Das *Barytsalz*, $C_{20}H_4BaCl_3S_2O_6$ wird durch Zersetzen einer siedenden und sehr verdünnten Lösung von Chlorbaryum mit dem Kalisalz und schnelles Filtriren dargestellt. Es bedarf zu seiner Lösung die 3—400 fache Menge siedenden Wassers.

Das *Kupfer-Ammoniaksalz*, $C_{20}H_4CuCl_3S_2O_6 + 2NH_3 + 4$ Aq. wird dargestellt, indem man das Ammoniaksalz in essigsaures Kupferoxyd giesst, Ammoniak zusetzt und erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer fadigen Gallerte. Das gewaschene Salz ist von Blasslilafarbe, die beim Trocknen in Blau übergeht, das darin enthaltene Wasser lässt sich nicht bestimmen, da beim Trocknen zugleich Ammoniak entweicht.

§ 1720. Vierfach gechlorte Sulfonaphtalinsäure[1]), $C_{20}H_4Cl_4S_2O_6$. Man stellt sie durch Behandeln von vierfach gechlortem Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme dar. Nach beendigter Lösung verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Kali, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt schnell. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in weissen, krystallinischen Flocken ab, die man auf ein Filter bringt, wäscht und trocknet.

Dieses *Kalisalz*, $C_{20}H_3KCl_4S_2O_6$ ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich in Gestalt mikroskopischer Kugeln abscheidet. Seine weingeistige Lösung fällt essigsauren Baryt nicht, auf Zusatz von Wasser erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte.

§ 1721. Nitrosulfonaphtalinsäure[2]), Sulfonitronaphtalinsäure, $C_{20}H_7(NO_4)S_2O_6$. Behandelt man Nitronaphtalin in der Wärme mit rauchender Schwefelsäure, so erhält man eine rothe Lösung, die nach und nach braun wird. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Flüssigkeit mehr oder weniger unangegriffenes Nitronaphtalin aus. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensauren Salzen erhält man die nitronaphtalinsauren Salze.

Die Nitrosulfonaphtalinsäure bildet sich auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfonaphtalinsäure.

Sie bildet mikroskopische rhombische Blättchen.

---

1) Laurent (1849), a. a. O.
2) Laurent (1843), a. a. O.

Schwefelammonium scheint sie in Naphthionsäure (§ 1734) zu verwandeln.

Die *nitrosulfonaphtalinsauren Salze* entzünden sich beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in Nadeln.

Das *Kalisalz* bildet beim freiwilligen Verdunsten unregelmässige Krystalle.

Das *Kalksalz*, $C_{20} H_6 Ca (N O_4) S_2 O_6$ ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Die Binitrosulfonaphtalinsäure[1]), $C_{20} H_6 (N O_4)_2 S_2 O_6$ bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure auf Sulfonaphtalinsäure.

Sein *Ammoniaksalz*, $C_{20} H_5 (N H_4) (N O_4)_2 S_2 O_6$ krystallisirt in gelben Nadeln. Ammoniumsulfhydrat zersetzt dieses Salz unter Bildung einer eigenthümlichen Säure (Nitronaphthionsäure?) und Absatz von Schwefel.

§ 1722. Disulfonaphtalinsäure[2]), Thionaphtalinsäure, Naphtinunterschwefelsäure, Thionaphtyldichionschwefelsäure, $C_{20} H_6 S_4 O_{12}$. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Naphtalin ist die Sulfonaphtalinsäure nicht immer das einzige Product: es bildet sich ausserdem eine kleine Menge einer anderen Säure, welche doppelt so viel wasserfreie Schwefelsäure als die Sulfonaphtalinsäure enthält. Um beide Säuren zu trennen, wird die saure Flüssigkeit, welche durch Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten worden ist, ungefähr zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt gesättigt; es scheidet sich dabei hauptsächlich sulfonaphtalinsaurer Baryt ab; die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann vollständig mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung im Wasserbade abgedampft und dann in das zwei- bis dreifache Volumen Alkohol gegossen; hierbei scheidet sich der disulfonaphtalinsaure Baryt in körnigen Krystallen aus. Um die Krystalle zu reinigen, wäscht man sie mit Alkohol ab.

Man scheidet aus dem Barytsalze die Säure mittelst Schwefelsäure ab, entfernt die überschüssige Säure durch Bleioxyd und fällt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff. Beim Abdampfen

---

1) Laurent (1850), a. a. O.

2) Berzelius (1837), a. a. O.; Laurent (1849), a. a. O.

der Lösung im Vacuum trocknet sie zu einer blättrig krystallinischen, nicht ganz farblosen Masse ein.

Die Disulfonaphtalinsäure fühlt sich talkig an, schmeckt sauer und zugleich bitter, wird an der Luft feucht und färbt sich. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

§ 1723. Die *disulfonaphtalinsauren Salze* sind den sulfonaphtalinsauren Salzen sehr ähnlich; sie sind leicht löslich in Wasser, aber im Allgemeinen weniger löslich, als diese letzteren in Alkohol. Sie besitzen einen sauren, etwas metallischen Geschmack, ertragen eine höhere Temperatur, ohne sich zu zersetzen, und entwickeln in schon starker Hitze Naphtalindämpfe und etwas schweflige Säure.

Die Disulfonaphtalinsäure ist eine zweibasische Säure; ihre neutralen Salze haben die allgemeine Formel:

$$C_{20} H_6 M_2 S_4 O_{12}.$$

Das *Ammoniaksalz* wird beim freiwilligen Verdunsten als weisse, körnige Masse erhalten; die Lösung wird beim Abdampfen in der Wärme sauer.

Das *Kalisalz* ist körnig und in Alkohol wenig löslich.

Das *Natronsalz* krystallisirt schwierig; es ist ziemlich löslich in Alkohol.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_6 Ba_2 S_4 O_{12}$ ist wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, und wird beim Verdampfen der wässrigen Lösung als nicht krystallinische Masse erhalten.

Das *Bleisalz*, $C_{20} H_6 Pb_2 S_4 O_{12} + 4 Aq.$ ist dem Barytsalz sehr ähnlich; es ist leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 4 Atome = 6,8 Proc. Wasser, welche bei 220° entweichen.

§ 1724. Sulfonaphtalin [1]), $C_{40} H_{14} S_2 O_4$. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über im Schmelzen erhaltenes Naphtalin, so wird die Schwefelsäure absorbirt und das Naphtalin verwandelt sich in eine schönrothe syrupdicke Flüssigkeit; es bildet sich Sulfonaphtalin, wenn man überschüssiges Naphtalin anwendet. Man löst das Product in Wasser; dadurch scheidet sich Sulfonaphtalin, so wie unangegriffenes Naphtalin ab. Um das Sulfonaphtalin zu reinigen, kocht man das Product mit Wasser, bis aller Geruch ver-

1) Berzelius (1837), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

schwunden ist; das Sulfonaphtalin bleibt als eine salbenartige Masse zurück, welche beim Erkalten erstarrt. Man krystallisirt sie aus wässrigem Alkohol um, welcher eine gewisse Menge einer anderen fremden, in wässrigem Weingeist wenig löslichen Substanz abscheidet [1]).

Das Sulfonaphtalin krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung in bei 70° schmelzenden, geruch- und geschmacklosen Warzen. Es erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse, die beim Reiben elektrisch wird. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Es ist nur sehr wenig löslich in Wasser; besser löst es sich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten als Pulver oder in hellen Tröpfchen abscheidet.

Durch siedendes Kali wird es nicht angegriffen.

Königswasser löst es in der Siedehitze auf, ohne es in Schwefelsäure überzuführen.

§ 1725. Lässt man auf Naphtalin überschüssige wasserfreie Schwefelsäure einwirken, so bildet sich ausser kleinen Mengen von Sulfonaphtalinsäure und Disulfonaphtalinsäure eine dritte Säure, welche Berzelius *Sulfoglutinsäure* (Hyposulfoglutinsäure) genannt hat. Setzt man zu dem Product der Reaction Wasser, neutralisirt dann die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und dampft das Product ab, so scheidet sich das Natronsalz der neuen Säure als pechige Masse aus. Man trennt das schwefelsaure und kohlensaure Natron durch Krystallisation und mischt die Mutterlauge, so wie das in etwas Wasser gelöste pechige Salz mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, um die Sulfoglutinsäure zu fällen.

Sie ist ein zäher, terpentinähnlicher, brauner Körper. Man trocknet denselben bei 50°, um alle Salzsäure auszutreiben, löst ihn in Ammoniak und setzt zu der Lösung eine sehr verdünnte siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd; es bildet sich dadurch ein gelblichbrauner, pflasterähnlicher Niederschlag, der einen harzartigen Körper enthält; das sulfoglutinsaure Bleioxyd bleibt in Lösung.

Die farblose, filtrirte und abgedampfte Lösung giebt das Salz rein; man scheidet die Säure daraus durch Schwefelwasserstoff ab.

Die Sulfoglutinsäure bildet im trocknen Zustande eine harte,

---

1) Berzelius giebt dieser Substanz den Namen *Sulfonaphtalid* ($C_{24}H_{10}SO_2$); sie scheint nur Naphtalin zu sein, welches etwas Sulfonaphtalin enthält.

glasartige und nichtkrystallinische, gelbliche Masse; ihr Geschmack ist säuerlich und etwas bitter; sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether. Die wässrige mittelstarke Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure milchig, und scheidet nach und nach klebrige, farblose und durchscheinende Tropfen ab.

Begleiter des Naphtalins.

§ 1725a. Paranaphtalin[1]), Anthracen, $C_{30}H_{12}$(?). Fractionirt man die Producte der Destillation des Steinkohlentheers, so erhält man als mittleres Product eine ölartige Substanz, welche Naphtalin und Paranaphtalin gelöst enthält; man kühlt das rohe Product bis unter — 10° ab und bringt den dadurch erhaltenen krystallinischen Absatz auf Leinwand; man presst ihn aus und behandelt ihn mit Alkohol, welcher das Naphtalin und den Rest der Oelsubstanz auflöst, das Paranaphtalin aber fast gänzlich zurücklässt. Man reinigt letzteres durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren.

Das Paranaphtalin schmilzt bei 180° und siedet erst über 300°; beim Sublimiren condensirt es sich zu schuppigen Krystallen. Seine Dampfdichte betrug (bei 450° genommen) 6,741. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol; Terpentinöl ist sein bestes Lösungsmittel.

Bei der Analyse erhielt man folgende Resultate:

	Dumas und Laurent.			*Zusammensetzung des Naphtalins.*
Kohlenstoff	92,04	92,34	92,70	93,74
Wasserstoff	5,96	5,82	6,37	6,26
				100,00.

Demnach scheint das Paranaphtalin isomer mit dem Naphtalin zu sein.

Laurent beschrieb mehrere Derivate des Naphtalins. Chlor greift diesen Körper langsam unter Entwickelung von Salzsäure an; um die Einwirkung vollständig zu machen, muss man das Naphtalin pulvern, in dünner Schicht auf einer Schale mit flachem Boden ausbreiten und die Schale in ein Glas mit weitem Halse bringen, in

1) J. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 182; Ann. der Chem. und Pharm. V. p. 5; Poggend. Annal. XXVI. p. 517; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LV. p. 220; LXXII. p. 415; Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 287.

welches man einen Strom Chlorgas eintreten lässt. Man lässt das Gas 48 Stunden lang mit dem Product zusammen; nach Ablauf dieser Zeit kocht man das Product mit Aether, welcher das gechlorte Derivat (*Chloranthracenese*) auflöst und es bei freiwilligem Verdunsten in länglichen, glänzenden und gelblichen Prismen abscheidet. Diese Krystalle enthalten $C_{40} H_{10} Cl_2$.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Paranaphtalin in der Wärme auf und färbt sich dabei schmutziggrün.

Kocht man Paranaphtalin einige Augenblicke mit Salpetersäure, so entwickeln sich reichliche rothe Dämpfe und es schwimmt eine röthliche, zum grössten Theil aus einem Nitroderivat $C_{20} H_{10} (N O_4)_2$ bestehende Masse oben auf. Man krystallisirt sie aus siedendem Aether um. Das Nitroderivat (*salpetrigsaure Anthracenese*) krystallisirt in langen, orangegelben, in Wasser unlöslichen, in siedendem Wasser wenig, in warmem Aether leicht löslichen Nadeln. Vorsichtig in einer kleinen Röhre erhitzt, giebt es ein gelbliches Sublimat (*Paranaphtalese*, *Anthracenuse*); bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion. Schwefelsäure löst es auf und färbt sich dabei braun. Weingeistige siedende Kalilösung greift es ebenfalls unter Braunfärbung an; Säuren fällen aus dieser Lösung eine braune Substanz.

Laurent hat zwei andere Producte (*trinitrite hydraté d'anthracénèse*, *nitrite d'anthracénèse*) beschrieben, deren Zusammensetzung noch nicht hinlänglich festgestellt ist.

Kocht man Paranaphtalin mit Salpetersäure bis zur vollendeten Lösung und lässt dann die Flüssigkeit erkalten, so erfüllt sie sich nach einigen Stunden mit feinen, durchsichtigen und fast farblosen Nadeln (nitrite hydraté d'anthracénose). Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Er ist schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Bei längerem Schmelzen entwickelt er eine flockige und krystallinische Substanz (*Anthracenuse*) und scheidet Kohle ab. In einem Rohre plötzlich erhitzt, zersetzt er sich unter Explosion. Er enthält wahrscheinlich $C_{30} H_9 (NO_4) O_4$:

	Laurent.	*Theorie.*
Kohlenstoff	66,5	67,4
Wasserstoff	3,6	3,3
Stickstoff	5,8	5,2

§ 1725 b. Metanaphtalin. Pelletier und Walter [1]) bezeichnen mit diesem Namen einen festen Kohlenwasserstoff, welcher bei der Destillation des Fichtenharzes in den Gasfabriken mit den letzten Antheilen übergeht.

Zwischen Fliesspapier ausgepresst und wiederholt aus starkem Alkohol umkrystallisirt, bildet dieser Kohlenwasserstoff farblose, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, geschmacklose, etwas nach Wachs riechende Schuppen. Er verändert sich weder an der Luft, noch am Lichte. Er schmilzt bei 70° und siedet bei 235°. Er ist vollkommen unlöslich in Wasser, wenig löslich in der Kälte in gewöhnlichem Alkohol, leicht löslich in der Wärme in absolutem Alkohol. Aether, Steinöl, Terpentinöl und andere flüssige Kohlenwasserstoffe lösen ihn noch leichter auf.

Er gab bei der Analyse:

	Pelletier und Walter.			*Dumas* [2]).	*Zusammensetzung des Naphtalins.*
Kohlenstoff	92,43	92,30	92,59	92,1	93,74
Wasserstoff	6,45	6,09	6,75	6,9	6,26
					100,00.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt in der Wärme das Metanaphtalin und scheint keine Verbindung mit dieser Substanz einzugehen. Salpetersäure bildet in der Wärme eine harzähnliche Substanz.

Leitet man Chlor über im Schmelzen erhaltenes Metanaphtalin, so entwickelt sich Salzsäure und es bildet sich eine grüne harzähnliche Substanz, welche sich in absolutem Alkohol weit weniger löst als das Metanaphtalin.

§ 1725 c. Kohlenwasserstoffe der benzoësauren Salze. § 1512 (Bd. III. p. 224) sind zwei mit dem Naphtalin isomere Kohlenwasserstoffe beschrieben worden, welche das Benzophoron bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalkes begleiten.

1) J. Pelletier und Walter (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 269; Poggend. Ann. XLIV. p. 81; Dumas, Compt. rend. VI. p. 460; Poggend. Ann. XLIV. p. 110; Journ. für prakt. Chem. XIV. p. 214.

2) Dumas giebt dieser Substanz den Namen *Retisteren* und glaubt nicht, dass sie mit dem Naphtalin isomer sei.

Naphtylamin.

Syn.: Naphtalidam, Naphtalidin, Naphtyl- und Wasserstoffazotür.

Zusammensetzung: $C_{20}H_9N = NH_2(C_{20}H_7)$.

§ 1726. Das Naphtylamin[1]) bildet sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Nitronaphtalin.

$$\underbrace{C_{20}H_7(NO_4)}_{\text{Nitronaphtalin.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{20}H_9N}_{\text{Naphtylamin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Nach Zinin verfährt man bei der Destillation auf folgende Weise: Man übergiesst 1 Th. Nitronaphtalin mit 10 Th. starkem Weingeist und fügt so viel Ammoniak hinzu, dass das Nitronaphtalin sich ganz oder zum grössten Theile löst. Man übersättigt die Flüssigkeit nun mit Schwefelwasserstoffgas, bis die Lösung eine schmutzig-grüne Farbe angenommen hat. Man lässt sie einen Tag lang stehen, während welcher Zeit sie einige Schwefelkrystalle absetzt, der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast ganz verschwindet und ein starker Ammoniakgeruch bemerklich wird. Man destillirt den Alkohol ab; dabei scheidet sich viel Schwefel ab und die Flüssigkeit stösst beim Kochen so stark, dass die Destillation unterbrochen werden muss, worauf das Filtrat weiter destillirt wird, dabei tritt aber wieder der Uebelstand des Stossens der Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefel ein. Es ist daher rathsamer, die weingeistige Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und schwefelsaures Ammoniak sich ausscheidet; durch Zusatz von grösseren Mengen Schwefelsäure erstarrt die Flüssigkeit zu einem dünnen Krystallbrei aus schwefelsaurem Naphtylamin bestehend. Man filtrirt das schwefelsaure Salz ab, krystallisirt es aus siedendem Weingeist um und fällt die Base aus der wässrigen Lösung durch überschüssiges Ammoniak. Nach einigen Minuten scheidet sich das Naphtylamin krystallinisch aus, wobei sich die Flüssigkeit mit Nadeln füllt.

Piria benutzt die Leichtigkeit, mit welcher die thionaphtamsauren Salze (§ 1733) in Naphtylamin übergehen, zur Darstellung

---

1) Zinin (1842), Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 140; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 283; Piria, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXI. p. 217; Lesbos, Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 244; Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV. p. 370; Béchamp, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLII. p. 186; Ann. d. Chem. und Pharm. XCII. p. 401.

dieser Base. Das Ammoniaksalz dieser Säure wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; beim Erwärmen der Flüssigkeit erfolgt die Zersetzung schon, bevor die Flüssigkeit zu sieden beginnt; das schwefelsaure Naphtylamin scheidet sich in blättrigen krystallinischen Massen ab. Bei weiterem Erhitzen bis zum Sieden löst sich das Salz wieder und alle Thionaphtamsäure wird dann vollständig zersetzt. Das beim Erkalten herauskrystallisirende Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt und dann in heisser wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt:

$$\underbrace{2\,C_{20}H_9NS_2O_6}_{\text{Thionaphtamsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{2\,C_{20}H_9N,\ HO,\ SO_3}_{\text{Schwefelsaures Naphtylamin.}}.$$

Nach Béchamp benutzt man die Einwirkung von Eisenoxydulsalzen auf Nitronaphtalin zur Darstellung des Naphtylamins:

$$\underbrace{C_{20}H_7(NO_4)}_{\text{Nitronaphtalin.}} + 12\,FeO + 2\,HO = \underbrace{C_{20}H_9N}_{\text{Naphtylamin.}} + 6\,Fe_2O_3.$$

Erwärmt man Nitronaphtalin mit einer etwas concentrirten Lösung von essigsaurem Eisenoxydul (worin 2 Th. Eisen auf je 1 Th. Nitronaphtalin) in einem Kolben, auf welchen zur Abhaltung der Luft eine fein ausgezogene Glasröhre aufgesetzt ist, etwa $^1/_4$ Stunde lang bis auf 100°, so ist das Nitronaphtalin vollständig in Naphtylamin verwandelt. Man füllt dann den Kolben mit siedendem Wasser, lässt den Niederschlag sich absetzen, wiederholt dies, zieht dann den auf einem Filter gesammelten Niederschlag mit siedendem Weingeist von 86% aus, destillirt aus dem Auszug den Weingeist möglichst rasch ab und behandelt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure, wo bei hinlänglicher Concentration sich eine krystallinische Masse von schwefelsaurem Naphtylamin bildet, das durch Umkrystallisiren gereinigt und dann wie oben angegeben zersetzt wird.

Man kann auch in folgender Weise verfahren: 1 Th. Nitronaphtalin, 1,5 Th. Eisenfeile und eine dieses Gemenge bedeckende Menge käuflicher Essigsäure werden in einer geräumigen Retorte erwärmt, gleich nach Beginn der Einwirkung das Feuer entfernt, nach Beendigung der Einwirkung die Retorte in ein Sandbad bis zum Hals eingelegt und erhitzt, wo zuerst die Essigsäure und später gegen 300° das Naphtylamin übergeht.

Das Naphtylamin krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden, flachen Nadeln, schmilzt bei 50°, siedet bei etwa 300° und destillirt

unverändert über. Es hat einen starken unangenehmen Geruch, schmeckt scharf und bitter, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Aether oder heissem Weingeist, aus welcher Lösung es durch Wasser niedergeschlagen wird. Wird es lange Zeit bei 20—25° in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so sublimirt es in dünnen biegsamen Blättchen. Es reagirt auf Lakmus nicht alkalisch.

Es verändert sich an der Luft etwas und färbt sich dabei violett. Es löst sich leicht in Säuren und bildet weisse, gewöhnlich sehr deutlich krystallisirte Salze. Ammoniak scheidet es aus seinen Verbindungen ab.

Trocknes Chlor verändert das Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in der Wärme aber bildet es einen harzähnlichen Körper.

Schwefelkohlenstoff verwandelt es in Dinaphtyl-Sulfocarbamid (§ 120).

§ 1727. Die Naphtylaminsalze geben mit Eisenchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, Goldchlorid, im Allgemeinen mit allen Oxydationsmitteln eine charakteristische Reaction: sie bilden mit diesen Reagentien einen schönen azurblauen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird; dieser Niederschlag ist ein Oxydationsproduct, welches Piria *Naphtameïn* nennt.

Es ist ein leichtes, amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe, dem Orceïn ähnlich, in Wasser, Kali und Ammoniak unlöslich, auch in Alkohol löst es sich nur wenig, in Aether dagegen leicht und mit Purpurfarbe; beim Verdunsten der Lösung fällt das Cinnameïn wieder als amorphes Pulver nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit indigblauer Farbe, durch Wasser wird es unverändert daraus gefällt. In starker Essigsäure löst es sich mit schön violetter Farbe; Wasser fällt es aus dieser Lösung nicht, eben so wenig Weinsäure.

Beim Erhitzen schmilzt das Naphtameïn unter Zersetzung und Entwickelung eines aromatischen nach Naphtalin riechenden Dampfes, und Zurücklassung eines Kohlenrückstandes. Indem das Naphtylamin in Naphtameïn übergeht, verliert es Wasserstoff und die Elemente des Ammoniaks.

Das salzsaure Naphtylamin enthält $C_{20}H_9N$, HCl. Es krystallisirt aus einer wässrigen Lösung in feinen, asbestähnlichen

Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Im feuchten Zustande wird es an der Luft schnell roth; es kann durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht gereinigt werden. In der Wärme verflüchtigt es sich zum Theil, während zugleich ein kleiner Theil zersetzt wird; das Sublimat bildet krystallinische, leichte, weisse Flocken; in diesem Zustande wird es an der Luft nicht verändert.

Piria stellt das salzsaure Naphtylamin auf folgende Weise dar: man erhitzt eine wässrige und ziemlich concentrirte Lösung eines thionaphtamsauren Alkalis, bis es fast zu sieden beginnt. Man setzt reine Salzsäure hinzu und lässt darauf das Gemenge einige Augenblicke aufkochen; ist die Lösung sehr concentrirt, so bildet sich selbst warm noch ein krystallinischer Niederschlag aus schwefelsaurem und salzsaurem Naphtylamin bestehend; in diesem Falle setzt man Wasser hinzu und erhitzt, bis der Niederschlag wieder vollkommen aufgelöst worden ist. Man fällt darauf alle Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum, erhitzt und filtrirt die siedende Flüssigkeit, um den schwefelsauren Baryt abzuscheiden. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Naphtylamin in langen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehenden Nadeln. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Mutterlauge krystallisirt eine neue Menge dieses Salzes.

Das chlorplatinsaure Naphtylamin, $C_{20}H_9N$, HCl, $PtCl_2$ ist ein gelber Niederschlag, der sich wenig in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether löst; beim Erkalten einer wässrigen und siedenden Lösung krystallisirt es unverändert.

Das chlorquecksilbersaure Naphtylamin ist ein Niederschlag, der auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer weingeistigen Naphtylaminlösung entsteht. Der Niederschlag ist löslich in siedendem Wasser und setzt sich daraus krystallinisch ab.

Das salpetersaure Salz enthält $C_{20}H_9N$, NHO_6. Das Naphtylamin löst sich in schwacher, siedender Salpetersäure zu einer farblosen oder schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit auf; aus der Lösung setzen sich beim Erkalten kleine glänzende Blättchen von salpetersaurem Naphtylamin ab.

Concentrirte Salpetersäure färbt alle Naphtylaminsalze dunkelviolett und verwandelt sie endlich in ein braunes Pulver.

Das neutrale schwefelsaure Naphtylamin enthält $C_{20}H_9N$, S_2O_6, $2HO$. Das Naphtylamin löst sich in schwach erwärmter concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit,

die auf Zusatz von Wasser sich sogleich mit Krystallen des neutralen schwefelsauren Salzes erfüllt. Im feuchten Zustande wird das Salz an der Luft roth.

Das phosphorsaure Salz bildet sehr feine, in Wasser und siedendem Wasser leicht lösliche Nadeln, die an der Luft schnell roth werden; man erhält sie beim Mengen einer weingeistigen Lösung von Naphtylamin mit einer Lösung von gewöhnlicher Phosphorsäure. Wendet man vorher geglühte Phosphorsäure an, so bildet sich ein weisser, pulverförmiger, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslicher Niederschlag.

Das neutrale oxalsaure Salz, $2\,C_{20}H_9N,\ C_4O_6,\ 2\,HO$ bildet dünne, silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen. Bei der trocknen Destillation giebt es ausser anderen Producten auch Dinaphtyl-Carbamid (§ 120).

Das saure oxalsaure Salz, $C_{20}H_9N,\ C_4O_6,\ 2\,HO$ krystallisirt in weissen, in Wasser und Alkohol löslichen Warzen; es zersetzt sich bei der trocknen Destillation und giebt ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver.

Nitroderivate des Naphtylamins.

§ 1728. Nitronaphtylamin [1]), $C_{20}H_8\,(NO_4)\,N$. Beim Behandeln des Binitronaphtylamins mit Schwefelwasserstoff erhielt Laurent eine carminrothe Base, die wahrscheinlich Nitronaphtylamin ist.

Der Analogie nach kann man schliessen, dass diese Base durch reducirende Agentien in Azonaphtylamin (siehe § 1711) verwandelt werde.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des Naphtylamins.

§ 1729. Azonaphtylamin [2]), Seminaphtalidam, $C_{20}H_{10}N_2$. Diese Base ist ein Product der Umwandelung des Binitronaphtalins. Letzteres löst sich ziemlich leicht in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol zu einer dunkelcarmoisinrothen Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach und nach ihre Farbe verliert und bei der vollständigen Sättigung grünlichbraun wird. Man erhitzt

1) Laurent, Compt. rend. XXXI. p. 38.

2) Zinin (1844), Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 29; LVII. p. 173.

sie darauf bis zum Sieden, wobei sich viel Schwefel abscheidet. Sobald aller Schwefel abgeschieden worden ist, setzt man Wasser hinzu, kocht von Neuem und filtrirt die siedende Flüssigkeit schnell. Beim Erkalten scheidet sich sodann eine grosse Menge dünner, glänzender, kupferrother Nadeln ab [1]). Diese Substanz wird farblos, wenn man sie abwechselnd aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Aus Alkohol setzt sie sich in stark glänzenden Nadeln ab.

Das Azonaphtylamin ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether; die Lösung ist bräunlichgelb und verändert sich an der Luft schnell, wobei sie trübe wird und sich noch dunkler färbt.

Im trocknen Zustande lässt es sich unverändert aufbewahren. Es schmilzt bei 160°; bis über 200° erhitzt, siedet es und destillirt über, während ein anderer Theil sich zersetzt und verkohlt.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter dunkelvioletter Färbung auf, welche monatelang unverändert bleibt; auf Zusatz von Wasser verwandelt sich die Flüssigkeit sogleich in eine röthlichweisse krystallinische Masse.

Die weingeistige Lösung wird durch alle Säuren entfärbt, wobei sich krystallinische Massen bilden. Ammoniak fällt es daraus unverändert.

§ 1730. Das Azonaphtylamin bildet vorzugsweise saure Salze.

Das *salzsaure Salz* enthält $C_{20}H_{10}N_2$, 2 HCl. Um es darzustellen, setzt man starke Salzsäure tropfenweise zu einer weingeistigen, kalten und concentrirten Lösung der Base, während die Flüssigkeit in einem Frostgemisch steht. Das Gemenge erstarrt zu einem aus Krystallblättchen bestehenden Brei, den man mit Alkohol wäscht. Die Lösung dieses Salzes verändert sich an der Luft und färbt sich. Es kann nicht sublimirt werden.

Das *chlorplatinsaure Salz* bildet ein gelblichbraunes, wenig lösliches Pulver.

---

1) Die rothe Färbung des Azonaphtylamins rührt von einer fremden Substanz her, die in Alkohol weit leichter löslich ist, als die Base selbst. Die färbende Substanz krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, matten Nadeln, welche in einer Röhre erhitzt, zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen und sodann ohne Explosion destilliren, sich dabei aber theilweise zersetzen.

Das *chlorquecksilbersaure Salz* krystallisirt in leicht löslichen grossen Tafeln.

Das *zweifach schwefelsaure Salz*, $C_{20}H_{10}N_2, S_2O_6, 2HO$, vermittelst verdünnter Schwefelsäure und einer weingeistigen Lösung von Azonaphtylamin erhalten, ist ein weisses, in Wasser und Alkohol wenig lösliches Pulver. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, die sich weniger leicht in Wasser, als die freie Base lösen.

Das *phosphorsaure Salz* bildet glänzende Blättchen, die beständiger sind als das zweifach schwefelsaure Salz, sich wenig in Wasser und Alkohol lösen und aus diesen Flüssigkeiten fast unverändert krystallisiren.

Das *oxalsaure Salz* ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich schwer in Wasser, schwerer noch in Alkohol und Aether löst. Aus einer siedend bereiteten Auflösung scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab.

Das *weinsaure Salz* krystallisirt in feinen, strahligen Nadeln. Dieselben sind weiss, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, weniger löslich in Aether. In Auflösung zersetzt sich das Salz, in trocknem Zustande hält es sich besser.

Schwefelsaure Derivate des Naphtylamins.

§ 1731. Es giebt zwei isomere Säuren, die *Thionaphtamsäure* und die *Naphtionsäure*, welche die Elemente des Naphtylamins und der wasserfreien Schwefelsäure enthalten:

$$C_{20}H_9NS_2O_6 = C_{20}H_9N + 2SO_3.$$

Diese Säuren entstehen entweder aus Schwefelsäure und Dinaphtyl-Carbamid (§ 120), oder Nitrosulfonaphtalinsäure und Ammoniumsulfhydrat, oder endlich aus Nitronaphtalin und schwefligsaurem Ammoniak.

§ 1732. Thionaphtamsäure [1]), $C_{20}H_9NS_2O_6$. Man erhält das Ammoniaksalz dieser Säure bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitronaphtalin.

Man erhitzt 200 Gr. Nitronaphtalin in einem Ballon auf einem Sandbad in 1 Kilogr. Weingeist gelöst, setzt dann 1 Kilogr. einer

---

1) Piria (1850), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXI. p. 217; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVIII. p. 31; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 56; Pharm. Centralbl. 1851 p. 380; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 500.

Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von 1,24 spec. Gewicht hinzu und fährt unter Umrühren fort zu erwärmen.

Die Mischung wird zuerst roth, dann gelb; bei fortgesetztem Erwärmen, so dass die Mischung schwach siedet, scheidet sich zweifach schwefligsaures Ammoniak in Krystallkrusten aus, welche das regelmässige Sieden verhindern. Man versetzt die sauer reagirende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, bis sie eine alkalische Reaction angenommen hat, und wiederholt dies, so lange als die Flüssigkeit bei dem Sieden saure Reaction annimmt, und unterhält das Sieden, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Wasser ohne Trübung auflöst.

Wenn man das wiederholte Sättigen unterliesse, so würde die Thionaphtamsäure, eines der Hauptproducte der Reaction, zum Theil zerstört und in einen harzähnlichen Körper verwandelt werden, dessen Gegenwart den Gang der Operation noch mehr erschweren würde.

Bei Anwendung der angewendeten Quantitäten ist die Operation gewöhnlich nach achtstündigem Sieden beendigt. Die Flüssigkeit ist dann meist in zwei Schichten getheilt, eine obere weingeistige Lösung der Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins und eine untere wässrige, von schwefelsaurem Ammoniak und dem überschüssig angewendeten schwefligsauren Ammoniak.

Die obere Schicht wird über freiem Feuer bis zur ölartigen Consistenz eingedampft und sodann an einem kühlen Orte 24 Stunden lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit gesteht sodann zu einer aus orangegelben Krystallblättern bestehenden Masse, aus dem Ammoniaksalz der Thionaphtamsäure bestehend. Das so erhaltene thionaphtamsaure Ammoniak wird in das Kalisalz umgewandelt, welches zur Darstellung der übrigen Salze dient.

Die schwere und nicht krystallisirbare Mutterlauge, von welcher die Krystalle des thionaphtamsauren Ammoniaks getrennt worden sind, enthält das Ammoniaksalz der Naphtionsäure.

Die Thionaphtamsäure lässt sich in freiem Zustande nicht darstellen. Bei dem Versuche, sie aus dem thionaphtamsauren Ammoniak vermittelst einer Säure abzuscheiden, zerfällt sie in Schwefelsäure und in Naphtylamin; selbst Essigsäure bewirkt diese Zersetzung.

§ 1733. Die thionaphtamsauren Salze sind sämmtlich löslich und krystallisirbar; sie krystallisiren meist in grossen, perlmutterglänzenden Krystallen, zeigen eine schwach röthliche oder

amethystblaue Färbung, die vielleicht immer von der Einwirkung der Luft herrührt. Ihre Lösungen werden durch kein Reagens gefällt. Sie verändern sich an der Luft schnell, wobei sie sich rothbraun färben, dies tritt besonders bei Gegenwart von freien Säuren und Mitwirkung von Wärme und Licht ein. Die Alkalien tragen dagegen zur Haltbarkeit bei, selbst wenn sie in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie den Reagenspapieren nur eine schwache-Färbung ertheilen.

Wird ein thionaphtamsaures Salz mit überschüssigem, gelöstem Kalk destillirt, so erhält man Naphtylamin als ölartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt. Kocht man ein thionaphtamsaures Salz mit einer Säure, so zersetzt es sich und man erhält ein Naphtylaminsalz.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt sich in rothen, glimmerartigen Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol leicht auflösen. Es ist weniger haltbar als die übrigen thionaphtamsauren Salze. Um das bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitronaphtalin erhaltene rohe Product zu reinigen, löst man es in der doppelten Menge siedenden Wassers und lässt es krystallisiren. Um der Zersetzung vorzubeugen, ist es zweckmässig, zu der Lösung einige Tropfen Ammoniak zuzusetzen.

Das *Kalisalz*, $C_{20} H_8 K N S_2 O_6$ wird dargestellt, indem man thionaphtamsaures Ammoniak so lange mit kohlensaurem Kali kocht, als sich noch ammoniakalische Dämpfe entwickeln. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das thionaphtamsaure Kali in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättchen heraus; es löst sich leicht in Wasser; bei Zusatz von kaustischem oder kohlensaurem Kali ist es weniger löslich; in Alkohol löst es sich nicht beträchtlich.

Das *Natronsalz* wird wie das Kalisalz dargestellt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem; beim Erkalten scheidet es sich in röthlichen, glasglänzenden Blättchen aus. In einer Lösung von kohlensaurem Natron ist es nur wenig löslich.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_8 Ba N S_2 O_6 + 3 Aq.$ wird durch doppelte Zersetzung durch Mischen concentrirter und siedender Lösungen von Chlorbaryum und thionaphtamsaurem Kali dargestellt. Beim Erkalten scheidet es sich in röthlichen, glimmerartigen Blättchen aus.

Das *Kalk-* und *Magnesiasalz* sind leicht löslich.

Das *Bleisalz* erhält man, indem man salpetersaures Bleioxyd in eine siedende concentrirte Lösung von thionaphtamsaurem Kali

giesst. In dem Masse, als die Flüssigkeit erkaltet, setzt sich das Bleisalz in Krystallkörnern ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Es ist nothwendig, dass das thionaphtamsaure Kali im Ueberschusse angewendet werde; ohne diese Vorsichtsmassregel würde ein Doppelsalz, aus gleichen Atomen salpetersaurem und thionaphtamsaurem Bleioxyd bestehend, gefällt werden. Das thionaphtamsaure Bleioxyd scheidet sich als krystallinisches, leichtes, röthliches Pulver nieder, das sich sehr wenig in Wasser, fast nicht in Alkohol löst.

Mischt man concentrirte und fast siedende Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und mit Essigsäure angesäuertem essigsaurem Bleioxyd, so scheidet sich beim Erkalten ein Doppelsalz in Form von Blättchen aus. Es ist bei dieser Darstellung unerlässlich, das essigsaure Bleioxyd im Ueberschusse anzuwenden.

Dieses Doppelsalz enthält gleiche Atome von *essigsaurem* und *thionaphtamsaurem Bleioxyd*. Es ist wenig löslich in der Kälte, löslicher in der Wärme. Es ist perlmutterglänzend und von röthlicher Farbe. Mit Schwefelsäure behandelt, giebt es Essigsäure und die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure.

§ 1734. Naphtionsäure [1]), Sulfonaphtalidamsäure, $C_{20}H_9NS_2O_6$. Diese Säure findet sich in der Mutterlauge, aus welcher das thionaphtamsaure Ammoniak abgeschieden worden ist.

Wenn man die Mutterlauge, welche das naphtionsaure Ammoniak enthält, bis auf 100° erhitzt und sodann überschüssige Salzsäure hinzusetzt, so entwickelt sich schweflige Säure, von dem schwefligsauren Ammoniak herrührend, das an der Reaction keinen Theil genommen hat, und zugleich fällt die Naphtionsäure als röthlichweisses krystallinisches Pulver nieder. In diesem Zustande enthält sie eine grosse Menge einer röthlichvioletten Substanz und Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure. Um sie von diesen Körpern zu reinigen, wäscht man sie mit Wasser und Alkohol, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist; das, was ungelöst zurückbleibt, ist rohe Naphtionsäure. Um sie vollkommen rein zu haben, verwandelt man sie in das Kalk- oder Natronsalz, reinigt das Product durch Umkrystallisiren und fällt es, sobald es farblos geworden ist, mit einem geringen Ueberschusse von reiner Salzsäure; man wäscht die Säure mit Wasser und Alkohol. Die Naphtionsäure verändert sich, be-

1) Piria (1851), a. a. O.

sonders im feuchten Zustande an der Luft leicht; es ist deshalb rathsam, das Auswaschen in einem Verdrängungsapparate vorzunehmen und durch Kochen von der Luft befreites Wasser anzuwenden.

Nach Laurent [1]) bildet sich die Naphtionsäure auch bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Nitrosulfonaphtalinsäure (§ 172f), so wie bei der von Dinaphtyl-Carbamid (§ 120) auf concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man das Dinaphtyl-Carbamid mit letzterer Säure, so entweicht Kohlensäure und aus der Flüssigkeit setzt sich beim Verdünnen mit Wasser Naphtionsäure ab.

Die aus einer Lösung kalt gefällte Naphtionsäure ist ein weisses, dem Asbest ähnliches, voluminöses Pulver; aus siedenden Lösungen schlägt sie sich in kleinen, weissen, leichten, seidenartigen Krystallen nieder. Sie ist geruch- und geschmacklos und röthet Lakmus; sie löst sich kaum in Wasser und Alkohol; 1 Th. Säure braucht bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 2000 Th. Wasser; in siedendem Wasser ist sie leichter löslich. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter Bildung von schwefliger Säure und Verbreitung eines aromatischen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruches; es bleibt dabei ein Kohlenrückstand.

Sie sättigt vollkommen die alkalischen Basen; mit den Oxyden der schweren Metalle bildet sie sauer reagirende Salze.

Sie treibt die Essigsäure aus den essigsauren Salzen schon bei gewöhnlicher Temperatur aus.

Concentrirte siedende Salzsäure löst die Säure nicht, eben so wenig zersetzt sie dieselbe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie besonders in der Wärme auf. Die Lösung ist klar und farblos; sie wird durch Wasser gefällt; sie kann bis auf 200° erhitzt werden, ohne dass sie sich zersetzt; bei 220° etwa fängt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure an, sich zu schwärzen.

Eine concentrirte Natronlösung verändert sie in der Wärme nicht.

Die Naphtionsäure wird durch oxydirende Agentien schnell zersetzt. Leitet man Chlorgas in die Lösung eines naphtionsauren Salzes, so verändert sich das Salz und die Flüssigkeit wird braun, darauf scheidet sich ein braunes Harz ab.

Zweifach chromsaures Kali verhält sich in der Wärme dem

---

1) Laurent, Compt. rend. XXXI. p. 537.

Chlor ähnlich, besonders wenn man dasselbe vorher mit Schwefelsäure mischt. Concentrirte Salpetersäure bewirkt gleichfalls die Bildung eines braunen Harzes, ähnlich dem, das durch andere Oxydationsmittel gebildet wird.

§ 1735. Die *naphtionsauren Salze* sind sämmtlich löslich und krystallisiren besonders aus schwachem Alkohol leicht.

Die Lösungen dieser Salze opalisiren und zeigen unter verschiedenen Winkeln betrachtet, die schönsten rothen, blauen und violetten Nüancen. Dieses Schillern ist noch bei einer Lösung von 1 Th. naphtionsaurem Natron in 200,000 Th. Wasser wahrzunehmen.

Aus den Lösungen der naphtionsauren Salze scheiden Mineralsäuren die Naphtionsäure ab; Essigsäure zersetzt die wässrigen Lösungen nicht, in alkoholischer Lösung zersetzt sie nur einzelne Salze und diese vollständig.

Beim Erhitzen verhalten sich die naphtionsauren Salze der freien Säure ähnlich; als Rückstand bleibt schwefelsaures Salz und reichliche Kohle.

Eisenchlorid bewirkt in einer Lösung von naphtionsaurem Natron einen reichlichen, ziegelrothen Niederschlag, der beim Erhitzen braun wird.

Platinchlorid giebt einen hellgelben Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd einen weissen, krystallinischen. Goldchlorid färbt anfangs die Lösung purpurroth, bald schlägt sich aber das reducirte Gold nieder. Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten der Flüssigkeit wieder zum Vorschein kommt. Schwefelsaures Kupferoxyd färbt die Lösung gelb, es bildet sich aber kein Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd, Chlorbaryum, gelbes und rothes Blutlaugensalz, schwefelsaures Zinkoxyd und Brechweinstein bewirken keine Reaction.

In fester Gestalt verändern sich die naphtionsauren Salze an der Luft nicht merklich, ihre Lösungen nehmen aber am Lichte und an der Luft eine rothe Färbung an; im Dunklen tritt diese Färbung nicht ein.

Das *Ammoniaksalz* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

Das *Kalisalz*, $C_{20}H_8KNS_2O_6$ ist wasserfrei, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich darin, wenn man die Flüssigkeit mit etwas Kali versetzt hatte.

Man kann demnach leicht das Kalisalz durch Auflösen von roher Naphtionsäure in concentrirter siedender Kalilösung darstellen. Das Salz krystallisirt beim Erkalten. Es bildet schwach gefärbte, glimmerähnliche Schuppen.

Das *Natronsalz* enthält $C_{20} H_8 Na N S_2 O_6 + 8$ Aq. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von roher Naphtionsäure und gepulvertem kohlensauren Natron mit etwas schwachem Alkohol. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden gepulvert, mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von Aetznatron ausgewaschen; den Rückstand endlich löst man in der geringsten Menge schwachen Alkohols unter Zusatz von etwas Thierkohle. Daraus krystallisirt alsdann das Natronsalz in weissen oder schwachgelblichen Prismen.

Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an und zeigen die Combination O P. ∞ P. + P (∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitte = 111° 55′; O P : ∞ P = 118° 56′; O P : + P = 96° 34′; O P zur Hauptaxe = 54° 17′; Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,76047 : 0,91382). Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sie lösen sich sehr wenig in alkalischen Flüssigkeiten. Sie verlieren noch unter 100° 7 At. Wasser, geben aber das letzte (8) Atom erst bei etwa 130° ab.

Das *Barytsalz* wird durch Auflösen von Naphtionsäure in Barytwasser, Fällen der überschüssigen Base mit Kohlensäuregas und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation erhalten. Es lässt sich auch durch doppelte Zersetzung darstellen. Letztere Methode ist vorzuziehen, weil man nach ihr das Salz sogleich rein erhält. Man erhält ein gutes Resultat, wenn man 1 Th. Chlorbaryum, 2 Th. krystallisirtes naphtionsaures Natron und 10 Th. Wasser anwendet.

Der naphtionsaure Baryt krystallisirt je nach der Temperatur der Flüssigkeit während der Bildung der Krystalle in zweierlei Formen. Wendet man eine kleine Menge Wasser an, so bilden sich in der noch warmen Flüssigkeit weiss-violette, glimmerartige Blättchen; verdünnt man die Lösung, so beginnt das Salz erst nach dem vollständigen Erkalten zu krystallisiren.

Es bildet in diesem Falle grosse rhombische Tafeln.

Das *Kalksalz*, $C_{20} H_8 Ca N S_2 O_6 + 8$ Aq. wird dargestellt, indem man rohe Naphtionsäure mit Kalkmilch kocht, die filtrirte Lösung

im Wasserbade abdampft und das Filtrat ruhig stehen lässt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Waschen mit Alkohol von einer harzähnlichen Substanz befreit; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man sie rein. Es bilden sich Krystalle, die einzeln fettglänzend und weiss sind; in Wasser zeigen sie eine rosenrothe Färbung; sie sind nicht ganz durchsichtig; an der Luft verändern sie sich nicht; bei 100° verlieren sie 7 At. Wasser; das achte Atom entweicht erst bei 140°. Sie lösen sich leicht in Wasser; die Lösung reagirt neutral, färbt sich aber allmälig an der Luft.

Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an: OP. ∞ P. + P mit anderen untergeordneten Flächen; ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitte = 117° 4′; OP : ∞ P = 124° 19′; OP : + P = 120° 30′; OP zur Hauptaxe = 48° 38′; Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,3553 : 1,6623.

Das *Magnesiasalz*, $C_{20}H_8MgNS_2O_6 + 8$ und 10 Aq. Man lässt kohlensaure Magnesia mit einem Gemenge von Wasser und roher Naphtionsäure etwa zwei Stunden lang sieden. Man filtrirt und lässt krystallisiren. Das ausgeschiedene Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt.

Es krystallisirt je nach der Temperatur, bei welcher die Krystalle sich bildeten, in zwei verschiedenen Formen. Es enthält in beiden Formen verschiedene Mengen von Krystallmassen. Die Krystalle, die man beim Erkalten einer concentrirten Lösung erhält, sind lange, zweiflächig zugeschärfte, rhombische Prismen, welche 8 At. Krystallwasser enthalten. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge giebt beim Abdampfen im Vacuum rothgefärbte, monoklinoëdrische Prismen mit 10 At. Wasser.

Letztere Krystalle zeigen OP. ∞ P. ∞ P ∞. + P ∞; ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitte = 76° 22′; OP : ∞ P = 114° 57′; OP : + P ∞ = 102° 7′; OP zur Hauptaxe = 46° 57′; Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,8416 : 0,4837.

Das *Zinksalz* erhält man, indem man 1 Th. schwefelsaures Zinkoxyd und 2 Th. naphtionsaures Natron in wenig siedendem Wasser löst. Es krystallisirt beim Erkalten in grossen perlmutterglänzenden, naphtalinähnlichen Blättchen. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser. Es bildet dann rothe, durchscheinende

rhomboïdale Blätter, die sich sehr leicht in Wasser lösen; es löst sich auch in wasserfreiem Alkohol, besonders in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten in kurzen vierseitigen Prismen. Bei 90° verliert es einen Theil seines Krystallwassers und wird undurchsichtig. Bei 150 oder 160° in einem trocknen Luftstrom erhitzt, giebt es den Rest des Wassers ab; bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Das *Kupfersalz* konnte nicht dargestellt werden. Giesst man schwefelsaures Kupferoxyd in eine Lösung von naphtionsaurem Natron, so färbt sich die Flüssigkeit roth; es bildet sich aber kein Niederschlag; auf Zusatz von Alkohol bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die im Vacuum abgedampfte Flüssigkeit hinterlässt einen rothbraunen Rückstand, der keine Spur von Krystallisation zeigt; aus dem in Wasser gelösten Rückstand fällt Kali Kupferoxydulhydrat.

Das *Bleisalz* enthält $C_{20} H_8 Pb N S_2 O_6 + 2 Aq$. Wird salpetersaures Bleioxyd in einer hinreichend concentrirten Lösung von naphtionsaurem Natron in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Bleisalz in rothgefärbten Nadeln heraus. Es löst sich etwas in Wasser; die Lösung röthet Lakmus, durch längeres Kochen wird sie roth und krystallisirt dann nicht mehr. Die Krystalle sind in Alkohol nicht löslich; bei 150° verlieren sie 2 At. Krystallwasser. Beim Sieden der wässrigen Lösung verliert das Salz die Fähigkeit zu krystallisiren.

Das *Silbersalz* enthält $C_{20} H_8 Ag N S_2 O_6 + 2 Aq$. Beim Versetzen einer Lösung von naphtionsaurem Natron mit einer vollkommen neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein weisser Niederschlag, der sich anfänglich wieder auflöst, endlich permanent wird und ein käsiges Ansehen annimmt. Dieser Niederschlag verwandelt sich zuweilen in kleine diamantglänzende Krystalle, die dem pulvrigen Niederschlag gleich zusammengesetzt sind. Das Salz ist in Wasser etwas löslich; am Lichte wird es grau.

Behandelt man das Silbersalz mit warmem Wasser und setzt zu der Lösung Ammoniak, so bildet sich eine vollkommen klare und farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten weisslichgraue Krystallkörner von *naphtionsaurem Silberoxyd-Ammoniak* absetzen. Dieses Salz enthält $C_{20} H_8 Ag S_2 O_6, 2 N H_3 + 2 Aq$.

Cyanderivate des Naphtylamins.

§ 1735 a. Nach Cahours und Cloëz verhält sich das Naphtylamin gegen Chlorcyan genau so wie das Anilin (§ 1435).

Oxynaphtalinsäure.

Zusammensetzung: $C_{20} H_6 O_6 = C_{20} H_5 O_5, HO$.

§ 1736. Die Existenz zweier unten zu beschreibenden gechlorten Säuren führt zur Annahme einer nicht gechlorten Säure $C_{20} H_6 O_6$, die man wahrscheinlich durch Oxydation des Naphtalins unter gehörigen Verhältnissen erhalten wird.

Möglich auch, dass das *Alizarin*, der rothe Farbstoff des Krapps mit der Oxynaphtalinsäure identisch ist (siehe § 1753 *Anhang*).

Gechlorte Derivate der Oxynaphtalinsäure.

§ 1737. Man kennt zwei gechlorte Derivate der Oxynaphtalinsäure.

Chloroxynaphtalinsäure $C_{20} H_5 Cl O_6 = \left.\begin{matrix} C_{20} H_4 Cl O_4 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$,

Ueberchloroxynaphtalinsäure $C_{20} H Cl_5 O_6 = \left.\begin{matrix} C_{20} Cl_5 O_4 . O \\ H O \end{matrix}\right\}$.

Beide Säuren bilden sich bei der Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Chlorüre (§ 1741).

§ 1738. Chloroxynaphtalinsäure[1]), Chlornaphtisinsäure, Chlornaphtalinsäure, $C_{20} H_5 Cl O_6$. Man kocht Chlornaphtalinbichlorür mit Salpetersäure und übergiesst die Oelsubstanz mit Aether. Es scheidet sich dadurch Chlornaphtylchlorür ab, das man mit weingeistiger Kalilösung kocht. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit einer Säure. Aus der warmen und etwas verdünnten Lösung scheiden sich allmälig Krystalle von Chloroxynaphtalinsäure ab.

Diese Verbindung ist gelb, geruchlos, unlöslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen sie schwierig auf. Sie beginnt bei etwa 200° zu schmelzen; beim Erkalten umgiebt sich der geschmolzene

---

1) Laurent (1840), Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV. p. 26; Revue scientif. XIII. p. 592.

Theil mit einem Netz von Nadeln. Sie kann unverändert destillirt werden. Sie ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus der Lösung durch Wasser abgeschieden.

Sie ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkalien. Taucht man ein weisses Papier in eine sehr verdünnte Lösung der Säure und setzt es hierauf ammoniakalischen Dämpfen aus, so nimmt es sogleich eine mehr oder minder dunkle rothe Farbe an; in dieser Beziehung kann sie mit Lakmus und Curcume rivalisiren.

Die chloroxynaphtalinsauren Salze sind ausserordentlich schön, sie sind gelb; orange oder carmoisinroth gefärbt. Im Allgemeinen sind sie im Wasser wenig oder nicht löslich.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{20} H_4 (N H_4) Cl O_6$ krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

Das *Kalisalz*, $C_{20} H_4 K Cl O_6$ durch Sättigen der Chloroxynaphtalinsäure mit einer siedenden und etwas verdünnten Lösung von Kali in Wasser und Alkohol erhalten, krystallisirt beim Erkalten in carmoisinrothen, seideglänzenden Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{20} H_4 Ba Cl O_6$, durch doppelte Zersetzung erhalten, krystallisirt in sehr dünnen, orangegelben, glänzenden Nadeln.

Das *Strontiansalz* bildet orangegelbe Nadeln.

Das *Kalksalz* erscheint in orangegelben Nadeln.

Das *Thonerdesalz* ist ein orangegelber Niederschlag.

Das *Kadmiumoxydsalz* ist ein zinnoberrother Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus glänzenden, kreuzweise zusammensitzenden Nadeln bestehend erscheint.

Das *Kobaltsalz* ist ein carmoisinrother Niederschlag, der beim Trocknen braun wird und unter dem Polirstahle eine prächtig rothe Farbe annimmt.

Das *Kupfersalz* ist ein carmoisinrother krystallinischer Niederschlag.

Die *Eisensalze* erhält man durch doppelte Zersetzung vermittelst des schwefelsauren Oxyduls und Eisenoxydes. Sie bilden braune Niederschläge.

Das *Bleisalz* ist ein orangerother, gallertartiger Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist ein blutrother Niederschlag. Warm bereitet bildet es einen carminrothen krystallinischen Niederschlag.

Das *Quecksilbersalz*, durch doppelte Zersetzung mittelst Quecksilberchlorid dargestellt, ist ein rothbrauner Niederschlag.

§ 1739. Ueberchloroxynaphtalinsäure[1]), Chloroxynaphtalesinsäure, $C_{20}HCl_5O_6$. Behandelt man Ueberchloroxynaphtylchlorür mit Kali, so bildet sich sofort eine sehr schöne carmoisinrothe Substanz, aus welcher Säuren einen gelben Körper, die Ueberchloroxynaphtalinsäure abscheiden. Man krystallisirt sie aus Aether um, verbindet sie wieder mit Kali und scheidet sie daraus durch eine Säure ab. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether.

Mit Kali oder Ammoniak zusammengebracht, bildet sie rothe oder carmoisinrothe, in Wasser unlösliche Salze; in siedendem Wasser scheinen sie sich jedoch in geringer Menge zu lösen. Um sie krystallisirt zu erhalten, wird eine siedende Lösung der Säure in Weingeist mit der Base gesättigt.

Oxynaphtylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{20}H_5ClO_4 = C_{20}H_5O_4, Cl$.

§ 1740. Das der Oxynaphtalinsäure entsprechende Chlorür ist noch nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man zwei gechlorte Derivate desselben.

Gechlorte Derivate des Oxynaphtylchlorürs.

§ 1741. Laurent hat zwei Verbindungen entdeckt, welche die Chlorüre der gechlorten Oxynaphtalinsäuren repräsentiren; beide Chlorüre verwandeln sich durch Alkalien in die beiden letzteren Säuren:

Einfach gechlortes Derivat $C_{20}H_4Cl_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_4ClO_4\\Cl\end{matrix}\right\}$,

Uebergechlortes Derivat $C_{20}Cl_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_{20}Cl_5O_4\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Diese Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf gewisse gechlorte Derivate des Naphtalins.

Chloroxynaphtylchlorür[2]), Oxychloronaphtalose, Chloroxenaphtosoxyd, $C_{20}H_4Cl_2O_4$. Das Chlornaphtalinbichlorür wird

1) Laurent (1843), a. a. O.

2) Laurent (1840), Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV. p. 35; Revue scientif. XIII. p. 591.

von siedender Salpetersäure nur langsam angegriffen. Es wird gelb und leichter schmelzbar. Wenn man die Operation unterbricht, sobald die gelbe Substanz nach dem Erkalten in Form eines sehr dicken Oeles zurückbleibt, so erhält man eine Lösung von Phtalsäure, so wie ein dickes gelbes Oel, aus welchem sich ein gelbes Pulver absetzt. Um die Abscheidung des letzteren zu befördern, übergiesst man das gelbe Oel mit etwas Aether; nach ein oder zwei Tagen decantirt man die ätherische Lösung, bringt den Absatz auf ein Filter, wäscht ihn mit Aether und löst ihn in einer grossen Menge siedenden Alkohols. Beim Erkalten setzen sich Nadeln von Chloroxynaphtylchlorür ab.

Diese Verbindung ist gelb, in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Sie setzt sich aus diesen Flüssigkeiten in Gestalt von Nadeln ab. Es schmilzt bei 98° und destillirt unverändert über. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe ohne Zersetzung.

Ueberchloroxynaphtylchlorür [1]), Chloroxynaphtalisoxyd (nach Kolbe vielleicht Perchloralizyl-Bioxychlorid), $C_{20} Cl_6 O_4$. Das sechsfach gechlorte Naphtalin wird von siedender Salpetersäure nur schwierig angegriffen.

Laurent brauchte zur Zersetzung von 10 Gr. ein 3—4tägiges Kochen. Man erhält als Endproduct eine gelbe harzige Substanz, die man durch Aether von einer kleinen Menge einer Oelsubstanz befreit; darauf kocht man sie mit Steinöl. Schon einige Grade unterhalb des Siedepunktes des Oeles setzen sich glänzende, goldgelbe Schuppen ab, die nochmals aus Steinöl umkrystallisirt werden.

Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich; er löst sich in siedendem Aether und scheidet sich beim Erkalten in leichten glänzenden Schuppen ab. Siedende Salpetersäure verwandelt ihn wahrscheinlich in Trichlornaphtalinsäure.

Kali und Ammoniak verwandeln ihn in Chlormetall und in überchlornaphtalinsaures Salz.

Er schmilzt bei hoher Temperatur und destillirt grösstentheils unverändert über.

---

1) Laurent (1843), Revue scientif. XIII. p. 595.

Wasserfreie Phtalsäure.

Syn.: Pyro-Alizarinsäure.

Zusammensetzung: $C_{16} H_4 O_6$.

§ 1742. Zur Darstellung dieser Verbindung[1]) braucht man nur Phtalsäure zu destilliren. Sie sublimirt in schönen, elastischen, rhombischen Nadeln, die sich wenig in Wasser lösen. Beim Sieden löst sie sich und geht in Phtalsäurehydrat über. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 105° und krystallisirt beim Erkalten zu einer fasrigen Masse.

Sie löst sich vollständig in flüssigem Ammoniak unter beträchtlicher Erhitzung auf, die Lösung giebt aber beim Abdampfen kein phtalsaures Ammoniak. Man erhält eine aus feinen und biegsamen Nadeln bestehende Masse, welche Phtalaminsäure oder phtalaminsaures Ammoniak (§ 1751) zu sein scheint.

Gechlorte Derivate der wasserfreien Phtalsäure.

§ 1743. Wasserfreie Trichlorphtalsäure[2]), $C_{16} H Cl_3 O_6$. Sie ist ein Product der Destillation der Trichlornaphtalinsäure; sie ist farblos und krystallisirt beim Schmelzen in Nadeln. Sie verbindet sich mit Ammoniak zu einem Salz, welches salpetersaures Silberoxyd weiss fällt.

Nitroderivate der wasserfreien Phtalsäure.

§ 1744. Wasserfreie Nitrophtalsäure[3]), $C_{16} H_3 (N O_4) O_6$. Man erhält sie bei vorsichtiger Sublimation des Nitrophtalsäurehydrats in langen weissen Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser lösen.

Phtalsäure.

Syn.: Naphtalinsäure, Alizarinsäure.

Zusammensetzung: $C_{16} H_6 O_8 = C_{16} H_4 O_6, 2 HO$.

§ 1745. Diese Säure[4]) bildet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin, Naphtalinbichlorür, Alizarin und Purpurin.

1) Laurent (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXI. p. 114; Revue scientif. XIII. p. 599; Marignac, Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 219.

2) Laurent (1843), Revue scientif. XIII. p. 603.

3) Laurent (1841), Revue scientif. VI. p. 96; XIII. p. 602.

4) Laurent (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXI. p. 113; Revue scientif.

Siedende Salpetersäure greift das Naphtalinbichlorür ziemlich langsam an, zuletzt löst sich letzteres auf, während sich salpetrigsaure Dämpfe, so wie eine sehr flüchtige, die Augen heftig angreifende Flüssigkeit, die schon (§ 375) beschrieben worden ist, entwickelt. Wenn man die Lösung verdampft, um den grössten Theil der Salpetersäure zu verjagen, so scheidet sich die Pthalsäure ab, die man wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlauge enthält Oxalsäure.

Bei der Bereitung der Nitroderivate des Naphtalins bleibt in der Mutterlauge eine kleine Menge Phtalsäure zurück.

Die Phtalsäure bildet zu rundlichen Gruppen vereinigte Blättchen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bei der Destillation zersetzt sie sich in Wasser und in wasserfreie Phtalsäure.

Mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol:

$$\underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure.}} = 2\,C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}}$$

Metallderivate der Phtalsäure. Phtalsaure Salze.

§ 1746. Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Arten von Salzen:

Neutrale phtalsaure Salze $C_{16}H_4M_2O_8 = C_{16}H_4O_6, 2\,MO$.

Saure phtalsaure Salze $C_{16}H_5M\,O_8 = C_{16}H_4O_6, \left.\begin{matrix}HO\\MO\end{matrix}\right\}$.

Das *saure Ammoniaksalz*, $C_{16}H_5(NH_4)O_4$ krystallisirt gewöhnlich in Prismen, die in 4 oder 8seitige Pyramiden endigen, oft auch in hexagonalen Tafeln. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. (Beobachtete Combination $OP.P.\breve{P}\infty$. Neigung der Flächen $OP:P = 112^0$; $P:P = 133^0\,50'$; $OP:\breve{P}\infty = 127^0$; $\breve{P}\infty:\breve{P}\infty = 103^0\,30'$. Leichte Spaltbarkeit parallel OP.)

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Bei der Destillation zersetzt es sich in Wasser und in Pthalimid.

VI. p. 92; IX. p. 31; XIII. p. 598; Marignac, Biblioth. univers. de Genève XXXVI. p. 370; Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 215.

Das *neutrale Kalisalz* krystallisirt in sehr leicht löslichen Blättchen.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz.

Das *Barytsalz* krystallisirt in wenig löslichen Blättchen, die man erhält, indem man eine concentrirte Lösung von phtalsaurem Ammoniak in Chlorbaryum giesst.

Das *Zinksalz* erscheint beim Abdampfen als krystallinisches, in kaltem Wasser kaum lösliches Pulver.

Das *Bleisalz*, $C_{16}H_4Pb_2O_8$ wird durch doppelte Zersetzung mittelst siedender Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und phtalsaurem Ammoniak in weissen Blättchen erhalten.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_4Ag_2O_8$ ist ein weisses krystallinisches Pulver, das man durch Fällen einer siedenden Lösung von pthalsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält. Das Pulver muss lange Zeit ausgewaschen werden, da es hartnäckig salpetersaures Ammoniak zurückhält. Es ist ziemlich löslich in Wasser. Beim schnellen Erhitzen explodirt es; vorsichtig erhitzt, schwärzt es sich, schmilzt und zersetzt sich.

Aethylderivate der Phtalsäure. Phtalsäureäther.

§ 1747. Phtalsaures Aethyloxyd[1]), $C_{16}H_4(C_4H_5)_2O_8$. Oelartiger Körper, den man durch Sieden von Phtalsäure und Salzsäure mit Alkohol erhält.

Gechlorte Derivate der Phtalsäure.

§ 1748. Trichlorphtalsäure[2]), Chlorophtalisinsäure, $C_{16}H_3Cl_3O_8$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf sechsfach gechlortes Naphtalin. Letzteres wird von Salpetersäure nur sehr schwierig angegriffen und es bedarf zur vollständigen Zersetzung eines 3—4tägigen Siedens. Wird das Product der Reaction mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine harzähnliche Substanz ab, welche Ueberchloroxynaphtylchlorür (§ 1741) enthält, während die Trichlorphtalsäure aufgelöst bleibt. Die wässrige Flüssigkeit erstarrt beim Abdampfen zu einem weissen Krystallbrei. Man bringt denselben auf ein Filter, presst ihn wiederholt zwischen Fliesspapier aus

1) Laurent (1836), a. a. O.

2) Laurent (1843), Revue scientif. XIII. p. 603.

und löst ihn in siedendem Wasser auf. Man erhält so Krystallkörner, die sich sehr leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und den Alkalien auflösen.

Diese Säure zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Wasser und in wasserfreie Trichlorphtalsäure.

Ihr Ammoniaksalz fällt salpetersaures Silberoxyd weiss.

Nitroderivate der Phtalsäure.

§ 1749. Nitrophtalsäure[1]), $C_{16}H_5(NO_4)O_8$. Die Mutterlaugen von der Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin, aus welcher sich die Nitronaphtaline abgeschieden haben, enthalten Nitrophtalsäure, die man durch Abdampfen der Lösung bis zur Syrupsconsistenz, Behandeln mit Wasser, Filtriren und nochmaliges Abdampfen abscheidet; die letzten Mutterlaugen enthalten auch Phtalsäure.

Die Nitrophtalsäure scheidet sich in gelben rhombischen, von einem monoklinoëdrischen Prisma abgeleiteten Tafeln ab; gewöhnlich werden aber durch Abstufung der schiefen Rhombenwinkel diese Tafeln hexagonal ($OP : \infty P = 104^0$; $\infty P : \infty P = 125^0$ ungefähr; $OP : \infty P\infty = 124^0$). Die Krystalle zeigen häufige Hemitropien.

Die Säure ist ziemlich löslich in siedendem Wasser, aber wenig löslich in kaltem. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Beim gelinden Erhitzen in einem Rohr giebt sie ein Sublimat von wasserfreier Nitrophtalsäure, so wie Wasser: beim heftigen Erhitzen verkohlt die Masse und entwickelt salpetrige Dämpfe.

Das *neutrale Ammoniaksalz* enthält $C_{16}H_3(NH_4)_2(NO_4)O_8$. Ueberlässt man eine Auflösung der Nitronaphtalsäure in Ammoniak der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich besonders glänzende Blätter eines sauren Salzes ab, in deren Mitte sich bisweilen dickere und weniger breite Krystalle eines neutralen Ammoniaksalzes finden. Beide Arten von Krystallen lassen sich vermittelst einer Pincette leicht trennen.

Das neutrale Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen ($OP : \infty P = 130^0$; $\infty P : \infty P = 127^0$ ungefähr). Mit Chlor-

---

1) Laurent (1840), Revue scientif. VI. p. 95; IX. p. 31; XIII. p. 602; Marignac, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 1.

baryumlösung, selbst mit sehr verdünnter und siedender, bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, mit Chlorstrontium und Chlorcalcium ein weisser Niederschlag, der aber mit verdünnten Lösungen sich nicht bildet. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, Silberoxyd und Bleioxyd bilden sich weisse Niederschläge. Es fällt schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd nicht.

Das *saure Ammoniaksalz*, $C_{16}H_4(NH_4)(NO_4)O_8 + 4$ Aq. setzt sich ab, wenn man in die Lösung des neutralen Salzes Salpetersäure giesst. Gewöhnlich bildet es in Pyramiden endigende Prismen, häufiger aber noch rhombische oder hexagonale Tafeln. Bei 120° giebt es kein Wasser ab.

Erhitzt man das Salz, bis es zu schmelzen beginnt, so verwandelt es sich unter Wasserverlust in Nitrophtalimid.

Das *Barytsalz*, $C_{16}H_3Ba_2(NO_4)O_8$ bildet ein gelblichweisses, leichtes Pulver, welches bei 100° getrocknet kein Wasser enthält. Es ist vollkommen unlöslich, selbst in überschüssiger siedender Nitrophtalsäure. Es zersetzt sich beim starken Erhitzen, ohne zu explodiren.

Das *neutrale Bleisalz* ist nicht dargestellt worden. Giesst man essigsaures Bleioxyd in eine Lösung von nitrophtalsaurem Ammoniak, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich beim Sieden in ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver verwandelt. Dieses Pulver ist ein *basisches Salz*, $C_{16}H_3Pb_2(NO_4)O_8$, 2 PbO.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_3Ag_2(NO_4)O_8$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich schnell unter Lichtentwickelung.

Amide der Phtalsäure.

§ 1750. Die Amide der Phtalsäure enthalten die Elemente des sauren phtalsauren Ammoniaks minus Wasser:

Phtalaminsäure $C_{16}H_7NO_6 = \underbrace{C_{16}H_5(NH_4)O_8}_{\text{Saures phtalaminsaures Ammoniak.}} - 2\,HO$,

Phtalimid $C_{16}H_5NO_4 = \underbrace{C_{16}H_5(NH_4)O_8}_{\text{Saures phtalaminsaures Ammoniak.}} - 4\,HO$.

Man erhält die Amide der Phtalsäure eben so wie ihre Derivate bei der Einwirkung der Wärme auf die entsprechenden Ammoniaksalze, oder bei der Einwirkung von Ammoniak (oder Anilin) auf wasserfreie Phtalsäure.

§ 1751. Phtalaminsäure[1]), Phtalamid, $C_{16}H_7NO_6$. Wasserfreie Phtalsäure löst sich in flüssigem Ammoniak vollständig unter starker Erhitzung; die Lösung giebt beim Abdampfen kein phtalaminsaures Ammoniak. Man erhält eine aus feinen, biegsamen Nadeln bestehende Masse, die sich in Wasser löst und demselben eine schwach saure Reaction ertheilt.

Dieser Körper verliert bei 100 oder 120° Wasser und geht in Phtalimid über, das bei stärkerem Erhitzen sublimirt.

Erhält man die wässrige Lösung einige Zeit lang im Sieden, so erhält man beim Abdampfen saures phtalaminsaures Ammoniak.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_6AgNO_6$ entsteht beim Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Phtalaminsäure als weisser Niederschlag. Bei Anwendung siedender Lösungen besteht der Niederschlag aus Krystallblättchen; er ist vollkommen unlöslich in Wasser, schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich ohne Explosion.

Phenyl-Phtalaminsäure[2]), Phtalanilsäure, $C_{16}H_6(C_{12}H_5)NO_6 = C_{28}H_{11}NO_6$. Um sie rein zu erhalten, kocht man Phenyl-Phtalimid mit Ammoniak, zu dem etwas Alkohol gesetzt worden ist; nachdem Alles gelöst ist, neutralisirt man die Flüssigkeit noch warm mit Salpetersäure. Beim Erkalten bildet sich eine schöne, tafelförmige und unregelmässige Krystallisation von Phenyl-Phtalaminsäure.

Diese Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali entwickelt sie Anilin; mit Ammoniak gesättigt, fällt sie salpetersaures Silberoxyd weiss.

§ 1752. Phtalimid[3]), Naphtalimid. Bei der Destillation von saurem phtalsaurem Ammoniak entweicht Wasser und es subli-

---

1) Marignac (1842), Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 219; Laurent, Revue scientif. XIII. p. 601. Marignac giebt der Phtalaminsäure die Formel $C_{16}H_5NO_5$, es ist aber wahrscheinlich, dass dieser Chemiker eine zum Theil in Phtalimid verwandelte Substanz analysirte.

2) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 188; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 605.

3) Laurent (1836), Ann. de Chim. et de Phys. LXI. p. 121; Revue scientif. XIII. p. 600.

miren sehr leichte Blättchen von Phtalimid; in der Retorte bleibt fast keine Kohle zurück.

Das Phtalimid ist gänzlich farblos, ohne Geschmack, in kaltem Wasser fast unlöslich. Siedendes Wasser löst es in kleiner Menge. Beim Erkalten krystallisirt es in langen Nadeln. Es ist ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Aether. Aus letzterem scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten in sechsseitigen Säulen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure; aus der mit Wasser verdünnten Lösung setzt sich Phtalsäure ab.

Eine siedende weingeistige Kalilösung verwandelt es in Ammoniak und phtalsaures Kali.

Eine weingeistige Lösung von Phtalimid fällt salpetersaures Silberoxyd nicht; fügt man aber Ammoniak hinzu, so bildet sich ein weisser, pulverförmiger Niederschlag, der 41 Proc. Silberoxyd enthält. Beim Erhitzen schmilzt er und bläht sich auf; anfangs bildet sich eine schwarze Masse, welche bei stärkerem Erhitzen eine goldgrüne Färbung annimmt; zu gleicher Zeit sublimirt Phtalimid.

Phenyl-Phtalimid [1]), Phtalanil, $C_{16}H_4(C_{12}H_5)NO_4 = C_{28}H_9NO_4$. Trocknes Anilin verhält sich gegen wasserfreie Phtalsäure genau so wie Ammoniak. Schmilzt man ein Gemenge von wasserfreier Phtalsäure und Anilin, so wird die Masse beim Erkalten fest. Man pulvert sie und behandelt sie mit siedendem Alkohol, um ihr einige fremde, färbende Substanzen zu entziehen. Es bleibt ein krystallinisches Pulver von Phenyl-Phtalimid zurück.

Durch Destillation der vorhergehenden Verbindung und Auflösen der Substanz in siedendem Weingeist erhält man den Körper vollkommen rein. Er scheidet sich aus der Flüssigkeit in Nadeln ab. Er ist schmelzbar, löst sich nicht in Wasser und giebt mit schmelzendem Kali Anilin. Mit Ammoniak gekocht, verwandelt er sich in phenyl-phtalaminsaures Ammoniak.

Nitronaphtalimid [2]), $C_{16}H_4(NO_4)NO_4$. Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von saurem nitronaphtalinsaurem Ammoniak.

---

1) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 188; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 605.

2) Laurent (1850), Compt. rend. XXXI. p. 537; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 60; Pharm. Centralbl. 1851 p. 157; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 417.

Anhang.

Farbstoffe des Krapps.

§ 1753. Wir knüpfen an die Naphtalinverbindungen mehrere Substanzen, welchen der Krapp, die Wurzel der Färberröthe (*Rubia tinctorum*) ihre färbenden Eigenschaften verdankt, da mehrere derselben durch Salpetersäure in Phtalsäure (Alizarinsäure)[1]) übergeführt werden können.

Es ist sogar wahrscheinlich, dass der eine dieser Körper, das *Alizarin*, Oxynaphtalinsäure (§ 1736) ist, deren Existenz in Anbetracht der Zusammensetzung der beiden gechlorten Säuren, die man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf einige gechlorte Derivate des Naphtalins erhält, angenommen wurde.

Die Geschichte der Krappfarbestoffe ist noch dunkel und man kennt keineswegs die chemischen Beziehungen, welche die zahlreichen aus der Krappwurzel dargestellten Substanzen unter einander verknüpfen. Das einzige Factum, das aus den letzten Untersuchungen von Higgin[2]), von Schunck[3]) und Rochleder[4]) hervorzugehen scheint, ist, dass der färbende Bestandtheil der Krappwurzel nicht in dem Krapp fertig gebildet enthalten ist, sondern erst der Umwandelung einer anderen Substanz seine Entstehung verdankt, welche an und für sich keine färbenden Eigenschaften besitzt. Damit sind die mikroskopischen Beobachtungen von Decaisne in Einklang, nach welchen die frische Wurzel in ihren Zellen eine gelbe, durchscheinende Flüssigkeit enthält, welche nach der Verletzung der Zellenwandung an der Luft rosenroth wird. Mit dem Alter der Wurzeln nimmt die gelbe Farbe an Intensität zu; sie nimmt dann bei Zutritt

---

1) Laurent und Gerhardt (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 220; Strecker und Wolff, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXV. p. 1; Pharm. Centralbl. 1850 p. 593; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 522.

2) Higgin, Phil. Magaz. (3) XXXIII. p. 282; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 1; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 778.

3) Schunck, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 175; LXXXI. p. 336; LXXXVII. p. 344.

4) Rochleder, Journ. für prakt. Chem. LV. p. 385; LVI. p. 85; im Auszuge Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 321; LXXXII. p. 205. Rochleder ist der Ansicht, dass der Farbstoff der *Morinda citrifolia*, das *Morindin*, Ruberythrinsäure und das *Morindon* Alizarin sei (siehe *Dritter Theil, Farbstoffe*).

der Luft immer intensivere rothe Nüancen an. Es ist den Färbern auch nicht unbekannt, dass der Krapp zur Erlangung des höchsten Färbevermögens eine Art Gährung durchmachen muss.

Schunck bezeichnet mit dem Namen *Rubian* eine bittere, nicht krystallisirbare Substanz, welche diesem Chemiker zufolge die Hauptfarbstoffe des Krapps hervorbringt. Unter dem Einflusse von Säuren, Alkalien und Fermenten soll sich dieses Rubian in einen gährungsfähigen Zucker (nicht krystallisirbaren Zucker?) und in Alizarin oder in andere Farbstoffe spalten.

Rochleder glaubt, dass das Rubian von Schunck eine unreine Substanz sei, und dass der Krapp eine krystallisirbare Substanz, die *Ruberythrinsäure* enthielte, welche die Eigenschaft besässe, sich in Zucker und Alizarin zu spalten.

Die Versuche, auf welche die Meinungen der beiden genannten Chemiker sich gründen, sind aber keineswegs genügend, da sie zahlreiche Widersprüche darbieten, welche die Bildung eines Urtheils über die Frage unmöglich machen.

Es war daher nothwendig, beiden Ansichten Rechnung zu tragen und sowohl das Rubian als auch die Ruberythrinsäure zu beschreiben. Möge der Leser in dieser Beschreibung einen Fingerzeig zu neuen, genaueren und vollständigeren Untersuchungen finden.

§ 1754. Rubian. Es ist nicht leicht, diese Substanz im reinen Zustande darzustellen, da sie sich sehr schnell verändert und durch keine Metalllösung, mit Ausnahme des basisch essigsauren Bleioxydes, gefällt wird. Letzteres fällt aber auch aus dem Krappauszuge andere Substanzen. Besonders schwierig ist es, das Rubian von einer Substanz (dem *Chlorogenin*) zu befreien, welche die Eigenschaft besitzt, beim Sieden mit Schwefelsäure oder Salzsäure ein grünes Pulver zu bilden [1]).

---

1) Nach Schunck ist das Xanthin von Kuhlmann ein Gemenge von Rubian und Chlorogenin, nach Rochleder dagegen mehr oder weniger reine Ruberythrinsäure.

Kuhlmann stellt das Xanthin durch Behandeln des Krapps mit siedendem Alkohol, Abdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Zusetzen von etwas essigsaurem Bleioxyd, um einige fremde Substanzen zu fällen, und Behandeln mit Barytwasser, welches das Xanthin mit Bleioxyd verbunden fällt, dar. Er isolirt endlich diese Substanz vermittelst Schwefelsäure.

Runge erhält es durch Erschöpfen von holländischem Krapp mit der 16fachen

Das einzige Verfahren, welches zufriedenstellende Resultate giebt, beruht auf der Benutzung der grossen Verwandtschaft des Rubians zu porösen Substanzen, namentlich zu Kohle. Man erschöpft den Krapp mit warmem Wasser (8—9 Liter Wasser auf 1 Kilogramm Krapp) und setzt zu dem gelblich-braunen Extract, so lange als er noch warm ist, Thierkohle (60 Gr. auf 1 Kilogr. Krapp). Das Gemenge wird gut umgerührt; darauf lässt man die Kohle sich absetzen, decantirt die aufschwimmende braune Flüssigkeit und wäscht die Kohle auf einem Colirtuche oder auf einem Filter, bis das Waschwasser durch Sieden mit Salzsäure nicht mehr grün gefärbt wird. Darauf zieht man die Kohle mit siedendem Weingeist aus, filtrirt siedend und wiederholt diese Operationen, bis die Kohle den Alkohol nicht mehr gelb färbt. Das durch Abdampfen der weingeistigen Auszüge erhaltene Rubian ist jedoch nicht vollkommen rein, und es ist anzurathen, dasselbe noch ein zweites und selbst ein drittes Mal mit der nämlichen Kohle zu behandeln. Die

---

Gewichtsmenge Wasser und Fällen der Flüssigkeit mit Kalkwasser. Er zersetzt den Niederschlag mit Essigsäure, kocht die Lösung mit Wolle, die vorher mit Thonerde gebeizt wurde, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, löst den Rückstand in Alkohol und fällt die Flüssigkeit mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Wolle dient zur Entfernung des Purpurins.

Higgin erschöpft den Krapp mit siedendem Wasser, fällt die in Wasser sich schwierig lösenden Substanzen mit etwas Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung von Neuem mit kohlensaurem Natron und digerirt sie bei 55° mit etwas Thonerde, welche Spuren von Alizarin und Rubiacin fällt. Er entfernt die Schwefelsäure aus der Flüssigkeit durch Barytwasser und fällt endlich das Xanthin durch basisch essigsaures Bleioxyd. Der Bleiniederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Nach Kuhlmann bildet das Xanthin ein orangegelbes Extract, das sich leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht aber in Aether auflöst. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt in wässrigen Xanthinlösungen einen grünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Das Xanthin besitzt den Geruch des Krapps; der Geschmack ist zuckerartig und bitter. Er ist nicht unzersetzt flüchtig.

Higgin giebt als charakteristisches Kennzeichen für das Xanthin an, aus seinen Lösungen in der Siedehitze durch Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt zu werden. Der Niederschlag ist grün und in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Xanthin mit orangegelber Farbe auf; die Lösung wird in der Siedehitze zersetzt.

Nach Kuhlmann färbt das Xanthin mordancirte Stoffe orangegelb, nach Higgin besitzt es nur schwach färbende Eigenschaften.

Substanz ist hinlänglich rein, sobald die weingeistige Lösung durch Sieden mit einer Säure nicht mehr grün gefärbt wird.

Das Rubian bildet eine harte, spröde, glänzende und nicht krystallinische, arabischem Gummi oder eingetrocknetem Firniss ähnliche Masse. In dünnen Schichten ist es durchsichtig und dunkelgelb, in grösseren Stücken dunkelbraun. Es ist leicht löslich in Wasser, jedoch nicht zerfliesslich; es ist etwas weniger leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, welcher es aus der weingeistigen Lösung in braunen Tropfen fällt. Die Lösungen schmecken intensiv bitter.

Die Zusammensetzung des Rubians ist bei 100° nach Abzug von 5,30 bis 7,69 Proc. Asche, welche fast gänzlich aus kohlensaurem Kalk besteht, folgende:

	Schunck.				$C_{32}H_{16}O_{16} + Aq.$
Kohlenstoff	54,89	54,79	54,78	54,84	55,81
Wasserstoff	5,41	5,48	5,71	5,66	4,94
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	39,25
					100,00.

Schunck deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{56}H_{24}O_{30}$, die offenbar keine Garantie darbietet, weil sie mit einer nichtkrystallisirbaren und mit mineralischen Bestandtheilen gemengten Substanz erhalten worden ist. Die Formel $C_{32}H_{16}O_{16} + Aq.$ hätte mehr für sich, da sie bis zu einem gewissen Punkte die Metamorphose des Rubians erklärt.

Gegen 130° schmilzt das Rubian, schwillt an, entwickelt Wasser und darauf orangegelbe Dämpfe, welche wesentlich aus Alizarin bestehen; es bleibt ein reichlicher Kohlerückstand.

Die wässrige Lösung des reinen Rubians wird durch Säuren nicht gefällt, eben so wenig durch Lösungen von Metallsalzen, wie von essigsaurer Thonerde, Alaun, essigsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd, essigsaurem Zinkoxyd, neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Zinnchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd und Goldchlorid. Wohl aber wird sie gefällt durch basisch essigsaures Bleioxyd; der Niederschlag enthält 52,32—52,80 Proc. Bleioxyd.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Rubian eine blutrothe Flüssigkeit, welche sich beim Sieden unter Entwickelung von schwefliger Säure schwärzt. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht

ein, das siedende Gemisch aber entwickelt röthliche Dämpfe, wird gelb und enthält endlich Phtalsäure. Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure greifen das Rubian selbst beim Sieden nicht an.

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure fällen beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Rubian orangegelbe Flocken, während ein nicht krystallisirbarer und gährungsfähiger Zucker aufgelöst bleibt. Nach Schunck sind die gelben Flocken ein Gemenge von vier Substanzen [1]): sie enthalten Alizarin, eine andere krystallisirbare Substanz (*Rubianin*) und zwei Harze α und β. Es ist wahrscheinlich, dass diese vier Substanzen sich nicht zu gleicher Zeit bilden und dass zwei oder drei von ihnen secundäre Producte sind, welche vielleicht von der Metamorphose des Alizarin herrühren und zur Bildung dieser Substanz Veranlassung geben. Geht man von der für das Rubian oben angenommenen Formel aus, so hat man folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{32}H_{16}O_{16}}_{\text{Rubian.}} + 2HO = \underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}.$$

Leitet man durch eine wässrige Lösung von Rubian Chlor, so wird dieselbe milchig und setzt eine citronengelbe Verbindung ab, während die überstehende Flüssigkeit sich entfärbt.

Ammoniak ertheilt dem Rubian eine blutrothe Färbung, zersetzt diesen Körper aber selbst in der Siedehitze nicht.

Fixe und siedende Alkalien zersetzen das Rubian. Setzt man Aetznatron hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich blutroth; auf Zusatz von einer Säure zu der Flüssigkeit bildet sich ein röthlichgelber Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit fast farblos wird. Kocht man das Gemenge von Natron und Rubian einige Zeit lang, so schlägt sich ein dunkelpurpurrothes Pulver nieder, welches hauptsächlich aus einer Verbindung des Natron mit dem Alizarin besteht; es ist in Aetznatron unlöslich. Die mit einer Säure übersättigte alkalische Flüssigkeit entfärbt sich fast vollständig und setzt orangegelbe Flocken ab, welche hauptsächlich aus Alizarin, den α und β Harzen, so wie einer neuen krystallinischen Substanz, dem *Rubiadin*, bestehen. In der Lösung befindet sich dieselbe zucker-

---

1) Siehe § 1755 bei dem *Alizarin*, auf welche Weise Schunck bei der Trennung dieser Substanzen verfährt.

haltige Substanz, die sich bei der Einwirkung der Säuren auf das Rubian bildet.

Kalk und Baryt fällen die Rubianlösung dunkelroth; der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich. Beim Sieden bewirken diese alkalischen Erden dieselbe Metamorphose wie das Natron.

Magnesia färbt die Lösung dunkelroth.

Kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt sind ohne Einwirkung auf dieselbe.

Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat und Kupferoxyd entziehen der Lösung fast alles Rubian.

Die alkalischen Lösungen des Rubians reduciren weder Silber-, noch Kupfersalze, wohl aber reduciren sie Goldsalze.

Das Rubian erleidet durch die Einwirkung einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Substanz (*Erythrozym*), die nach Schunck in der Krappwurzel existirt, eine ähnliche Umwandlung wie durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien. Dieser fermentähnliche Körper lässt sich ausziehen, wenn man Krapp mit bis auf 38° erwärmtem Wasser anrührt und den wässrigen Auszug mit Alkohol fällt; man erhält dadurch eine braune, coagulirtem Caseïn ähnliche Masse. Setzt man zu dieser Substanz eine Lösung von Rubian, so gesteht dieselbe nach einigen Stunden zu einer hellbraunen zitternden Gallerte, welche Alizarin, Harzsubstanzen und die unten angeführten, wenig bekannten Zersetzungsproducte, das Rubiafin, das Rubiagin und das Rubiadin enthält. Faulende Proteïnsubstanzen wie Eiweiss, Caseïn, Leim und Hefe verändern das Rubian nicht merklich. Eine Lösung von Emulsin bewirkt mit der Zeit die Bildung von etwas Alizarin.

Das Rubian ist kein Farbstoff im eigentlichen Sinne des Wortes; es färbt gebeizte Zeuge kaum, mit Thonerde gebeizten Zeugen ertheilt es eine orangegelbe, mit Eisenoxyd gebeizten eine bräunliche Farbe.

§ 1754 a. *Begleiter des Rubians und Alizarins*: *Rubianin*, *Rubiretin*, *Verantin*, *Rubiadin*, *Rubiafin*, *Rubiagin* und *Rubiadipin*.

Das *Rubianin* setzt sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in citronengelben seidenglänzenden Nadeln ab; es ist weniger löslich in Alkohol, aber leichter löslich in Wasser als das Alizarin. Es gleicht dem Rubiacin, unterscheidet sich von demselben aber durch folgende Eigenschaften. In einem Glasrohre erhitzt, giebt es ein geringes krystallinisches Sublimat. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es

eine gelbe Lösung, welche in der Hitze sich schwärzt. Salpetersäure, selbst concentrirte, löst es in der Hitze auf, ohne es jedoch zu zersetzen. Es löst sich in der Wärme in Ammoniak und kohlensauren Alkalien zu blutrothen Flüssigkeiten; beim ruhigen Stehen setzt es sich aus diesen Flüssigkeiten unverändert wieder ab. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium rothe Niederschläge. Die weingeistige Lösung wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd (wodurch Rubiacin dunkelroth niedergeschlagen wird) nicht gefällt.

Bei 100° getrocknet, gab das Rubianin bei der Analyse:

	Schunck.			$C_{20}H_{10}O_{10}$.
Kohlenstoff	57,33	57,26	57,68	57,14
Wasserstoff	5,52	5,51	5,15	4,76.

Schunck deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{28}H_{17}O_{13}$. Gerhardt zieht die Formel $C_{20}H_{10}O_{10}$ vor, welche die Elemente des Alizarins plus 4 At. Wasser repräsentirt. Es bedarf eben zur Entscheidung dieser Frage neuer Versuche.

Das *α Harz* oder *Rubiretin* ist braun, schmilzt in der Wärme und giebt ein geringes Sublimat von Alizarin, so wie ein braunes Oel. Es löst sich in den Alkalien mit braunrother Farbe auf.

Bei der Analyse gab es:

	Schunck.		
Kohlenstoff	67,87	68,19	68,70
Wasserstoff	5,04	5,07	5,38.

Nach Schunck lassen sich diese Zahlen durch die Formel $C_{14}H_6O_4$ ausdrücken.

Das *β Harz* oder *Verantin* ist ein röthlichbraunes Pulver, Schnupftaback oder gebranntem und gemahlenem Kaffee nicht unähnlich. Es giebt beim Erwärmen ein öliges Sublimat, aber keine Krystalle. Es ist löslich in den Alkalien.

Es enthält:

	Schunck.			$C_{40}H_{14}O_{14}$.
Kohlenstoff	65,39	65,11	66,01	65,57
Wasserstoff	4,11	4,15	3,99	3,82.

Schunck deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{14}H_5O_5$. Die Formel $C_{40}H_{14}O_{14}$ enthält die Elemente des Alizarin plus Wasser, $2\,C_{20}H_6O_6 + 2\,HO$.

Das *Rubiadin* krystallisirt in gelben, sublimirbaren, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Concentrirte

Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf. Alkalien verhalten sich gegen das Rubiadin wie gegen das Rubianin. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt es nicht.

Es gab bei der Analyse: 71,22 Kohlenstoff, 4,83 Wasserstoff.

Das *Rubiafin* ist eine in gelben, sublimirbaren Blättchen krystallisirende Substanz. Das *Rubiagin* bildet mikroskopische, citronengelbe Nadeln, es ähnelt dem Rubianin und Rubiadin.

Beide Substanzen gaben bei der Analyse:

	Rubiafin.	*Rubiagin.*
Kohlenstoff	69,30	68,10
Wasserstoff	4,56	5,14.

Vorstehenden Substanzen schliessen sich das *Rubiacin* und die *Rubiacinsäure* an.

Das *Rubiacin* ist der von Runge in dem Krapp angenommene orangegelbe Farbstoff. Es bildet sehr schöne Tafeln oder stark glänzende, gelbe, dem Jodblei ähnliche Nadeln. In einem Rohr erhitzt, giebt es ein Oel, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; es bleibt dabei nur wenig Kohle zurück. Es lässt sich unverändert sublimiren, ist wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in warmem Alkohol.

Das Rubiacin enthält:

Kohlenstoff	67,01
Wasserstoff	3,28.

Schunck deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{31}H_9O_{10}$, welche er neuerdings durch $C_{32}H_{11}O_{10}$ ersetzt hat. Beiden Formeln gebricht es an Wahrscheinlichkeit.

Das Rubiacin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf; die Lösung kann erwärmt werden, ohne dass Zersetzung stattfindet. Concentrirte Salpetersäure greift es beim Sieden an. Löst man es in Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd, so entsteht eine rothbraune Lösung, welche durch Säuren gelb wird und Flocken von Rubiacinsäure absetzt.

Es löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe auf; Säuren fällen aus der Lösung gelbe Flocken. Die ammoniakalische Lösung fällt Chlorbaryum und Chlorcalcium schmutzigroth.

Setzt man Thonerdehydrat zu einer weingeistigen Lösung von Rubiacin, so färbt sich die Thonerde orangegelb und die Flüssigkeit wird entfärbt; der Thonerdeniederschlag löst sich in Kali mit Purpur-

farbe auf und unterscheidet sich dadurch von der entsprechenden Alizarinverbindung. Bringt man ein mordancirtes Stück Zeug in siedendes Wasser, welches Rubiacin suspendirt enthält, so färbt sich das Zeug kaum.

Die *Rubiacinsäure* lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Schwefelwasserstoff verwandelt sie von Neuem in Rubiacin. Das mit Kali entstehende Salz krystallisirt in ziegelrothen Nadeln; es ist löslich in Alkohol; die Lösung ist blutroth. Sie fällt die meisten Metalllösungen. Schunck fand in dem Kalisalze:

Kohlenstoff	51,50	51,82
Wasserstoff	2,29	2,55
Kali	13,16.	

Die bei 100° getrocknete Säure gab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	57,21	57,57
Wasserstoff	2,48	2,45.

Schunck folgert aus diesen Zahlen die Formeln $C_{31} H_8 O_{16}$ und $C_{32} H_9 O_{17}$.

Vollständigere und genauere Untersuchungen werden ohne Zweifel die Anzahl der vorstehenden Verbindungen verringern; es ist selbst sehr wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung dieser Substanzen mit der der Oxalsäure eng verknüpft ist.

§ 1754b. Ruberythrinsäure[1]). Setzt man zu einer wässrigen Abkochung von Krapp neutrales essigsaures Bleioxyd, so bildet sich ein violetter Niederschlag, welcher nach Rochleder Alizarin, Purpurin, eine kleine Menge Fettsubstanz, Spuren von Ruberythrinsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält.

In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bewirkt basisch essigsaures Bleioxyd einen neuen Niederschlag, welcher hauptsächlich Ruberythrinsäure und ein anderes Product, die *Rubichlorsäure* enthält. Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält Rubichlorsäure, eine kleine Menge Phosphorsäure, Citronensäure und Ruberythrinsäure, welche die Flüssigkeit gelb färbt. Der grösste Theil der Ruberythrinsäure bleibt bei dem Schwefelblei zurück. Letzteres wird mit Alkohol ausgekocht, die gelbe weingeistige Lösung

1) Rochleder (1851), Wien. Akad. Ber. VI. p. 433; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 385; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 321; Pharm. Centralbl. 1851 p. 919; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 545.

im Wasserbade concentrirt, Wasser und etwas Barytwasser hinzugesetzt, wo ruberythrinsaurer Baryt in dunkelkirschrothen Flocken niederfällt. Letztere werden in verdünnter Essigsäure gelöst; die gelbe Lösung wird mit Ammoniak nicht ganz vollständig neutralisirt und mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, wo ein zinnoberrothes Bleisalz sich ausscheidet, das mit sehr schwachem Weingeist ausgewaschen und in Alkohol zertheilt, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt; aus der goldgelben Lösung erhält man die Ruberythrinsäure krystallisirt. Man reinigt sie durch Auspressen und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser.

Die so dargestellte Säure bildet seidenglänzende, gelbe Prismen; sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind orangegelb gefärbt.

Bei 100° im Vacuum getrocknet enthält die Ruberythrinsäure:

	Rochleder.
Kohlenstoff	54,54
Wasserstoff	5,16
Sauerstoff	40,30
	100,00.

Rochleder deducirt aus vorstehenden Zahlen die Formel $C_{72} H_{40} O_{40}$, welche wenig Wahrscheinlichkeit darbietet. Es ist bemerkenswerth, dass die Zusammensetzung der Ruberythrinsäure der des Rubians sehr nahe kommt.

Die Ruberythrinsäure löst sich in wässrigen Alkalien mit dunkelblutrother Farbe auf. Ihre wässrige Lösung wird durch Barytwasser in dunkelkirschrothen Flocken gefällt; mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen zinnoberrothen Niederschlag, der 59,44 Proc. Bleioxyd enthält. Mischt man eine wässrige Lösung der Ruberythrinsäure mit Alaun und setzt sodann Ammoniak hinzu, so erhält man einen schönen zinnoberrothen Lack.

Wird die Ruberythrinsäure mit wässrigem Eisenchlorid zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine dunkelbraunrothe Lösung, die beim Erkalten klar bleibt, bei Zusatz von Salzsäure gelb wird und die Säure in gelben Flocken fallen lässt.

Kocht man die blutrothe Lösung der Ruberythrinsäure in Alkalien, so geht die Farbe plötzlich in die purpurrothe der alka-

lischen Alizarinlösungen über. Auf Zusatz von Säure wird Alizarin niedergeschlagen.

Letztere Substanz bildet sich auch neben Zucker, wenn man eine wässrige Lösung von Ruberythrinsäure mit Salzsäure kocht. Rochleder erklärt diese Spaltung der Ruberythrinsäure nach folgendem Schema:

$$\underbrace{C_{72}H_{40}O_{40}}_{\text{Ruberythrinsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} + \underbrace{C_{60}H_{30}O_{30}}_{\text{Alizarin.}}.$$

Man sieht, dass die meisten Reactionen der Ruberythrinsäure mit denjenigen des Rubians übereinstimmen.

§ 1754 c. Die *Rubichlorsäure* ist farblos, in Aether unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Wasser; sie ist geruchlos und schmeckt fade. Ihre Lösungen färben sich beim Eindampfen im Wasserbade an der Luft braungelb und hinterlassen eine klebende Masse. Mit Alkalien zusammengebracht, färbt sich die Säure gelb; Zusatz einer Säure hebt die Färbung wieder auf. Sie giebt mit Barytwasser und neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen schwachen, mit ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen weissen Niederschlag.

Dieselbe Säure findet sich nach Willigk in den Blättern der Färberröthe und nach Schwarz in dem Kraut von Asperula odorata.

Bei dem Erwärmen der Rubichlorsäure mit Salzsäure entsteht ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver, das bei 100° getrocknet, weissfarbig wird. Rochleder nennt es *Chlorrubin*. Es hat viele Eigenschaften mit dem Chlorogenin von Schunck gemein.

§ 1755. Alizarin[1]), Krapproth, Lizarinsäure, $C_{20}H_6O_6 + 4$ Aq. (?). Wie schon erwähnt, ist das Alizarin ein Zersetzungsproduct des Rubians und der Ruberythrinsäure unter dem Einflusse von Säuren, Alkalien und Fermenten. Es wurde zuerst von Robiquet und Colin durch directe Behandlung von elsasser Krapp enthalten.

---

1) Robiquet und Colin, Ann. de Chim. et de Phys. (2) XXXIV. p. 225; Gaultier de Claubry und Persoz, ibid. XLVIII. p. 69; Runge, Journ. für prakt. Chem. V. p. 362; Debus, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 351; Schunck, a. a. O.; Strecker und Wolff, a. a. O.; Rochleder hebt die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften des Alizarins und der *Chrysophansäure* aus *Parmelia parietina* (siehe *Dritter Theil*, § 2016) hervor.

Nach diesen Chemikern stellt man es auf folgende Weise dar: Man digerirt 1 Kilogramm Krapp mit 3 Kilogramm reinem Wasser von 15 bis 20° und colirt die Flüssigkeit nach 10 Minuten durch Leinwand. Die sich selbst überlassene Flüssigkeit gesteht an einem kühlen Orte zu einer gallertartigen Masse, die man gut umrührt und auf feine Leinwand wirft; dadurch trennt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage, welcher sämmtlichen Farbstoff der Lösung enthält.

Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die stark gefärbte Flüssigkeit wird in einer Retorte bis auf $^4/_5$ eingedampft, sodann mit etwas Schwefelsäure versetzt und in mehrere Liter Wasser gegossen. Es bildet sich ein reichlicher hellgelber Niederschlag, den man mit Wasser auswäscht und auf einem Filter sammelt. Nach dem Trocknen wird derselbe bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt, wobei sich der mittlere Theil der Sublimirröhre mit langen, schönen und glänzenden Nadeln, die eine dem Rothbleierz ähnliche Farbe besitzen, bekleidet.

Anstatt das in dem gelben Niederschlage enthaltene Alizarin durch Sublimation zu gewinnen, kann man dasselbe auch durch Auflösen des Niederschlages in Aether und Krystallisirenlassen darstellen.

Gaultier de Claubry und Persoz machen aus Krapppulver und Wasser einen dicken Brei und setzen auf je 1 Kilogr. Krapp 90 Gr. Schwefelsäure, worauf sie durch Einleiten von Wasserdampf bis auf 100° erhitzen. Nachdem sich die Flüssigkeit durch Stehenlassen geklärt hat, wird sie abgegossen, der Krapp auf ein Filter gebracht, abtropfen gelassen und darauf mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Aus dieser Lösung wird der Farbstoff mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Nach dem Abdampfen bleibt eine braunrothe Masse von glänzendem Bruch zurück, welche viele Aehnlichkeit mit dem Alizarin besitzt.

Obgleich vorstehendes Verfahren augenscheinlich nur eine unreine Substanz liefert, so zeigt es doch, dass der rothe Farbstoff des Krapps sich in concentrirter Schwefelsäure auflöst und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt wird. Diese Eigenschaft ist zuerst von Laugier, Robiquet und Colin zur Darstellung des Garanein s (Krappkohle) benutzt worden. Um dieses Krappprä-

parat, dessen färbende Kraft 5 bis 7 Mal grösser ist, als die des Krapp, zu bereiten, wird gemahlener Krapp dreimal mit der 5—6 fachen Menge kalten Wassers ausgezogen, der ausgezogene Krapp durch Auspressen von dem noch anhängenden Wasser möglichst befreit und dann der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen. Zu dem Zwecke verdünnt man concentrirte Schwefelsäure mit 20—25 Proc. Wasser und lässt die Mischung erkalten. Darauf setzt man zu je 100 Th. der verdünnten Säure 35—40 Th. des ausgepressten und wieder zerriebenen Krapps langsam und vorsichtig, damit die Temperatur nicht höher als 52° steige. Die so erhaltene teigartige Masse wird mit Wasser verdünnt; man lässt die Flüssigkeit von dem Rückstand ablaufen und wiederholt das Auswaschen. Zuletzt neutralisirt man durch etwas kohlensaures Natron den noch vorhandenen kleinen Rest der Säure, presst, trocknet und mahlt das gewonnene Product.

Die Rückstände von bereits zum Färben gebrauchtem Krapp enthalten noch eine beträchtliche Menge von Farbstoff; wenn man diese Rückstände auf dieselbe Weise wie den Krapp bei der Bereitung des Garancins mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man ein Präparat, das Garanceux, das nochmals zum Färben dienen kann.

Die *Krappblumen* erhält man durch Auswaschen und Auspressen des gemahlenen Krapps; sie werden eben so wie der Krapp angewendet, vor welchem sie den Vortheil besitzen, dass sie durch Erniedrigung der Temperatur des Färbebades nicht an Färbevermögen einbüssen. Das Waschen des Krapps scheint demnach die Entfernung derjenigen Substanz (einer Pektinsubstanz?) zu bewirken, welche unter den letzteren Umständen unlöslich wird.

Das *Colorin* endlich wird durch Ausziehen des Garancins mit Alkohol und Eindampfen dargestellt; es ist ein Gemenge von Farbstoff und braunem Harze.

Runge[1]) giebt folgendes Verfahren zur Gewinnung des rothen Farbstoffs an:

Der Krapp wird mit Wasser von 11 bis 16° gewaschen, darauf mit Alaunlösung (auf 4 Th. trocknen Krapp 12 Th. Alaun und 70 Th. Wasser) eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit colirt und

1) Runge, Journ. für prakt. Chem. V. p. 362.

der Rückstand später mit einer Lösung von 6 Th. Alaun in 70 Th. Wasser nochmals ausgekocht. Beide Abkochungen werden vereinigt und vier Tage lang ruhig stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei ein Bodensatz aus, welcher den rothen Farbstoff enthält, während der purpurrothe Farbstoff des Krapps in Lösung bleibt. Man kocht den Niederschlag wiederholt mit schwacher Salzsäure, wäscht ihn und behandelt ihn mit siedendem Alkohol. Die dunkelbraunrothe Lösung lässt nach dem Abdampfen bis zur Salzhaut und dem Erkalten einen orangegelben Niederschlag fallen, der mit kaltem Weingeist ausgewaschen wird. Man entfernt aus demselben die letzten Spuren des purpurrothen Farbstoffes, indem man den Niederschlag in wenig Weingeist gelöst, mit stets erneuerter Alaunlösung kocht, bis sich dieselbe nicht mehr färbt. Der gelbe Rückstand wird endlich in Aether aufgelöst, der ihn beim freiwilligen Verdunsten als braungelbes krystallinisches Pulver hinterlässt.

Debus[1]) kocht Krapp drei- bis viermal mit der 15—20fachen Wassermenge aus, trennt die Flüssigkeit durch Coliren und kocht sie einige Zeit mit Bleioxydhydrat, welches den Farbstoff aufnimmt. Durch Behandlung des Bleiniederschlages mit verdünnter Schwefelsäure trennt man die Farbstoffe von dem Bleioxyd. Der Niederschlag, aus schwefelsaurem Bleioxyd und Farbstoffen bestehend, wird mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol aufgenommen. Man schüttelt sodann die weingeistige Lösung mit Zinkoxyd, bis sich dasselbe nicht mehr färbt. Zuletzt kocht man die Flüssigkeit einige Zeit lang. Das Zinkoxyd verbindet sich hierbei mit einem Theil der Farbstoffe, namentlich mit dem Alizarin, zu einer unlöslichen Verbindung, die man mit Alkohol wäscht und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Farbstoffe werden mit Aether behandelt, worin sich das Alizarin neben anderen Stoffen löst, von welchen es zum Theil durch abermaliges Fällen mit Zinkoxyd befreit wird. Man zersetzt den Niederschlag abermals mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt die Farbstoffe mit einer siedenden Alaunlösung; das Alizarin setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit ab, während das Purpurin aufgelöst bleibt.

Da das Alizarin nicht fertig gebildet (wenigstens nur zum Theil) in dem Krapp vorkommt, so ist es ohne Zweifel vorzuziehen, das

1) Debus, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 356.

Rubian mit siedendem Wasser auszuziehen (oder die Ruberythrinsäure nach dem Verfahren von Rochleder) und das wässrige Extract mit Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure zu kochen. Nach Schunck erhält man dadurch orangegelbe Flocken, welche alles Alizarin, sowie Rubianin und zwei Harze α und β enthalten. Die Trennung dieser vier Substanzen lässt sich auf folgende Weise ausführen: Man behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, filtrirt die siedende Flüssigkeit und behandelt den Rückstand von Neuem mit Alkohol, so lange als derselbe noch dunkelgelb gefärbt wird. Es bleibt so ein Rückstand, der zum grössten Theile aus Rubianin besteht; man fährt fort ihn mit siedendem Alkohol zu zersetzen, bis er vollständig gelöst ist; aus den weingeistigen Flüssigkeiten krystallisiren seidenglänzende, citronengelbe Nadeln von Rubiacin heraus; sind die Krystalle nicht rein gelb, so muss man sie mit essigsaurem Bleioxyd behandeln, welches das β Harz fällt. Setzt man hierauf zu der weingeistigen Flüssigkeit, aus welcher sich das Rubiacin abgesetzt hat, essigsaure Thonerde, so wird alles Alizarin nebst einem Theil des β Harzes in Gestalt eines dunkelrothen Pulvers gefällt. Man wäscht dasselbe mit Alkohol, so lange derselbe gefärbt wird, und zersetzt es mit Salzsäure; das Alizarin und das β Harz scheiden sich in rothen Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden; zu der Lösung setzt man essigsaures Kupferoxyd; das β Harz wird dadurch als röthlichbraunes Pulver gefällt, während das Alizarin in der Kupferflüssigkeit gelöst bleibt; endlich setzt man zu dieser letzteren Salzsäure, um das Alizarin zu fällen. Man wäscht das Alizarin mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol. Das α Harz befindet sich in der Flüssigkeit, die von dem Thonerdeniederschlag, der zur Abscheidung des Alizarins und des β Harzes gedient hat, abfiltrirt worden ist.

Higgin stellt das Alizarin dar, indem er den durch Säuren in dem wässrigen Krappauszuge bewirkten Niederschlag mit einer gleichen Gewichtsmenge Kreide mengt und das Gemenge mit siedendem Wasser auszieht. Das Alizarin bleibt mit Kalk verbunden auf dem Filter zurück. Man zersetzt die Verbindung mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt das Alizarin aus Alkohol aus.

§ 1755 a. Das Alizarin erscheint in zweierlei Form, je nachdem es wasserfrei oder gewässert ist. Enthält es Krystallwasser, so bildet es dem Musivgold ähnliche Blättchen; im wasserfreien Zustande er-

scheint es in rothen Prismen, deren Farbe je nach der Grösse der Krystalle mehr oder weniger ins Gelbliche sich zieht.

In einem Glasrohr erhitzt, schmilzt es und entwickelt gelbe Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen zu kleinen, orangegelben Nadeln condensiren. Die wasserhaltigen Krystalle verlieren schon unter 100° Wasser, werden undurchsichtig und dunkelroth. Erst bei 215° beginnen sie zu sublimiren. Das Sublimat hat die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Alizarins; ungeachtet aller Sorgfalt bei der Sublimation bleibt dabei immer ein reichlicher Kohlerückstand.

Es ist wenig löslich in siedendem Wasser; in Alkohol und Aether ist es mit gelber Farbe löslich.

Die Analyse des Alizarins gab folgende Resultate:

Krystallisirtes Alizarin, $C_{20}H_6O_6 + 4$ Aq. (Strecker).

	Schunck.			*Theorie.*
Kohlenstoff	56,97	56,94	57,02	57,14
Wasserstoff	4,19	5,13	5,87	4,76
Sauerstoff	,,	,,	,,	38,10
				100,00
Krystallwasser	18,33	17,65	17,77	17,1.

Bei 100 bis 120° getrocknetes oder sublimirtes Alizarin [1]), $C_{20}H_6O_6$.

	Robiquet.	*Schunck.*					
		a.	a.	b.	c.	d.	e.
Kohlenstoff	69,72	69,48	69,73	69,1	69,1	69,6	69,4
Wasserstoff	3,74	3,75	3,71	4,1	4,1	4,3	4,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Debus.		*Rochleder.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	68,95	68,98	67,93	68,96
Wasserstoff	3,79	3,78	3,77	3,45
Sauerstoff	,,	,,	,,	27,59
				100,00.

Schunck nimmt für das krystallisirte Alizarin die Formel $C_{14}H_5O_4 + 3$ Aq. an, welche nicht angenommen werden kann.

---

1) *a* sublimirtes Alizarin; *b* id. direct aus dem Krapp dargestellt und bei 100° getrocknet; *c* id. durch die Einwirkung der Alkalien auf Rubian dargestellt; *d* durch Gährung des Rubians gewonnen; *e* durch die Einwirkung der Säuren auf das Rubian erhalten.

Durch Salzsäure wird das Alizarin nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe auf und verändert es in der Wärme nicht; aus dieser Lösung fällt Wasser dunkelorangegelbe Flocken.

Verdünnte Salpetersäure löst es beim Sieden unter Entwickelung rother Dämpfe; es bildet sich dabei Phtalsäure und wahrscheinlich auch Oxalsäure:

$$\underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin.}} + 2\,HO + 8\,O = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure.}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}}.$$

Nach Schunck wird das Alizarin durch Eisenchlorid und salpetersaures Eisenoxyd gleichfalls beim Sieden in Phtalsäure übergeführt.

Leitet man Chlorgas in Alizarin, das sich in Wasser zertheilt befindet, so wird das Alizarin gelb; das Product löst sich in den Alkalien ohne merkliche Färbung auf und giebt beim Erwärmen ein farbloses Sublimat.

Das Alizarin löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit schöner purpurrother Farbe auf; durch Säuren wird es aus dieser Lösung in orangegelben Flocken gefällt.

Seine Lösung in Ammoniak verliert beim Abdampfen fast alles Alkali; mit Chlorbaryum und Chlorcalcium giebt sie schön purpurrothe, nach dem Trocknen fast schwarze Niederschläge. Das Alizarin verbindet sich übrigens so leicht mit Kalk und Baryt, dass Kalk- und Barytwasser seine alkalische Lösung unter Bildung der nämlichen Niederschläge entfärben. Diese Niederschläge scheinen zu enthalten:

Kalkverbindung	$2\,C_{20}H_6O_6,\ 3\,(CaO,\ HO)$,
Barytverbindung	$2\,C_{20}H_6O_6,\ 3\,(BaO,\ HO)$,
Eine andere Verbindung	$C_{20}H_6O_6,\ 2\,(BaO,\ HO)$.

Eine weingeistige Lösung wird durch Alaun entfärbt; es bildet sich ein prächtig rother Lack.

Eine ammoniakalische Alizarinlösung giebt mit Magnesia-, Eisenoxydul- und Eisenoxyd-, Kupfer- und Silbersalzen purpurrothe Niederschläge, die einen bläulichen Schein besitzen. Der Silberniederschlag wird nach einiger Zeit reducirt.

Eine weingeistige Alizarinlösung wird durch essigsaures Blei-

oxyd purpurroth gefällt; der Niederschlag enthält 49,2—49,79 Proc. Bleioxyd, d. h. 2 $C_{20}H_5PbO_6$, PbO.

Goldchlorid wird durch Alizarin erst auf Zusatz von Kali reducirt.

§ 1756. Purpurin [1]), Krapppurpur, rother Farbstoff des Krapps, Oxylizarinsäure, $C_{18}H_6O_6 + Aq.$ (?). Das Purpurin scheint ein Zersetzungsproduct des Alizarins zu sein. Strecker und Wolff haben in der That aus Krapp, welcher einige Monate lang in einem lose verschlossenen Gefässe mit Hefe und Wasser aufbewahrt war, eine reichliche Menge von Purpurin, aber kein Alizarin erhalten.

Schunck bestreitet die Existenz des Purpurins als eigenthümlichen Stoffes; er glaubt, dass das Purpurin nur mit β Harz verunreinigtes Alizarin sei. Allerdings stimmen die Eigenschaften des Alizarins und des Purpurins ausserordentlich überein.

Zur Darstellung des Purpurins kochen Robiquet und Colin den mit Wasser ausgewaschenen Krapp mit Alaunlösung aus, worin sich das Purpurin löst; es wird aus der Lösung durch Schwefelsäure gefällt, ausgewaschen und in Aether gelöst, aus welchem es sich krystallinisch abscheidet.

Runge fällt die Alaunlösung, aus der sich beim Erkalten das Alizarin abgeschieden hat, mit Schwefelsäure, kocht den gelbrothen Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, dem später etwas Salzsäure zugesetzt wird, und löst ihn endlich nach dem Trocknen in siedendem Alkohol von 85—90 Proc. auf. Das Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Gaultier de Claubry und Persoz kochen den mit kohlensaurem Natron erschöpften Krapp mit Alaunlösung aus. Sie fällen den Farbstoff mit schwacher Schwefelsäure und lösen ihn wieder in Alkohol. Durch Abdampfen dieser Lösung erhalten sie einen Rückstand, der wesentlich aus Purpurin besteht.

Debus stellt das Purpurin dar, indem er die vom Alizarin befreiten Alaunlösungen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und den nach 12 bis 14 Stunden entstandenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure kocht, um den darin enthaltenen Alaun zu ent-

---

1) Robiquet und Colin, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 306 (siehe auch die beim Alizarin angeführten Quellen).

fernen. Er wäscht sodann mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus Alkohol um.

Das Aussehen des Purpurins ist je nach den Umständen, unter denen es krystallisirt erhalten worden ist, verschieden. Aus starkem Alkohol krystallisirt es in rothen Nadeln; aus schwachem Weingeist scheidet es sich in feinen, orangegelben Nadeln ab, die nach dem Trocknen verfilzt erscheinen. Die orangegelben Krystalle enthalten 1 At. = 4,8 Proc. Wasser (Theorie 5,2 Proc.), welche bei 100° entweichen, wobei die Krystalle eine rothe Farbe annehmen.

Das bei 120° getrocknete Purpurin scheint die Formel $C_{18}H_6O_6$ zu haben (Strecker)[1]:

	Debus.			*Theorie.*
Kohlenstoff	66,23	66,38	66,59	66,67
Wasserstoff	3,73	3,87	3,87	3,70
Sauerstoff	,,	,,	,,	29,63
				100,00.

Das Purpurin ist leichter löslich in Wasser als das Alizarin und löst sich darin mit röthlicher Farbe. Alkohol und Aether lösen es gleichfalls auf; die weingeistige Lösung ist röther als die des Alizarins. Es schmilzt beim Erwärmen und sublimirt, wobei gewöhnlich ein Kohlenrückstand bleibt.

Eine siedende Alaunlösung löst das Purpurin ziemlich leicht auf und färbt sich dabei roth; der grösste Theil des Purpurins bleibt in der erkalteten Flüssigkeit gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure löst auch das Purpurin auf; eben so verhält sich auch rauchende Schwefelsäure, welche das Purpurin erst zersetzt, wenn man die Lösung bis auf 200° erhitzt. Salpetersäure greift das Purpurin weit schwieriger als das Alizarin an; beim Sieden bildet sich Phtalsäure und Oxalsäure.

In Alkalien ist das Purpurin gleichfalls löslich. Nach Strecker und Wolff unterscheidet sich eine Auflösung von Purpurin in Kali von einer alkalischen Alizarinlösung dadurch, dass erstere kirschroth oder scharlachroth ist und nicht den bläulichen Stich der Alizarinlösung besitzt. In ammoniakalischer Lösung giebt das Purpurin mit den Kalk- und Barytsalzen purpurrothe Niederschläge, deren Farbe gleichfalls von der der Alizarinniederschläge verschieden ist.

---

1) Rochleder nimmt die Formel $C_{60}H_{20}O_{20}$ an.

Eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron löst das Purpurin in der Kälte nicht auf; in der Wärme findet Lösung statt, beim Erkalten scheidet es sich wieder ab.

Eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt mit Purpurin einen purpurrothen Niederschlag, welcher 46,62 Proc. Bleioxyd enthält.

Löst man ein Gemenge von Alizarin und Purpurin in Kali und setzt zu der Flüssigkeit schwefelsaures Eisenoxydul, so scheidet sich aus der Flüssigkeit beim ruhigen Stehen in einem verschlossenen Gefässe ein schwarzer Niederschlag ab. Die überstehende Flüssigkeit ist braungelb gefärbt; an der Luft nimmt sie aber sogleich eine blutrothe Färbung an. Salzsäure fällt aus dieser Flüssigkeit Flocken von Purpurin.

Nach Rochleder, von dem vorstehende Angabe herrührt, könnte das Purpurin gleich dem Indig reducirt und eben so durch Sauerstoffabsorption regenerirt werden.

§ 1757. Im Angesicht solch' widersprechender Ansichten bezüglich der Natur des Purpurins ist es schwierig zu entscheiden, ob in der Krappfärberei das Alizarin in der That die einzige Substanz sei, welche durch ihr Färbvermögen wirke, oder ob zugleich auch das Purpurin mit in Betracht komme.

Robiquet und Colin, so wie Schunck sind der Ansicht, dass das Alizarin für sich im Stande sei, alle Farbenüancen hervorzubringen, welche man durch Krapp überhaupt erzeugen kann. Auf der anderen Seite hat Runge gezeigt, dass das Purpurin gebeiztem Zeug schöne und dauerhafte Farben mittheilt, eine Beobachtung, die auch von A. Strecker bestätigt worden ist.

G. Schwartz ist der Meinung, dass die Verschiedenheit der vermittelst Krapp hervorgebrachten Nüancen nicht von der Mitwirkung verschiedener Farbstoffe, sondern von der Anwendung verschiedener Mordants abhängig sei. Schwartz isolirte den Farbstoff aus türkischroth gefärbtem Garn und erzeugte damit violette Farben, aus violettem rosenrothe, und aus rosenrothem Garne violette oder rothe Farben.

Runge giebt an, dass das Alizarin in alkoholischer Lösung ungebeiztem Zeuge eine rothgelbe Farbe ertheile, die durch Aufdrücken von ätzenden Alkalien, besonders von Baryt, schöne lilafarbige Muster liefere, die aber keinen Bestand haben.

Runge behauptet ferner, dass das reine Alizarin mit Thonerde gebeiztem Kattun eine dunkelrothe Farbe ohne Feuer und Schönheit ertheile, welche jedoch auf Zusatz von Kleie bedeutend röther und dunkler werde. Ein Zusatz von Kreide sei von merklich günstiger Wirkung, wenn nicht zu viel davon angewendet werde. Robiquet und Schunck behaupten dagegen übereinstimmend, dass das reine Alizarin gebeiztes Zeug so schön wie Krapp färbe, dass aber Kreide- oder überhaupt Kalkzusatz sehr nachtheilig wirke, ja selbst jede Färbung verhindere.

Mit Zinn-, Blei- und Kupferbeize giebt das Alizarin nach Runge nur unansehnliche Beizen, mit Eisenbeize dagegen ein schönes Lilaviolett.

Nach dem nämlichen Chemiker soll Seife das mit Alizarin ohne Kreidezusatz gefärbte Zeug bedeutend angreifen, das bei Gegenwart von Kreide gefärbte dagegen nicht verändern. Kohlensaures Natron wirke dagegen in allen Fällen vortheilhaft und Kleie sei ohne alle Einwirkung.

Das Purpurin ertheilt nach Runge ungebeiztem Zeug eine Rosafarbe, welche durch Alkalien geröthet wird; mit Thonerde gebeiztes Zeug erhält je nach der Menge des Farbstoffs eine vom matten Hochroth bis zum dunklen Braunroth gehende Farbe. Etwas Kleienwasser macht die Farbe heller und scharlachähnlicher, viel Kleie wirkt dagegen nachtheilig. Kreidezusatz ist immer schädlich und kann selbst das Färben vollständig verhindern. Das Purpurin kann für sich nicht wirklich türkischroth färben; die Nüance des behufs der Türkischrothfärberei durch Beizen mit Oel und durch Galliren [1]) vorbereiteten und mit Purpurin ausgefärbten Zeuges soll sehr bläulich erscheinen. Strecker ist in Bezug auf den letzteren Punkt der entgegengesetzten Ansicht.

Nach Runge giebt das Purpurin mit Zinnbeize Rosa, mit Bleibeize Ponceau, mit Kupferbeize Rothbraun, mit Eisenbeize Violett. Seife, kohlensaures Natron und Kleie verändern das mit Purpurin hervorgebrachte Zeug nicht merklich, auch das Licht greift die Farbe nicht wesentlich an.

Nach Sacc [2]) ist der Farbstoff des Krapps nicht haltbar, so lange

---

1) Ueber die Türkischrothfärberei siehe die Lehrbücher der chem. Technologie.

2) Sacc, Privatmittheilung.

er nicht einer Temperatur von 50° ausgesetzt war. Zieht man in der That geheiztes Zeug durch eine Auflösung von Colorin in Ammoniak und setzt das Zeug der feuchten Luft aus, so färbt es sich vollkommen. Wäscht man das Zeug sodann in kaltem Wasser, so werden die Farben durch Säuren gelb, durch Alkalien violett. Diese Veränderung findet nicht mehr statt, wenn das Zeug durch heisses Wasser gezogen worden ist. Nach Sacc ist mit Krapptinctur getränktes Papier ein äusserst empfindliches Reagens auf Säuren und Alkalien: es zeigt die Kohlensäure unmittelbar an.

Der gebräuchliche Zusatz von Kreide zu der Färbebrühe hat nach Sacc keinen anderen Zweck, als die feinen Säuren des Krapps zu sättigen; so wie die Kreide im Ueberschuss angewendet wird, nimmt sie Farbstoff auf, was, der herrschenden Ansicht zuwider, Verlust an Substanz herbeiführen muss.

Der Krappfarbstoff hat die grösste Neigung sich mit dem Albumin im Augenblicke des Coagulirens zu verbinden. Er verbindet sich auch mit dem phosphorsauren Kalk, wenn man denselben aus einer Flüssigkeit fällt, welche zugleich Eiweiss enthält. Man hat die Beobachtung gemacht, dass der Krapp, unter das Futter gemengt, die Eigenschaft besitzt, die Knochen und selbst die Milch der Thiere roth zu färben; diese Färbung verschwindet, sobald die Thiere keinen Krapp mehr erhalten.

VIII. *Indiggruppe.*

§ 1758. Die in diese Gruppe gehörigen Verbindungen entstehen sämmtlich aus dem natürlichen Indig und sind noch nicht aus anderen organischen Substanzen dargestellt worden. Sie sind ohne Ausnahme stickstoffhaltig und haben bis jetzt noch keine Analogen.

Die erste Substanz, vermittelst deren die Indigverbindungen dargestellt werden, ist der weisse Indig (Indigweiss); dieser Körper giebt unter dem Einflusse chemischer Agentien blauen Indig (Indigblau) und eine Anzahl anderer merkwürdiger Verbindungen, deren wichtigste folgende sind:

Indigweiss $C_{32} H_{12} N_2 O_4$ = 2 At. Indigblau + H_2,
Indigblau $C_{16} H_5 N . O_2$

Isatin	$C_{16} H_5 N O_4$	= 1 At. Indigblau + O_2,
Isatinsäure	$C_{16} H_7 N O_6$	= 1 At. Isatin + 2 HO,
Isatid	$C_{32} H_{12} N_2 O_8$	= 2 At. Isatin + H_2,
Indin	$C_{32} H_{10} N_2 O_4$	= polymer mit dem Indigblau,
Hydrindin	$C_{64} H_{24} N_4 O_8$ (?)	= 2 At. Indin + H_2.

Vorstehende Verbindungen geben zu gechlorten, gebromten, schwefligsauren und schwefelsauren Derivaten Veranlassung.

Das Indigweiss geht durch oxydirende Agentien in Indigblau über; umgekehrt wird das Indigblau durch Reductionsmittel zu Indigweiss reducirt. Gewisse Oxydationsmittel, wie die Salpetersäure und Chromsäure, oxydiren das Indigblau zu Isatin. Die Hydrate der Alkalien verwandeln das Isatin in Isatinsäure; reducirende Agentien führen es durch Fixirung von Wasserstoff in Isatid über. Das Isatin und das Isatid zeigen dieselben Beziehungen der Zusammensetzung wie das Indigblau und das Indigweiss. Das Indin und Hydrindin endlich, beide Zersetzungsproducte des Isatids, scheinen mit dem Indigblau und Indigweiss polymer zu sein.

Stützt man sich auf ihre Metamorphosen und versucht man, vorstehende Verbindungen auf allgemeine Typen (Metall, Oxyd etc.) zurückzuführen, so findet man, dass die Gruppirung oder das Radikal ($C_{16} H_5 N O_2$ = In_2 [*Indyl*]) das Aequivalent ist von H_2; diese Gruppirung ist nicht theilbar, eben so wenig wie die in den zweibasischen Säuren enthaltene. Bei dieser Ideenfolge wird das Indigblau das Metall des Radikales Indyl[1]) und man hat:

Indylhydrür oder Indigweiss	$\left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\},$
Indyl oder Indigblau	$\left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\},$
Indyloxyd oder Isatin	$\left.\begin{matrix}In\,O\\In\,O\end{matrix}\right\},$
Indyl- und Wasserstoffoxyd oder Isatinsäure	$\left.\begin{matrix}In\,O\\In\,O\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\,O\\H\,O\end{matrix}\right\},$

1) Die Ammoniakderivate des Isatins repräsentiren Indylazotüre (s. § 1717).

Erhitzt man Isatin gelinde mit Phosphorsuperchlorid, so erhält man Phosphoroxychlorür und eine braunrothe Substanz, welche *Indylchlorür* $In_2 Cl_2$ zu sein scheint.

Verbindung von Wasserstoff und Indyloxyd oder Isatid $\left.\begin{matrix}\text{In O}\\\text{In O}\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}\text{In O}\\\text{In O}\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\},$

Verbindung von 2 Molekül. Indyl [1]) oder Indin $\left.\begin{matrix}\text{In}\\\text{In}\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}\text{In}\\\text{In}\end{matrix}\right\}.$

Die Indigverbindungen schliessen sich durch ihre Metamorphosen an die Salicylverbindungen (§ 1572), Chinonverbindungen (§ 1456) und Phenylverbindungen (§ 1336) an. Man erhält in der That häufig Salicylsäure, Nitrosalicylsäure, Ueberchlorchinon, Pikrinsäure und Anilin, wenn man die Indigverbindungen mit Kalihydrat, Salpetersäure oder einem Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt. Sobald aber der Atomencomplex Indyl einmal zerstört ist, ist man nicht im Stande, eine Indigverbindung aus den Zersetzungsproducten darzustellen.

Indigweiss.

Syn.: Weisser Indigo, reducirter Indigo, Leucindin, Indigogen, Indigotin.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{12}N_2O_4 = 2\,C_{16}H_5NO_2, H_2$.

§ 1759. Der Saft der Blätter verschiedener Arten der Gattung *Indig ofera* (*I. tinctoria, I. disperma, I. argentea, I. anil*) enthält eine farblose Substanz gelöst, welcher die Eigenschaft zukommt, sich an der Luft zu zersetzen und blau zu färben. Dieser Substanz verdanken die genannten Pflanzen ihr Färbevermögen [2]). In Amerika und Ostindien lässt man die Blätter der Indigpflanze mit Wasser gähren; dadurch wird die farblose und lösliche Substanz blau und unlöslich und scheidet sich aus der Flüssigkeit nebst anderen Substanzen ab. Dieses Product bildet den käuflichen Indigo.

Die Indigoferen (Anilpflanzen, Familie der Leguminosen) sind nicht die einzigen Pflanzen, welche Indig liefern; er findet sich auch in zahlreichen anderen Pflanzenfamilien, so in der Familie der Apocyneen in den Gattungen *Nerium*, *Wrightia* und *Asclepias*, in der

---

1) Das Indin zeigt zu dem Indyl (Indigblau) ähnliche Beziehungen wie das Paracyan zu dem Cyan.

2) Chevreul, Journ. de Phys. LXV p. 309; LXVI. p. 369; Ann. de Chim. LXVI. p. 8; LXVIII. p. 284; W. Crum, Schweigger's Journ. XXXVIII. p. 22; Runge, N. Trommsdorff's Journ. VII. p. 1, 72; Dalton, Philos. Magaz. LXV. p. 122; Le Royer und Dumas, Journ. de Pharm. VIII. p. 377; Liebig, Magaz. für Pharm. XVIII. p. 192; Berzelius, Poggend. Ann. X. 105, 217; Ure, Ann. de Chim. et de Phys. XXIII: p. 388; Dumas, ibid. (3) II. p. 202.

Familie der Cruciaten in *Isatis* (*I. tinctoria*, Waid), bei den Compositen in *Spilanthus*, bei den Polygoneen in *Polygonum*, bei den Orchideen [1]) endlich in *Tankervillia*, *Limodorum* etc. Von technischer Wichtigkeit sind von den genannten Pflanzen ausser den *Indigoferen* der Waid (*Isatis tinctoria*) und der Färbeknöterich (*Polygonum tinctorium*).

Der krankhafte und auch der normale Harn scheint unter Umständen zuweilen auch Indig zu enthalten [2]).

Die Umwandlung des farblosen Indigs in Indigblau ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, dass der farblose Indig dieselben Elemente wie das Indigblau plus Wasserstoff enthält; dieser überschüssige Wasserstoff wird in Gestalt von Wasser entzogen, wenn die Luft oder andere oxydirende Agentien das Indigweiss in Indigblau verwandeln:

$$\underbrace{2\,C_{16}H_5NO_2,\ H_2}_{\text{Indigweiss.}} + O_2 = \underbrace{2\,C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + 2\,HO.$$

Die umgekehrte Reaction, die Ueberführung des Indigblau in Indigweiss geht gleichfalls leicht mit Hülfe reducirender Agentien vor sich; man führt sie im Grossen in den Färbereien durch die sogenannte Indigküpe (§ 1762) aus. Man benutzt dieselbe Methode, um Indigweiss und Indigblau vollkommen rein darzustellen.

Bei der Bereitung des Indigweiss sind eine Menge von Vorsichtsmassregeln zu beobachten, welche die schnelle Oxydation dieser Körper verhindern sollen. Dumas führt die Reduction des Indigblaus in einem Fässchen von etwa 100 Litern Capacität aus, dessen oberer Boden eine Oeffnung hat, die weit genug zur Einführung der Substanz ist und welche durch einen mit Papier umwickelten Holzpfropfen verschlossen werden kann. Man bringt in das Fässchen $^1/_2$ Kilogr. Indig mit dem nöthigen Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul und füllt es sodann mit lauwarmem Wasser an. Nach ein bis zwei Tagen öffnet man das Fässchen und lässt mit Hülfe eines

---

1) Calert (1844), Journ. de Pharm. et de Chim. 1844; Pharm. Centralbl. 1845 p. 207.

2) Hassall (1853), Phil. Magaz. (4) VI. p. 226; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 382; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 606; H. v. Sicherer (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 120; Jahrb. für Pharm. II. p. 40; Pharm. Centralbl. 1854 p. 668.

mit frisch ausgekochtem Wasser angefüllten Hebers die Flüssigkeit ausfliessen. Man fängt dieselbe in Flaschen von 3—4 Litern Inhalt, welche mit Kohlensäuregas angefüllt sind, auf. Sowie eine der Flaschen beinahe angefüllt ist, macht man sie mit verdünnter siedender Salzsäure voll, verkorkt sie und stellt sie sogleich in einen Trog mit kaltem Wasser, so dass sie gänzlich untergetaucht ist. Man verhindert dadurch den Zutritt der Luft zu den durch die Salzsäure gefällten Flocken von Indigweiss. Sobald letzteres sich abgesetzt hat, nimmt man die Flaschen aus dem Wasser, zieht die Flüssigkeit mittelst eines weiten Hebers ab und bringt den Absatz auf ein Filter. Den Trichter, auf dem das Filter sich befindet, bringt man unter eine Glasglocke, in welche man einen Strom Kohlensäure- oder Wasserstoffgas einströmen lässt. Letztere Vorsichtsmassregel ist jedoch nicht absolut nöthig, denn in dem Masse, als das Indigweiss durch 2—3 tägiges Absetzenlassen eine gewisse Cohäsion erlangt, giebt es sehr schnell sein Wasser ab und lässt sich darauf auswaschen, ohne oxydirt zu werden. Man muss mit längere Zeit gekochtem und in verschlossenen Flaschen umgekehrt unter Wasser aufbewahrtem Wasser auswaschen. Wäscht man mit warmem Wasser aus, so würde die Oxydation des Indigweisses schnell bei dem geringsten Zutritt der Luft vor sich gehen. Die ausgewaschene Substanz wird noch feucht vom Filter entfernt, auf einer Glasplatte ausgebreitet und unter dem Recipienten einer guten Luftpumpe getrocknet. Nachdem sie trocken ist, lässt man in den Recipienten Kohlensäuregas einströmen. Erst wenn sich die Poren des Indigweisses mit Kohlensäure angefüllt haben, kann es an die Luft gebracht werden, ohne sich zu bläuen.

Das so dargestellte Indigweiss ist chemisch rein. Es erscheint als eine zusammenhängende graulichweisse, etwas seidenglänzende Masse; es ist geruch- und geschmacklos und ohne Wirkung auf Lakmuspapier. An der Luft wird es bald an der Oberfläche blau; es bedarf jedoch mehrerer Tage, bis die Masse durchaus blau geworden ist; selbst in verschlossenen Gefässen färbt es sich mit der Zeit anfangs grün, später blau. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, löslich dagegen mit gelber Farbe in Alkohol und Aether. Die Lösungen trüben sich an der Luft und setzen Indigblau ab.

Erhitzt man trocknes Indigweiss vorsichtig an trockner Luft, so wird bei einem gewissen Temperaturgrade die ganze Masse in einem Augenblicke dunkel und purpurfarben, wobei eine wirkliche Ver-

brennung zu Indigblau stattfindet; bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein purpurfarbenes Gas von sublimirendem Indigblau. Im Vacuum erhitzt, bildet sich eine Spur Wasser, ein geringes Sublimat von Indigblau und es bleibt ein reichlicher Kohlenrückstand.

Verdünnte Säuren verbinden sich mit dem Indigweiss nicht.

Rauchende Schwefelsäure löst es mit dunkler Purpurfarbe; verdünnt ist die Lösung blau und enthält sodann Indigschwefelsäure. Durch wenig Salpetersäure wird das Indigweiss augenblicklich blau gefärbt; durch mehr Säure wird auch die blaue Farbe wieder zerstört.

Alkalien, alkalische Erden und kohlensaure Alkalien lösen das Indigweiss zu gelben Flüssigkeiten auf, aus welchen sich bei Luftzutritt sogleich Indigblau abscheidet. Die Lösung in Ammoniak ist häufig grün gefärbt, weil sich hierbei auch Indigblau auflöst.

§ 1760. Die alkalischen Lösungen des Indigweiss werden durch Metallösungen gefällt; die Niederschläge, wenn farblos, werden an der Luft schneller blau als das Indigweiss; im trocknen Zustande geben einige derselben ein krystallinisches Sublimat von Indigblau.

Diese Niederschläge sind besonders von Berzelius untersucht worden; sie sind Metallderivate des Indigweiss. Ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt, da sie nicht in reinem und trocknem Zustande isolirt werden können.

Man kennt zwei *Kalksalze*, von denen das eine löslich in Wasser, das andere sehr wenig löslich darin ist. Letzteres Salz bildet sich in den Vitriolküpen bei Anwendung von überschüssigem Kalk und verursacht sodann Verlust an Indig. Der zugleich mit entstandene Gyps und das Eisenoxyd lassen sich leicht von ihm abschlämmen, da es sich schneller zu Boden setzt, als diese. Es ist nur wenig löslich in Wasser und färbt sich an der Luft erst grün, dann hellblau.

Das *Magnesiasalz* ist sehr wenig löslich in Wasser und bildet sich auf Zusatz von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia zu einer Lösung von Indigweiss.

Das *Thonerdesalz* ist ein weisser Niederschlag, der schnell blau wird. Beim Erhitzen auf dem Platinblech sublimirt Indigblau mit grosser Leichtigkeit.

Das *Zinksalz* wird mittelst essigsauren Zinkoxydes dargestellt.

Das *Kobaltsalz* ist ein grüner Niederschlag, welcher im trocknen Zustande erhitzt kein Indigblau abgiebt.

Das *Kupfersalz* lässt sich nicht darstellen. Setzt man zu einer Kupferlösung eine alkalische Lösung von Indigweiss, so bildet sich ein Niederschlag von Kupferoxydul; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure werden die Kupfersalze zu Metall reducirt.

Das *Eisensalz*, mit Eisenoxydulsalzen dargestellt, giebt beim Erwärmen kein Sublimat von Indigblau. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd giebt eine schwarzbraune Verbindung, welche durch überschüssiges Eisenoxydsalz sogleich blau wird. Während also unter gewissen Umständen Eisenoxydulsalze Indigblau und Indigweiss überführen, bewirken Eisenoxydsalze das Umgekehrte und verwandeln Indigweiss in Indigblau.

Das *Manganoxydulsalz* ist ein grüner (weisser) Niederschlag, welcher beim Erwärmen kein Sublimat von Indigblau giebt.

Das *Zinnoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein weisser, etwas krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen unter gelinder Verpuffung sich zersetzt, wobei metallisches Blei ausgeschieden wird.

Das *Silbersalz* ist ein anfänglich weisser, sodann schwarzer Niederschlag, den man mit Hülfe von salpetersaurem Silberoxyd darstellt; dieser Niederschlag verhält sich in der Wärme wie das Bleisalz.

Indigblau.

Syn.: Oxydirter Indigo, Indigo, Indig.

Zusammensetzung: $C_{16} H_5 N O_2$.

§ 1761. Der Indig, ein unschätzbarer blauer Farbstoff, war schon den Indiern vor der christlichen Zeitrechnung bekannt; die Aegypter haben ihn gleichfalls angewendet, denn man findet zuweilen Mumien mit blauen Banden umwickelt, deren Farbe alle Eigenschaften des Indigs besitzt [1]). Dioskorides und Plinius [2]) erwähnen des Indigs unter dem Namen *ἰνδικον* und *indicum;* er diente damals weniger zum Färben als in der Malerei und auch in der Medicin. Die arabischen Schriftsteller kennen ebenfalls den Indig, so finden sich bei

1) Girardin, Journ. de Chim. médic. 1838 p. 224.
2) Kopp, Gesch. der Chemie, Bd. IV. p. 400.

Rhazes die Worte: „*nil*, *alias indicum*", welche Benennung Nil oder Anil noch besteht. Marco Polo beschreibt in seiner Reise im 13. Jahrhundert die Bereitung des Indigs nach dem Augenschein. Ausgebreitet wurde sein Gebrauch als Farbesubstanz seit dem Anfang des 16. Jahrhunderts, wo man anfing, ihn auf dem Seewege von Ostindien zu beziehen. Die Einführung des Indigs durch die holländisch-ostindische Compagnie verdrängte in der Färberei nach und nach den Gebrauch des Waids und verringerte den Gewinn, welchen viele Länder Europas bisher aus dem Anbau des letzteren gezogen hatten, obgleich in Deutschland 1577 die Anwendung des Indigs als eine „fressende Teufelsfarbe"[1]) gesetzlich verboten wurde. Die Isolirung des Farbstoffes des Indigs und die Erkenntniss seiner Eigenschaften gehört der neueren Zeit an.

Ehe der Indig auf den europäischen Markt kam, benutzte man den Waid (*Isatis tinctoria*), der, wie schon S. 558 angegeben, Indig enthält, in der Blaufärberei. Die Cultur des Waids ist in Deutschland und Frankreich schon sehr alt und im 9. Jahrhundert sicher schon im Gange gewesen. Sie hatte ihren Hauptsitz in Thüringen (Erfurt, Gotha, Langensalze), in Frankreich, in der Provence, in der Normandie und in Languedoc, wo sie bis zur Einführung des Indigs eine blühende Industrie abgab. Das Bestreben Napoleons I. zur Zeit der Continentalsperre die gesunkene Waidkultur zu heben, um den theuren ausländischen Indig zu ersetzen, blieb ohne Erfolg.

Der Indig wird aus dem Safte der Indigpflanze, in welchem er als weisser Indig enthalten ist, dargestellt. Von den Indigpflanzen werden besonders angebaut *Indigofera tinctoria* in Bengalen, Malabar, Madagascar, Mauritius, Domingo, *I. disperma* in Amerika und Ostindien (sie liefert den Guatimala-Indig), *I. argentea* in Afrika, *I. anil* in Ostindien und den Antillen, *I. glauca* in Aegypten und Arabien etc.

Sobald bei den Indigpflanzen die Blüthen sich zu entfalten beginnen, werden dieselben mittelst einer Sichel dicht am Boden abgeschnitten und darauf in die Indigfabrik gebracht, in der man den Indig auf folgende Weise darstellt: Gewöhnlich sind an dem Orte der Fabrikation zwei grosse Cisternen übereinander gemauert angebracht.

---

1) Höfer, Historie de la Chimie, II. p. 107.

Die Pflanzen werden zuerst in die obere, in die Gährungsküpe (Trempoire) gebracht und darin mit kaltem Wasser übergossen, so dass das Wasser einige Zoll hoch über den Pflanzen steht. Hier gerathen die Pflanzen in Gährung, die unter Entwickelung einer grossen Menge Gas und eines eigenthümlichen Geruches vor sich geht. Die Flüssigkeit nimmt dabei erst eine grüne und dann eine blaue Farbe an. Bei einer Temperatur von 30° ist die Gährung nach 12—15 Stunden beendigt. Darauf lässt man durch einen unten angebrachten Hahn die Flüssigkeit in die zweite Cisterne, die Schlagküpe (Batterie) ablaufen, reinigt die erstere von den ausgezogenen Pflanzen, die man trocknet und als Brennmaterial benutzt, und legt sofort wieder frische Pflanzen ein, welche auf gleiche Weise behandelt werden. Diese Operation wird ohne Unterbrechung bis zur Beendigung der Ernte fortgesetzt. Die in der Schlagküpe befindliche Flüssigkeit ist klar, von grünlich gelber Farbe, und enthält den Farbstoff aufgelöst. Um ihn daraus abzusondern, wird die Flüssigkeit mit Stöcken oder Schaufeln umgerührt. Der Zweck dieses Schlagens ist, die Indiglösung in vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft zu bringen, wodurch sich der Indig blau färbt, und ferner, das Abscheiden des gebildeten Indigs zu befördern. Das Schlagen darf weder zu kurze, noch zu lange Zeit fortgesetzt werden. So wie der Arbeiter wahrnimmt, dass die blauen Farbetheilchen sich vereinigen und sich von der Flüssigkeit trennen, so wird das Umrühren eingestellt, um dem Farbstoffe Zeit zu geben, sich am Boden der Cisterne abzusetzen. Das Niedersinken der Farbetheilchen aus der Flüssigkeit befördert man zuweilen durch Kalilauge oder Kalkwasser. Die Menge des ausgeschiedenen Indigs beträgt von 1000 Th. Flüssigkeit 0,5 bis 0,75 Th. Wenn sich aller Indig abgesetzt hat, zapft man die darüber stehende Flüssigkeit ab und bringt den breiartigen Niederschlag in den sogenannten Sammelkasten, in welchem er von dem überschüssigen Wasser getrennt wird. Darauf wird der Brei in Pressbeutel gebracht, um alles Wasser abtropfen zu lassen, und daraus in hölzerne Kasten geschüttet und getrocknet. Man schätzt im Handel besonders den Indig von Guatimala und Bengalen.

Der käufliche Indig ist ein sehr unreines Product; er enthält, abgesehen von etwaigen betrügerischen Zusätzen, neben dem blauen Farbstoff, welchem er seine Farbe verdankt, eine Reihe von Pflanzenstoffen, die der Menge nach vorherrschen, nämlich den Indigleim,

das Indigbraun und das Indigroth. Beim Verbrennen hinterlässt er mineralische Bestandtheile, die durchschnittlich etwa 9 Proc. ausmachen. Später (§ 1764) werden wir auf die Indigprobe ausführlich zurückkommen.

§ 1762. Der Indig lässt sich von dem grössten Theile der fremden Substanzen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit einer verdünnten Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure), siedendem Wasser und Alkohol, welche Stoffe sämmtlich den Indig nicht angreifen, befreien; dieses Verfahren giebt aber kein chemisch reines Product und es ist vorzuziehen, die Küpe anzuwenden, d. h. das Indigblau durch reducirende Agentien in Indigweiss zu verwandeln und letzteres sodann zu Indigblau zu oxydiren.

Das Verfahren der Küpe ist übrigens auch in technischer Hinsicht von grossem Interesse, da dadurch die Färber den Indig auflösen und auf dem Zeug fixiren.

Je nach der Fabrikation, wozu sie bestimmt sind, unterscheidet man mehrere Arten von Küpen, nämlich kalte und warme Küpen.

Unter den kalten Küpen ist die Vitriolküpe die gebräuchlichste; sie wird fast ausschliesslich zum Färben von Lein- und Baumwollstoffen, so wie beim Zeugdruck benutzt. Sie besteht wesentlich darin, dass man den Indig mit schwefelsaurem Eisenoxydul und einem Alkali und Wasser zusammenbringt; durch das Alkali wird aus dem schwefelsauren Eisenoxydul Eisenoxydulhydrat niedergeschlagen, welches, in Folge seines Bestrebens in Oxyd überzugehen, wasserzersetzend wirkt und den Sauerstoff des Wassers aufnimmt, während der Wasserstoff das Indigblau in Indigweiss verwandelt. Letzteres bleibt in dem überschüssigen Alkali aufgelöst. Tränkt man mit dieser Lösung Gespinnst und Gewebe und setzt diese dann der Luft aus, so oxydirt sich das Indigweiss zu unlöslichem Indigblau, das sich als feiner Niederschlag auf der Faser niederschlägt und dieselbe blau färbt. Die so erzeugte Farbe ist ausserordentlich echt, weil das Indigblau durch seine Unlöslichkeit allen Lösungsmitteln widersteht und ein mechanisches Fortspülen in Folge der Art seiner Abscheidung nicht möglich ist.

Die Gewichtsverhältnisse der angewendeten Ingredienzien zur Zusammensetzung der Vitriolküpe variiren je nach der Qualität des Indigs.

Bei Indig, der sehr reich ist an Indigblau, ist eine grössere

Quantität Kalk und schwefelsaures Eisenoxydul nöthig, als bei Anwendung von geringem Indig. Ist der Eisenvitriol durch langes Liegen an der Luft ockrig geworden, so ist mehr davon zu nehmen, als wenn er aus grünen Krystallen besteht; ist er kupferhaltig, so ist gleichfalls mehr davon nöthig, weil das durch das Alkali abgeschiedene Kupferoxyd durch Sauerstoffabgabe das Indigweiss wieder zu Indigblau oxydirt.

Man wendet am zweckmässigsten an 1 Th. Indig, 2 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Kalk oder 4 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Kalk und 2 Th. Potasche. Die Quantität des Wassers richtet sich darnach, ob eine dunklere oder hellere Nüance von Blau gefärbt werden soll, wonach die Auflösung concentrirter oder verdünnter sein muss. Durchschnittlich beträgt das Wasser etwa das 100—200 fache des Vitriols. Beim Ansetzen der Küpe löst man den Vitriol kochend auf und fügt nachher den zertheilten Indig nebst Kalk (Potasche oder Soda) hinzu, worauf das Ganze umgerührt wird und ruhig stehen bleibt. Der Inhalt der Küpe besteht dann aus einem dicken Bodensatz und einer darüber stehenden klaren grünlich gelben Flüssigkeit, die mit blauen Adern und einer kupferfarbenen Haut von wieder ausgeschiedenem Indigblau (der sogenannten Blume) bedeckt ist. Die klare Flüssigkeit wird abgezogen und der Luft ausgesetzt, wobei sich ziemlich reines Indigblau absetzt. Man reinigt dasselbe durch Ausziehen mit Alkohol, Salzsäure und Wasser.

Die Opermentküpe enthält als Reductionsmittel das Operment oder Schwefelarsenik (AsS_3), welches mit Kalk und Potasche, oder statt dessen Aetzkali, dem Indig und Wasser zugesetzt wird. Sie ist weit weniger im Gebrauche, als die vorhergehende Küpe und wird zum eigentlichen Färben kaum benutzt, sondern dient hauptsächlich nur beim Zeugdruck zur Hervorbringung blauer Muster. Durch die Einwirkung des Kalis auf Operment entstehen arsenigsaures Kali und Kaliumsulfarsenit (KS, AsS_3), die sich dann durch Sauerstoffaufnahme oxydiren und dem Indigblau Wasserstoff liefern, wodurch dasselbe in Indigweiss übergeht.

Bei der Zinnsalzküpe wird der Indig mit einer Auflösung von Zinnsalz (Zinnchlorür) in Kali oder Natron zusammengebracht, wodurch er rasch reducirt und gelöst wird, indem das Zinnoxydul in Zinnoxyd übergeht. Gewöhnlich mischt man das Bad mit einer sauren Zinnauflösung, bis das Alkali neutralisirt und das Indig-

weiss abgeschieden ist, und verwendet diese Mischung dann zum Zeugdruck.

Die Waidküpe (Pastellküpe) oder warme Küpe dient besonders zum Färben der Streichwolle und des Tuches; sie giebt die schönsten, glänzendsten und haltbarsten Farben unter allen Küpen, und besonders satte und lebhafte, wenn sie mit der besseren Sorte Waid angemacht ist.

Früher, als der Indig nicht bekannt war, wurde sie mit Waid angesetzt und verdankte dann ausschliesslich diesem ihre färbende Eigenschaft; später ersetzte man, um das Färbevermögen zu vermehren, den Indig zum Theil durch Waid. Gegenwärtig setzt man den Waid zu der Waidküpe nicht sowohl wegen des darin enthaltenen Indigs, als vielmehr, um dadurch eine Gährung hervorzurufen, durch welche der Indig zu Indigweiss reducirt und aufgelöst wird. Um eine Küpe, die gewöhnlich aus Eisen oder Kupfer ist, anzustellen, füllt man sie zuerst mit weichem Wasser und setzt dann je auf 500 Liter Wasser 1 Kilogr. fein gemahlenen Indig, $13^1/_2$ Kilogr. Waid, $^1/_2$ Kilogr. Krapp, $^1/_2$ Kilogr. Kleie und $^1/_2$ Kilogr. Potasche zu, während die Temperatur auf 80—90° gebracht und so etwa 2 Stunden erhalten wird. Hierauf setzt man $^1/_2$ Kilogr. gebrannten und zu Milch gelöschten Kalk hinzu, hört aber mit dem Feuern auf, so dass die Küpe langsam abkühlt. Nach einiger Zeit, die je nach den Umständen von 12 Stunden bis selbst einigen Tagen variiren kann, stellt sich eine Gährung ein, wobei der Indig allmälig reducirt und aufgelöst wird. Es erscheinen auf der Oberfläche blaue Blasen und blaue, mit kupferrothem Schiller spielende Streifen und ein eigenthümlich ammoniakalischer Geruch stellt sich ein. Der Kalk muss in der Flüssigkeit ein wenig vorherrschen. Nach beendigter Reduction des Indigs erscheint die Flüssigkeit klar und von weingelber Farbe.

Es ist nicht leicht, die eigenthümliche Rolle des Krapps und der Kleie in der Waidküpe genügend zu erklären. Es ist wahrscheinlich, dass aus den Bestandtheilen des Krapps und der Kleie, z. B. aus den Pektin- und Gummikörpern und der Stärke, welche die Kleie enthält, zunächst wesentlich Milchsäure sich bildet und dass diese sodann in Buttersäure übergeht, wobei Kohlensäure- und Wasserstoffgas frei werden, welches letztere *in statu nascenti* das Indigblau zu Indigweiss reducirt. Der Waid erleidet dagegen eine andere Art von Gährung, welche am besten als langsame Fäulniss bezeichnet werden kann;

dabei entsteht als wesentliches Product Ammoniak, wodurch das Indigweiss gelöst wird. Beide Arten von Gährung scheinen für das Gelingen der Küpe wesentlich zu sein. Bei blossem Zusatze von Waid würde nämlich die Fäulniss desselben zu rasch vor sich gehen und eine gänzliche Zerstörung des Indigs herbeiführen. Durch die bei der Gährung der Kleie und des Krapps sich bildende freie Säure wird die Fäulniss des Waids in dem Grade unterdrückt, dass zwar die zur Lösung des Indigweisses nothwendige Menge Ammoniak sich entwickelt, aber kein Indig zerstört wird. Der Kalk hat die Bestimmung, die durch die Gährung gebildete Säure zu sättigen, welche sonst das Ammoniak neutralisiren und dadurch dem Indigweiss sein Lösungsmittel entziehen würde; er wirkt in gleichem Sinne wie die Säure dem zu schnellen Verlauf der Gährung entgegen und trägt deshalb das Seinige zur Verhinderung der Zerstörung des Indigs bei.

Die Potaschenküpe oder indische Küpe wird hauptsächlich wie z. B. zu Louviers und Elbeuf in Frankreich zum Blaufärben des Tuches benutzt; sie unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass Waid und Kalk wegbleiben, dass also die Materialien Indig, Krapp, Kleie und Potasche sind. Die ersteren wirken als Gährungsmittel, die Potasche dagegen als Auflösungsmittel für den Indig. Auf 1000 Liter Wasser rechnet man 2 Kilogr. Indig, $1^1/_3$ Kilogr. Krapp, $1^1/_3$ Kilogr. Kleie und 4 Kilogr. Potasche. Die Potaschenküpe ist zwar etwas theurer als die Waidküpe, doch vergütet sie diesen kleinen Uebelstand durch grössere Bequemlichkeit im Färben und Sicherheit in der Führung. Zuweilen wendet man anstatt der Potaschenküpe die Sodaküpe an, welche als Lösungsmittel für das Indigweiss Natron enthält.

Die Urinküpe ist nur noch in einzelnen Färbereien in Gebrauch; sie besteht in der Anwendung von Urin, welcher durch den Fäulnissprocess den Indig reducirt und ihn in diesem Zustande durch seinen Ammoniakgehalt auflöst.

Zu der vorstehenden Liste der in der Färberei angewendeten Küpen ist auch die Zuckerküpe von Fritzsche[1]) zu zählen, deren man sich in der Chemie zur Darstellung von Indigblau in krystallisirtem Zustande bedient. Sie besteht in der Anwendung von Krümelzucker in Verbindung mit Kali oder Natron als Reductionsmittel,

---

1) Fritzsche, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIV. p. 290.

und von Alkohol als Lösungsmittel anstatt des Wassers. Setzt man Indig zu einer weingeistigen siedenden Kalilösung und setzt eine gleichfalls weingeistige und warme Lösung von Krümelzucker hinzu, so wird der Indig reducirt und man erhält bei vollständigem Abschlusse der Luft eine rothe Lösung, welche schnell Sauerstoff aus der Luft anzieht und Indigblau krystallinisch absetzt. Nach beendigter Oxydation hat man eine braune Flüssigkeit, in welcher Indigkrystalle schwimmen. Fritzsche übergiesst 125 Gr. gepulverten rohen Indig und eine gleiche Menge Krümelzucker in einer 6 Liter haltenden Flasche mit heissem Alkohol von 75 Procenten, setzt eine Auflösung von 200 Gr. sehr concentrirter Lösung von Natron in heissem Alkohol zu, füllt die Flasche vollends mit heissem Alkohol an und lässt das Ganze ruhig stehen. Die klar gewordene Flüssigkeit wird abgezogen; sie setzt nach und nach an der Luft 60 Gr. krystallisirtes Indigblau ab. Man reinigt das Product durch Waschen mit Alkohol und siedendem Wasser.

§ 1763. Das auf nassem Wege dargestellte Indigblau ist von dunkelblauer Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe; beim Reiben oder Drücken wird es fast metallisch kupferglänzend. Es ist geruch- und geschmacklos und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sein spec. Gewicht = 1,35. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien.

Es verflüchtigt sich unter Verbreitung eines purpurfarbigen Rauches, wenn man eine kleine Menge davon auf ein dunkelrothglühendes Platinblech fallen lässt; in verschlossenen Gefässen erhitzt, hinterlässt es stets einen Rückstand. Bei der trocknen Destillation giebt es eine kleine Menge unveränderter Substanz, Cyanammonium und kohlensaures Ammoniak, ein brenzliches Oel, Anilin und viel Kohle. Bei gewisser Vorsicht lässt es sich jedoch sublimiren; die Sublimation findet bei etwa 290° statt. Nach Dumas[1]) geschieht die Darstellung des Indigblaus auf diese Weise, indem man zerstossenen Indig auf einer Scherbe der Einwirkung gelinder Wärme aussetzt, wobei sich an der Oberfläche desselben ein Netzwerk von Krystallen bildet, die man mit der Pincette hinwegnimmt und vorsichtig aussucht. Laurent[2]) sublimirt den auf nassem Wege erhaltenen Indig

1) Dumas in Berzelius Lehrb. der Chem. Bd. VII. p. 184.
2) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 371.

in einer Retorte von der Grösse eines Hühnereies im luftleeren Raume und wäscht die in dem oberen Theile der Retorte abgesetzten Krystalle zur Entfernung einer öligen und harzigen Substanz mit Aether; die Krystalle auf dem Boden der Retorte sind mit etwas Kohle gemengt.

Nach Laurent ist die Form des sublimirten Indigs ein sechsseitiges Prisma, das ableitbar ist von einem Prisma mit rhombischer Basis von 32° und 148°.

Die Zusammensetzung des Indigblaus[1]) ist von W. Crum festgestellt und durch die Arbeiten von Erdmann, Dumas und Laurent bestätigt worden. Besonders Erdmann verdankt man die Kenntniss der Metamorphosen des Indigs[2]).

Verdünntes Kali greift den Indig nicht an, concentrirtes Kali kann aber als Oxydationsmittel wirken. Setzt man gepulverten Indig nach und nach zu im Sieden erhaltener Kalilauge von 1,45, so löst sich der Indig mit orangerother Farbe auf und es scheiden sich kleine gelbe Krystalle ab. Setzt man zu der erkalteten Masse Wasser, so löst sie sich mit bräunlichgelber Farbe und beginnt sogleich Indigblau abzusetzen, dessen Menge allmälig zunimmt; neutralisirt man die alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, so erhält man einen schmutzig rothen und bläulichen Niederschlag, welchen Fritzsche unter dem Namen Chrysanilsäure beschrieben hat. Dieser Chemiker hat aber die durch Kalihydrat bewirkte Reaction nicht richtig aufgefasst; nach Gerhardt oxydirt dasselbe einen Theil des Indigs zu Isatin oder vielmehr zu Isatinsäure, welche die rothe Färbung des Gemenges verursacht, während ein anderer Theil des Indigs Wasserstoff aufnimmt und in Indigweiss übergeht; dieses letztere bildet wieder Indigblau, wenn man das in Wasser gelöste Product der Luft aussetzt:

$$\underbrace{3\,C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + KO,\,HO + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_6NKO_6}_{\text{Isatinsaures Kali.}} + \underbrace{2\,C_{16}H_5NO_2,\,H_2}_{\text{Indigweiss.}}$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die Chrysanilsäure

1) Das Benzoylcyanür ist isomer mit dem Indigblau.

2) O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 321; XXII. p. 257; XXIV. p. 1.

nur ein Gemenge von Isatin mit Indigweiss und vielleicht auch mit Producten einer weiteren Einwirkung des Kalis sein kann.

Schmilzt man Indig mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff; löst man sodann die geschmolzene Masse in Alkohol und setzt sie der Luft aus, so erhält man beim Abdampfen Krystalle von phenylcarbaminsaurem Kali (anthranilsaurem Kali § 125); destillirt man Indig mit Kalihydrat, so geht Anilin oder Phenyl-Ammoniak über. Erhitzt man Indig bei 300° mit festem Kalihydrat, so kann man auch Phenyl-Kohlensäure oder Salicylsäure erhalten [1]) (vergl. Bd. III., S. 351). Alle diese Producte enthalten nicht mehr den nämlichen Kohlenstoff wie der Indig und sind augenscheinlich das Product einer weiteren Zersetzung des Isatins durch fortgesetzte Einwirkung des Kalis; ihre Bildung ist mit Wasserstoffentwickelung begleitet, während zugleich das Kali kohlensaures wird. Man hat:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Isatinsäure.}}.$$

$$\underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Isatinsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Phenyl-Carbaminsäure.}} + C_2O_4 + H_2.$$

$$\underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Isatinsäure.}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + C_2O_4 + H_2 + NH_3.$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Phenyl-Carbaminsäure.}} = C_{12}H_7N + C_2O_4.$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf Indig ein, aber concentrirte Schwefelsäure, besonders rauchende, löst ihn leicht auf, ohne dass Gasentwickelung stattfindet; dabei bilden sich mehrere Schwefelsäurederivate (§ 1765). Leitet man über Indig Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, so erhitzt sich die Substanz und es bildet sich nach Döbereiner[2]) eine purpurrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer carmoisinrothen Masse erstarrt; dieses Product löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit violetter und in Wasser mit dunkelblauer Farbe auf.

Mit concentrirter Chromsäure gekocht, findet vollständige Zerstörung des Indigblaus statt; dabei entwickelt sich Kohlensäuregas

---

1) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 113.

2) Döbereiner, Journ. de Pharm. VI. p. 340.

in reichlicher Menge und bildet sich Chromoxyd. Bei Anwendung von verdünnter Chromsäurelösung erhält man Isatin:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + O_2 = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}}.$$

Andere Oxydationsmittel verwandeln den Indig gleichfalls in Isatin. Letzteres bildet sich z. B. beim gelinden Erhitzen von in Wasser zertheiltem Indig mit verdünnter Salpetersäure. Die Oxydation geht aber weiter, wenn man Indig mit concentrirter Salpetersäure behandelt; trägt man z. B. Indigpulver in ein siedendes Gemenge von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 10—15 Th. Wasser ein, so erhält man beim Erkalten Krystalle von Nitrosalicylsäure (Indigsäure, § 1620). Durch fortgesetztes Sieden mit Salpetersäure von 1,43 verwandelt sich der Indig in Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure, § 1373). Beide letzteren Producte enthalten:

Nitrosalicylsäure $C_{14}H_5(NO_4)O_6$,
Pikrinsäure $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$.

Aus diesen Formeln ist ersichtlich, dass diese beiden durch Oxydation des Indigblaus entstehenden Säuren weniger Kohlenstoff als der Indig enthalten; ihre Entstehung ist daher wahrscheinlich von Kohlensäure oder Oxalsäurebildung begleitet.

Nach den Versuchen von Fritzsche soll sich bei der Einwirkung von Salpetersäure ausserdem eine flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln krystallisirende, in der Wärme zu einer gelben Flüssigkeit schmelzende Verbindung bilden, die sich in Wasser löst und demselben einen angenehmen aromatischen Geruch ertheilt.

Man sieht, dass die Oxydationsproducte, zu welchen der Indig und sodann das Isatin unter der Einwirkung von Salpetersäure und Kali Veranlassung giebt, sämmtlich in die Salicyl- und Phenylgruppe gehören[1]).

Kocht man in Wasser zertheilten Indig mit Bleisuperoxyd, so löst sich ein Theil des Indigs; durch Zersetzen des Bleisalzes mit

---

1) Beim Behandeln von Indig mit Kalihydrat beobachtete Muspratt (Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 271) die Bildung von essigsaurem Kali, und Gerhardt unter ähnlichen Umständen valeriansaures Kali. Diese Producte gehören augenscheinlich nicht dem reinen Indigblau, sondern fremden, in dem käuflichen Indig enthaltenen Körpern an.

Schwefelwasserstoff erhielt Erdmann ein braunes Harz, so wie eine krystallinische Substanz von unbekannter Natur.

Bei Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden bewirken alle diejenigen Substanzen, welche begierig Sauerstoff aufnehmen, den Uebergang des Indigblaus zu Indigweiss. Diese Reduction geht vor sich durch Sulfite, Phosphite, Phosphor, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelarsenik, Zinnoxydul-, Eisenoxydul- und Manganoxydulsalze, gewisse Metalle wie Eisen, Zink und Zinn, Kaliumamalgam, Krümelzucker und andere organische Substanzen.

Im trocknen Zustande wirken Chlor und Indig nicht aufeinander ein, weder bei niederer Temperatur, noch bei 100°. Leitet man aber einen Chlorgasstrom in Wasser, in welchem Indig zertheilt ist, so wird derselbe zersetzt und die Einwirkung des Chlors wird durch die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers complicirter. Die so erhaltenen gechlorten Verbindungen deriviren entweder von dem Isatin (§ 1775), oder der Phenylsäure (§ 1358), oder von dem Anilin (§ 1416); je nach den Umständen bildet sich in der That Chlorisatin, Bichlorisatin, Trichlorphenylsäure oder Trichloranilin. Die Oxydation des Indigs unter Mitwirkung des Chlors giebt folglich zur Bildung von Verbindungen Veranlassung, welche denselben Gruppen angehören, wie die durch die Einwirkung der Salpetersäure oder des Kalihydrates entstehenden Verbindungen.

Das Brom verhält sich wie das Chlor.

Jod wirkt auf den in Wasser zertheilten Indig nicht ein; ein trocknes Gemenge beider Körper wird beim Erwärmen zersetzt.

§ 1764. Indigprobe. Der käufliche Indig[1]) erscheint in

1) Berzelius extrahirte aus dem Indig des Handels durch aufeinanderfolgende und warme Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, concentrirter Kalilauge und Alkohol drei Substanzen: 1) den Indigleim, 2) eine braune Substanz und 3) einen rothen Körper.

Der Indigleim ist löslich in Säuren, Wasser und Alkohol; mittelst Alkohol lassen sich die schwefelsauren Salze abscheiden.

Die braune Substanz (das Indigbraun) ist in Kali löslich; sie giebt mit Kali eine sehr dunkle, schwierig zu filtrirende Flüssigkeit, aus der die Substanz durch Säure gefällt werden kann. Sie erweicht in der Wärme und bläht sich auf, wobei sich ein verbrennenden thierischen Substanzen ähnlicher Geruch entwickelt; bei der trocknen Destillation giebt sie ein dickflüssiges Oel und ein ammoniakreiches Wasser.

Die rothe Substanz (das Indigroth) ist unlöslich in Wasser, verdünnten

blauvioletten Stücken von mattem erdigen Bruche, die aber beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzenden kupferrothen Strich geben. Je stärker dieser Metallglanz ist (je mehr „*gefeuert*" der Indig erscheint), um desto besser ist derselbe. Die besten Sorten desselben sind so leicht, dass die Stücke auf dem Wasser schwimmen.

Da der Farbstoff allein den Werth des Indigs bedingt und die äusseren Kennzeichen des Productes in dieser Hinsicht nur sehr unsichere Anhaltepunkte darbieten, muss man zu chemischen Proben seine Zuflucht nehmen, nach denen die Quantität des Indigblaus genau bestimmt werden kann. Der Indig ist übrigens sehr der Verfälschung ausgesetzt und nicht selten findet man darin Sand, Erde, Bleikörner, Stärke. Aeusserlich zeigen die Stücke oft weisse Schimmelflecke, welche davon herrühren, dass der Indig noch feucht verpackt wurde. Gute Indigsorten enthalten 75—80 Proc. Indigblau.

Um die mineralischen Bestandtheile zu ermitteln, trocknet man zuerst den gepulverten Indig im Wasserbade, um alles hygroskopische Wasser zu entfernen. Die verschiedenen Indigsorten verlieren dabei $3^1/_2$—$5^1/_2$ Proc. an Gewicht. Sodann glüht man die getrocknete Substanz in einem Platintiegel. Der Aschengehalt beträgt in der

---

Säuren und Alkalien, löslich aber in Alkohol und Aether. Im verdünnten Zustande sind seine Lösungen schön roth, im concentrirten dunkelroth. An der Luft erhitzt, schmilzt sie und verbrennt; im leeren Raume destillirt, giebt sie ein farbloses, krystallinisches Sublimat. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben Körper.

Aehnliche Resultate erhielt auch Chevreul.

Der Guatimala-Indig lieferte letzterem Chemiker:

In wässriger Lösung	Ammoniak, grüne Substanz, etwas reducirten Indig, Extractivstoff, Gummi	12
In alkoholischer Lösung	grüne Substanz, rothes Harz, etwas Indig	30
In salzsaurer Lösung	rothes Harz, kohlensauren Kalk	2
	Eisenoxyd, Thonerde	2
Ein Rückstand bestehend aus	Kieselerde	3
	Indig	45
		100.

Regel 7—10 Proc. Die besten Sorten hinterlassen jedoch bisweilen 4, die schlechtesten bis 21 Proc. Asche.

Um den verhältnissmässigen Werth der im Handel vorkommenden Indigsorten zu bestimmen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen, die sich im Allgemeinen darauf gründen, dass das Indigblau durch Chlor oder durch andere Oxydationsmittel zerstört wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Indig in derselben Kiste oder Verpackung nie von gleicher Qualität ist, also Schlüsse von einer Probe, wenn diese keine wahre Durchschnittsprobe ist, leicht irre führen können.

Nach Berzelius nimmt man ein bestimmtes Maass gesättigtes Chlorwasser und trägt in dasselbe in kleinen Portionen und unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von dem zu prüfenden, vorher recht fein geriebenen Indig ein, als derselbe noch durch das Chlor die blaue Farbe verliert und mit gelber Farbe gelöst wird. Das Gewicht des dazu verbrauchten Indigs wird ermittelt, indem man vorher eine bestimmte Quantität, die augenscheinlich zu gross ist, abwägt, den Rest wieder wägt, und letzteres Gewicht von dem ersteren abzieht. Man nimmt sodann ein eben so grosses Maass von dem nämlichen Chlorwasser und mischt dasselbe in gleicher Art mit reinem Indigblau, oder, insofern man den Indig nur mit einer anderen Indigsorte von schon bekanntem Gehalte vergleichen will, mit dieser, so lange noch eine Zerstörung der blauen Farbe erfolgt. Die dazu erforderliche Menge wird ebenfalls dem Gewicht nach bestimmt. Aus den beiden Versuchen geht dann hervor, dass die verbrauchte Menge des Probeindigs, da sie dieselbe Menge Chlorwasser zur Entfärbung brauchte, eben so viel Indigblau enthielt, wie das beim zweiten Versuche verbrauchte Indigblau wog, oder, wenn eine andere Indigsorte zum Vergleich gewählt wurde, eben so viel, als die von dieser verbrauchte Menge, woraus dann der Werth des untersuchten Indigs sich leicht ableiten lässt.

Nach Schlumberger[1]) wird die Entfärbung des Indigblaus mittelst Chlorkalk ausgeführt. Ein bestimmtes Gewicht des Indigs wird in der 10—12fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure aufgelöst, die Mischung 12 Stunden lang hingestellt, darauf mit einer angemessenen Menge Wasser verdünnt und die Flüssigkeit so lange

1) Schlumberger, Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse, Vol. XV.

mit einer Lösung von Chlorkalk vermischt, bis sie die blaue Farbe verloren und eine grünliche angenommen hat. Man bestimmt die verbrauchte Chlorkalklösung und ermittelt, wie viel von der nämlichen Lösung für eine gleiche Gewichtsmenge Indigblau oder einer anderen Indigsorte, die vorher gleichfalls in Schwefelsäure aufgelöst wurden, zur Zerstörung der blauen Farbe erforderlich ist. Der Gehalt des untersuchten Indigs an Indigblau verhält sich dann zu dem ganzen angewendeten Gewicht des Indigs, wie die Menge der in dem ersten Versuche verbrauchten Chlorkalklösung zu der Menge derselben, welche bei dem zweiten Versuche verbraucht wurde.

Die zuverlässigste Probe ist jedenfalls die von Berzelius empfohlene Abscheidung und directe Gewichtsbestimmung des Indigblaus. Man wägt 1 Kilogramm Wasser genau ab, sodann 4 Gr. des zu untersuchenden Indigs, den man mit einem Theile des abgewogenen Wassers abreibt. Darauf löscht man 4 Gr. gebrannten Kalk ebenfalls mit dem abgewogenen Wasser und schüttet es mit dem übrigen Wasser und dem Indig zusammen. Man erhitzt das Gemisch eine Stunde lang fast bis zum Sieden. Zuletzt setzt man 8 Gr. kupferfreies schwefelsaures Eisenoxydul hinzu, schüttelt um und lässt erkalten. Nachdem sich Alles gesetzt hat, zieht man genau den vierten Theil der klaren Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, setzt etwas Salzsäure hinzu und lässt die Flüssigkeit dann offen stehen. Das Indigweiss oxydirt sich zu Indigblau und fällt zu Boden. Man sammelt den Niederschlag, wäscht, trocknet und wägt ihn. Die erhaltene Menge viermal genommen, giebt die Quantität des in der Indigsorte enthaltenen Indigblaus.

Houton-Labillardière vergleicht die Lösung der bekannten und der unbekannten Indigprobe bei gleicher Verdünnung auf die Intensität der blauen Farbe.

Nach Bolley[1]) benutzt man zur Prüfung des Indigs eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali und setzt diese zur Lösung einer gewogenen Menge Indig in Schwefelsäure, die er mit etwas Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit den letzten Schimmer von Grünbraun verloren hat und rothbraun geworden ist. Die consumirte Menge der

---

1) Bolley (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 242; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 618.

Lösung des chlorsauren Kalis giebt den Maasstab für die Güte des Indigs.

Nach Lindenlaub[1]) erhält man noch genauere Resultate, wenn man sich zur Zersetzung des chlorsauren Kalis der schwefligen Säure bedient, da hierbei nur das Chlor des chlorsauren Kalis entfärbend wirkt ($KO, ClO_5 + SO_3 + 5\,SO_2 = KO, SO_3 + 5\,SO_3 + Cl$), während bei Anwendung von Salzsäure auch deren Chlor mitwirkt. Man löst 100 Gr. krystallisirtes kohlensaures Natron in 500 Gr. Wasser und sättigt die Lösung mit schwefliger Säure. Um die titrirte Lösung des kohlensauren Kalis zu bereiten, löst man 4 Gr. getrocknetes chlorsaures Kali in so viel Wasser, dass die Lösung 400 Kubikcentimeter beträgt. Andererseits löst man 1 Gr. Indig in 10 Gr. rauchender Schwefelsäure und verdünnt die Lösung mit so viel Wasser, dass sie 200 Kubikcentimeter beträgt. Von dieser Indiglösung misst man mittelst der Pipette 50 Kubikcentimeter ab, bringt sie in eine Porcellanschale, verdünnt mit 200 Kubikcentimeter Wasser, versetzt sie mit 50 Kubikcentim. Lösung von schwefligsaurem Natron und tröpfelt endlich chlorsaures Kali aus der Bürette bis zur Entfärbung hinzu.

Das von Penny[2]) zur Werthbestimmung des Indigs beschriebene Verfahren beruht auf der Anwendung von chromsaurem Kali und Salzsäure. 10 Th. gepulverter Indig werden mit dem 12fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure 12 Stunden lang in einer Temperatur, die 25° nicht übersteigt, digerirt. Nach völliger Auflösung giesst man die Flüssigkeit in eine Pinte (= 0,568 Liter) Wasser, setzt 24 Gr. concentrirte Salzsäure hinzu, erwärmt gelinde und titrirt nun mittelst einer Auflösung von zweifach chromsaurem Kali in Wasser, die man so lange hinzufügt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf Filtrirpapier einen hellbraunen oder ockergelben Fleck, ohne eine Spur von grün oder blau hervorbringt. ($8^1/_2$ Th. $KO, 2\,CrO_3$ sind erforderlich, um 10 Th. reines Indigblau, nach Fritzsche's Methode dargestellt, zu entfärben.)

---

1) Lindenlaub (1851), Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 113; Pharm. Centralbl. 1852 p. 122; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 648.

2) Penny, Chem. Soc. Quart. Journ. V. p. 297; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 314; Pharm Centralbl. 1853 p. 329; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 748.

Chr. Elbers[1]) hat das Verhalten des übermangansauren Kalis zu einer Lösung des Indigs in Schwefelsäure zu einer genauen volumetrischen Bestimmung benutzt; eben so Mohr[2]).

Schwefelderivate des Indigblaus[3]).

§ 1765. Zertheilt man Indigblau in rauchender Schwefelsäure, so bildet sich unter Wärmeentwickelung eine blaue Lösung (Sächsisches Blau oder Compositionsblau), welche Indigblauschwefelsäure enthält; die Auflösung findet auch vollständig statt, wenn man bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure das Gemisch bis auf 50—60° erhitzt. Die Flüssigkeit ist dunkelblau und lässt sich mit Wasser ohne Trübung verdünnen; wenn jedoch die Schwefelsäure nicht im Ueberschusse genommen worden war, so bleibt gewöhnlich ein purpurfarbenes Pulver, die Phönicinschwefelsäure zurück, welche unlöslich in verdünnten Säuren und mit blauer Farbe in reinem Wasser löslich ist.

Nach den Analysen von Dumas enthalten beide Säuren die Elemente des Indigotins und der wasserfreien Schwefelsäure:

Indigblauschwefelsäure $C_{16}H_5NO_2, S_2O_6$.
Phönicinschwefelsäure $2\,C_{16}H_5NO_2, S_2O_6$.

Nach Berzelius bildet sich zugleich bei der Auflösung des Indigs in rauchender Schwefelsäure eine dritte Säure, die Indigblau-Unterschwefelsäure, von welcher keine Analysen bekannt sind.

Es ist kein Mittel bekannt, das Indigblau wieder aus diesen Schwefelverbindungen abzuscheiden.

Ihre Lösung wird mit der Zeit gebleicht; auf Zusatz einer kleinen Menge Salpetersäure wird sie sogleich gelb. Letzteres Kennzeichen wird bei der qualitativen Analyse zur Erkennung der Salpetersäure benutzt.

§ 1766. Indigblauschwefelsäure, Sulfindylsäure, Indylinschwefelsäure, Cörulinschwefelsäure, $C_{16}H_5NO_2, S_2O_6$. Die

1) Chr. Elbers, Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 752.

2) Mohr (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 208; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1854 p. 752 und Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode 1855 Abtheilung I. p. 189.

3) W. Crum, a. a. O.; Berzelius, a. a. O.; Dumas, a. a. O.

vollständige Lösung des Indigblaus geht ebensowohl durch englische als durch rauchende Schwefelsäure vor sich; man bedarf aber von ersterer 15, von letzterer aber nur 6 Theile. Die Anwendung von englischer Schwefelsäure erfordert ferner Mitwirkung von Wärme.

Die schwefelsaure Lösung wird mit ihrem 30—50fachen Volumen Wasser verdünnt und die Phönicinschwefelsäure abfiltrirt; die wässrige Flüssigkeit enthält Indigblauschwefelsäure und Indigblau-Unterschwefelsäure (Dumas erwähnt letztere Säure nicht). Um beide Säuren zu trennen, wird nach Berzelius das blaue Filtrat mit Wolle oder Flanell, welche Stoffe vorher mit Seife, verdünntem kohlensauren Natron, zuletzt mit Wasser gewaschen wurden, bei gelinder Wärme digerirt, wobei die Wolle die beiden Säuren aufnimmt, während die freie Schwefelsäure in Lösung bleibt und durch Waschen mit Wasser aus der Wolle vollständig entfernt wird. Die blaugefärbte Wolle wird hierauf mit Wasser digerirt, zu dem man etwas kohlensaures Ammoniak gesetzt hat; man erhält dadurch eine dunkelblaue Flüssigkeit, während die Wolle vollständig entfärbt wird. Die blaue Flüssigkeit wird bei 50° verdunstet und der trockne Rückstand mit Alkohol von 0,833 übergossen; dadurch wird das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak gelöst, während das indigblauschwefelsaure Ammoniak ungelöst zurückbleibt. Joss schlägt vor, zur vollständigen Befreiung der Indigblauschwefelsäure nur einen Theil der Säuren mittelst Einlegen von Wolle aus der schwefelsauren Lösung zu entfernen, weil erstere Säure sich vorzugsweise auf der Wolle befestige, letztere nur dann, wenn keine Indigblauschwefelsäure gelöst sei.

Um die Indigblauschwefelsäure aus dem Ammoniaksalz abzuscheiden, löst man dasselbe in Wasser und setzt zu der Lösung essigsaures Bleioxyd; es bildet sich ein Niederschlag von indigblauschwefelsaurem Bleioxyd, den man in Wasser zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhält so eine gelbe, oder fast farblose Lösung, welche an der Luft blau wird und beim Verdunsten bei 50° Indigblauschwefelsäure in Gestalt eines blauen amorphen Rückstandes hinterlässt.

Die Indigblauschwefelsäure wird an der Luft feucht, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmeckt sauer und zusammenziehend und besitzt einen eigenthümlich angenehmen Geruch. In der Wärme zersetzt sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, schweflig-

saurem Ammoniak, Wasser und einer kleinen Menge eines flüchtigen Oeles, während zugleich eine schwierig zu verbrennende Kohle zurückbleibt. Das sublimirte schwefligsaure Salz wird mit Wasser gelöst an der Luft blau.

Eisenfeile und Zinkspäne lösen sich in der Indigblauschwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung zu einer blauen Flüssigkeit, die bei Gegenwart von freier Säure farblos wird. An der Luft wird die Lösung schnell wieder blau.

Bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt Schwefelwasserstoff die Indigblauschwefelsäure selbst nach mehreren Stunden noch nicht; erhitzt man aber bis auf 50°, so setzt sich Schwefel ab und man erhält eine farblose Lösung. Freie Säuren verhindern diese Entfärbung. Verdunstet man die Lösung im Vacuum über schwach befeuchtetem Kali, so bleibt ein dunkelgelber, zäher Rückstand, welcher an der Luft feucht und blau wird. Zinnchlorür entfärbt gleichfalls die blaue Lösung. Hieraus ergiebt sich, dass auch das Indigweiss mit Schwefelsäure Verbindungen bilden kann.

Aehnlich wie Wolle verhält sich auch Holzkohle, besonders Thierkohle gegen die Indigblauschwefelsäure. Die Kohle entfärbt die saure Lösung vollständig; durch Wasser kann die blaue Säure aus der Kohle nicht ausgezogen werden, wohl aber durch kohlensaure Alkalien.

§ 1767. Die indigblauschwefelsauren Salze werden direct durch Sättigen der Indigblauschwefelsäure mit den Basen dargestellt. Nach dem Abdampfen bilden sie amorphe Massen von starkem, fast metallischem Kupferglanz, welcher den des Indigs noch übertrifft. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeine Formel

$$C_{16} H_4 M N O_2, S_2 O_6$$

ausgedrückt.

Die Alkalisalze sind in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leichter löslich; sie sind unlöslich in Wasser, welches andere Alkalisalze gelöst enthält; sie sind gleichfalls unlöslich in Alkohol. Sie schmecken schwach salzig, aber deutlich nach Indig.

Die Lösung aller indigblauschwefelsauren Salze ist blau; beim Durchsehen gegen das Licht erscheint sie roth.

Die indigblauschwefelsauren Salze werden noch leichter als die Indigblauschwefelsäure, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali

entfärbt. Alle Agentien, welche Indigblau für sich reduciren, entfärben auch die mit überschüssigem Kali gemischten indigblauschwefelsauren Salze. Die entfärbten Lösungen werden an der Luft schnell blau. Ein Gemenge von indigblauschwefelsaurem Alkali und Zinnchlorür setzt nach und nach an der Luft ein weisses, aus Zinnoxyd und Indigweiss bestehendes Pulver ab. Die entfärbten Lösungen werden auf Zusatz eines Eisenoxyd- und Kupferoxydsalzes augenblicklich wieder blau gefärbt, indem das Metallsalz in Oxydulsalz übergeht.

Beim Erhitzen schmelzen die indigblauschwefelsauren Salze nicht: sie lassen sich ziemlich stark erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Bei sehr hoher Temperatur aber entwickeln sie Ammoniak, Cyanammonium und Spuren eines ätherischen Oeles.

Das *Ammoniaksalz* ist weit löslicher als das Kalisalz.

Das *Kalisalz* enthält $C_{16}H_4KNO_2$, S_2O_6. Berzelius erhält es durch Ausziehen der blauen Wolle mit etwas kohlensaurem Kali. Die blaue Lösung wird abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher das indigblauunterschwefelsaure Salz aufnimmt. Man behandelt sodann das Salz mit Essigsäure und Alkohol, um das überschüssige kohlensaure Kali zu entfernen.

Nach Dumas lässt man überschüssige Schwefelsäure auf Indigblau einwirken, filtrirt die Phönicinschwefelsäure ab und sättigt die blaue Flüssigkeit mit essigsaurem Kali; man bringt den blauen Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit essigsaurem Kali, bis die ablaufende Flüssigkeit blau zu werden anfängt; darauf wäscht man das Salz mit Alkohol, der das essigsaure Salz hinwegnimmt.

Kaltes Wasser löst $^1/_{140}$ indigblauschwefelsaures Kali auf und färbt sich dabei dunkelblau; siedendes Wasser löst es leicht auf; ist die Lösung gesättigt, so setzt sich der Ueberschuss des Salzes beim Erkalten in blauen Flocken ab. Im trocknen Zustand zeigt das Salz einen kupferrothen Reflex. In einem verschlossenen Gefässe mit Kalkwasser erhitzt, färbt es sich grün und nach und nach purpurroth, wobei sich noch nicht untersuchte Producte (siehe § 1771) bilden.

Das indigblauschwefelsaure Kali findet sich im Handel entweder als Teig oder als trocknes Pulver unter dem Namen Indigcarmin oder blauer Carmin. Man wendet es in der Wasser-, seltner

in der Oelmalerei als blaue Malerfarbe an. Mit Stärke vermischt und mit Hülfe eines Bindemittels zu Täfelchen geformt, bildet es das Neu- oder Waschblau, welches zum Bläuen der Wäsche dient. In der Färberei wird es benutzt, um auf Wolle oder Seide und mit Alaun als Beize, dauerhafte blaue Farben zu erzeugen.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz; in den Salzlösungen ist es aber löslicher als jenes.

Das *Barytsalz*, $C_{16} H_4 Ba N O_2$, $S_2 O_6$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man reines indigblauschwefelsaures Kali in einer grossen Menge siedenden destillirten Wassers, setzt Chlorbaryum hinzu, filtrirt die siedende Flüssigkeit und wäscht das Filter mit siedendem Wasser. Das Salz scheidet sich beim Erkalten in grossen, dunkelblauen Schuppen aus. In kaltem Wasser ist es nicht ganz unlöslich; in siedendem Wasser löst es sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, die durch eine kleine Menge Schwefelsäure nicht gefällt wird.

Das *Kalksalz* ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, welcher es in blauen Flocken fällt.

Das *Magnesiasalz* ist leicht löslich in Wasser und wird durch überschüssige schwefelsaure Magnesia nicht gefällt.

Das *Thonerdesalz* ist auch leicht löslich in Wasser. Mischt man indigblauschwefelsaures Alkali mit einem Thonerdesalz, so schlägt sich auf Zusatz von Ammoniak ein blaues basisches Salz nieder, dessen Farbe beim Austrocknen dunkler wird. Ueberschüssiges Käli zieht daraus die Indigblauschwefelsäure aus.

Das *Bleisalz* fällt beim Mischen von essigsaurem Bleioxyd mit indigblauschwefelsaurem Kali in dunkelblauen, in Wasser etwas löslichen Flocken. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt einen hellblauen Niederschlag, welcher beim Trocknen dunkler wird.

§ 1768. Indigblauunterschwefelsäure. Es ist bereits oben angegeben worden, dass nach Berzelius diese Säure sich neben der Indigblauschwefelsäure in der schwefelsauren Indiglösung findet und dass dieselbe in das in Alkohol lösliche Ammoniaksalz übergeht, wenn man die mit schwefelsaurem Indig blaugefärbte Wolle mit kohlensaurem Ammoniak behandelt.

Um die Indigblauunterschwefelsäure zu isoliren, fällt man die weingeistige Lösung des Ammoniaksalzes mit einer gleichfalls weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird

in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche an der Luft wieder blau wird und in Indigblauunterschwefelsäure übergeht.

Die weingeistige Lösung des indigblauunterschwefelsauren Ammoniaks wird vollständig gefällt nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, sondern durch Bleiessig; es muss aber sorgfältig ein Ueberschuss des letzteren vermieden werden, ausserdem zieht sich die Farbe des Niederschlags ins Grüne.

Man erhält die Indigblauunterschwefelsäure beim Abdampfen der Lösung als amorphe Masse, welche an der Luft feucht wird. Gegen Schwefelwasserstoff, Zink, Eisen und Kohle verhält sie sich wie die Indigblauschwefelsäure.

§ 1769. Die indigblauunterschwefelsauren Salze zeigen mit den indigblauschwefelsauren Salzen die grösste Aehnlichkeit; die Alkalisalze sind hauptsächlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol von 0,84 von letzteren unterschieden. Beim gelinden Erhitzen entwickeln sie schweflige Säure, ohne sich zu entfärben. Bei höherer Temperatur werden sie grün und geben ein Sublimat von schwefelsaurem Ammoniak.

Das *Ammoniak-*, *Kali- und Natronsalz* erhält man durch Ausziehen der blauen Wolle mit dem entsprechenden kohlensauren Alkali, Verdunsten zur Trockne und Ausziehen mit wässrigem Alkohol, worin sich diese Salze lösen.

Das *Barytsalz* fällt beim Mischen des Kalisalzes mit Chlorbaryum in Gestalt dunkelblauer Flocken. Es ist leicht löslich in reinem Wasser; die Lösung giebt beim Verdunsten einen kupferfarbenen Rückstand. Setzt man zu einer Lösung von Indigblauunterschwefelsäure, welche freie Schwefelsäure enthält, kohlensauren Baryt, so nimmt der gefällte schwefelsaure Baryt allen Farbstoff auf und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos.

Das *Kalk-* und das *Magnesiasalz* sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das *Thonerdesalz* verhält sich wie das entsprechende indigblauschwefelsaure Salz.

Das *Bleisalz* wird durch Fällen einer weingeistigen Lösung des Ammoniaksalzes mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Es ist ein blaues Pulver, das sich in Wasser

langsam, aber vollständig auflöst; es ist wenig löslich in Alkohol und schmeckt zusammenziehend.

§ 1770. Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure, Indigpurpur, $C_{32}H_{10}N_2O_4$, S_2O_6. Diese Säure bleibt bei der Darstellung der beiden vorstehenden Säuren, wenn man 3—10 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. reinen Indig anwendet, auf dem Filter zurück. Man lässt das Product vollständig abtropfen und wäscht es hierauf mit Wasser aus, welches durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert ist, bis die Flüssigkeit farblos und frei von Schwefelsäure ist.

Sie bildet sich auch, wenn man Indig mit rauchender Schwefelsäure mischt und unmittelbar nach dem Waschen Wasser zusetzt; sie scheidet sich dann als purpurfarbener Niederschlag aus.

In reinem Wasser löst sich diese Säure mit derselben blauen Farbe wie die Indigblauschwefelsäure; wenn man aber die Lösung mit Alkalien, essigsaurem Kali oder anderen Salzen fällt, so setzen sich purpurfarbige Flocken des entsprechenden phönicinschwefelsauren Salzes ab.

Bei 200° beginnt die Phönicinschwefelsäure sich zu zersetzen. Bei der trocknen Destillation giebt sie ein rothes Gas, das sich wie der Indig krystallinisch condensirt.

Die *phönicinschwefelsauren Salze* sind roth im trocknen Zustande, blau in wässriger Lösung. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, verwandeln sie sich in indigblauschwefelsaure Salze. Durch reducirende Agentien werden sie ebenso wie die letzteren entfärbt.

Das *Ammoniaksalz* wird mittelst eines anderen Ammoniaksalzes und der Lösung der Phönicinschwefelsäure dargestellt. Beim Erwärmen entwickelt es schweflige Säure und schwefligsaures Ammoniak, so wie einen rothen Dampf, der sich zu einer indigblauähnlichen Substanz verdichtet. Das Sublimat hat jedoch zuweilen eine den Käferflügeldecken ähnliche grüne Farbe und wird beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend.

Das *Kalisalz*, $C_{32}H_9KN_2O_4$, $S_2O_6 + 2$ Aq. (?) wird durch Auflösen der Phönicinschwefelsäure in Wasser und Zusatz von essigsaurem Kali zur Flüssigkeit dargestellt. Es bilden sich purpurfarbene Flocken, die man zuerst mit einer Lösung von essigsaurem Kali, sodann mit Alkohol wäscht.

Es löst sich in 100 Th. Wasser. Beim Glühen hinterliess es 21,4 Proc. schwefelsaures Kali (Dumas; die Theorie verlangt 21,8 Proc.).

Das *Natronsalz* wird wie das Kalisalz erhalten.

Das *Kalksalz*, *Magnesiasalz*, *Thonerde-*, *Eisen-*, *Zinn-* und *Kupfersalz* fällen die selbst verdünnte Lösung der Phönicinschwefelsäure.

§ 1771. Zersetzungsproducte der Indig-Schwefelsäuren. Berzelius hat mehrere Verwandlungen der Indig-Schwefelsäuren beschrieben, die einer neuen und gründlichen Untersuchung bedürfen.

α) *Viridinschwefelsäure.* Dampft man eine Lösung von indigblauunterschwefelsaurem Baryt im Wasserbade ab, so wird sie grün; der Rückstand ist hierauf in Wasser und Alkohol leichter löslich als vor dieser Behandlung. Basisch essigsaures Bleioxyd bewirkt in der Lösung einen graugrünen Niederschlag, welcher nach dem Zersetzen durch Schwefelwasserstoff eine grüne Flüssigkeit giebt. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt eine grüne, harte, gummiähnliche, sehr saure Masse zurück, die sich in absolutem Alkohol auflöst. Im durchgehenden Lichte erscheinen die Lösungen dieser Säure roth.

β) *Purpurinschwefelsäure.* Wird 1 Th. indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst in einem bedeckten Gefässe längere Zeit erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit eine purpurrothe Farbe an. Bei dem Filtriren der erkalteten Flüssigkeit bleibt dunkelbraun gefärbter kohlensaurer Kalk zurück. Der überschüssige Kalk wird aus dem Filtrat mittelst Kohlensäure entfernt und die so behandelte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Alkohol, auf den Rückstand gegossen, färbt sich roth, ohne viel zu lösen. Die ungelöste Substanz löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe auf; die Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd rothbraun gefällt. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine schön purpurrothe Lösung der Säure, welche beim Verdunsten eine amorphe, harte, braune Masse hinterlässt.

Die Flüssigkeit, aus welcher das purpurinschwefelsaure Bleioxyd ausgeschieden worden ist, giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen grauen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von viridin-

schwefelsaurem und purpurinschwefelsaurem Bleioxyd; ein drittes gelbes Salz bleibt in Lösung.

γ) *Flavinschwefelsäure.* Behandelt man indigblauschwefelsaures Kali mit Kalkwasser bei Zutritt der Luft, so geht die anfänglich grüne Farbe der Flüssigkeit in Roth und endlich in Gelb über. Sättigt man den Kalk mit Kohlensäure, sobald die Farbe rein roth ist, so erhält man beim Abdampfen einen braunen Rückstand, aus welchem Alkohol von 0,82 eine gelbe Verbindung auszieht. Die weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen citronengelben Niederschlag, während sie selbst rothgefärbt erscheint. Zersetzt man das in Wasser vertheilte gelbe Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten gelbe Dendriten von Flavinschwefelsäure. Diese Säure schmeckt deutlich sauer.

δ) *Fulvinschwefelsäure* und *Rufinschwefelsäure*[1]). Der Rückstand, aus welchem die Flavinschwefelsäure mit Alkohol ausgezogen worden ist, giebt mit Wasser eine schöne rothe Flüssigkeit. Sie wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, Bleiessig giebt dagegen einen blassrothen Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine rothe Säure liefert. Die wässrige Lösung trocknet beim Abdampfen zu einer extractähnlichen Masse ein. Absoluter Alkohol zieht daraus eine röthlichgelbe Säure, die Fulvinschwefelsäure. Diese erscheint nach dem Abdampfen als dunkelgelbe amorphe Substanz. Der in Alkohol unlösliche Theil ist die Rufinschwefelsäure. Letztere löst sich in Wasser mit schön rother Farbe und bleibt nach dem Verdunsten als dunkelrothe, amorphe, saure Masse zurück. Das Bleisalz dieser Säure löst sich in Wasser und Alkohol.

Isatin.

Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_4$.

§ 1772. Das Isatin[2]) wurde im Jahre 1841 fast gleichzeitig von Erdmann und Laurent entdeckt. Es bildet sich durch Oxydation des Indigs durch Schwefelsäure oder Chromsäure:

---

1) Mulder nennt die durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salicin entstehende Säure gleichfalls Rufinschwefelsäure. Vergl. Bd. III. p. 343.

2) Erdmann (1841), Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 11; Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 372; Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 262.

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + O_2 = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}}.$$

Nach Laurent stellt man das Isatin auf folgende Weise dar: Man bringt 1 Kilogramm fein gepulverten Indig in einer grossen Porcellanschale mit Wasser zusammen, dass ein ziemlich flüssiger Brei entsteht. Man bringt die Schale über ein mässiges Feuer und setzt allmälig unter zeitweiligem Umrühren gewöhnliche Salpetersäure hinzu. Es findet lebhaftes Aufbrausen statt. Man fährt mit dem Kochen und Zersetzen der Salpetersäure fort, bis die blaue Farbe verschwunden ist, wozu man etwa 600 bis 700 Gr. Salpetersäure braucht. Die Flüssigkeit ist gelb gefärbt und das Isatin ist mit einer grossen Menge eines braunen harzähnlichen Körpers gemengt. Man setzt nun einige Liter Wasser hinzu, erhitzt bis zum Kochen und filtrirt die siedende Flüssigkeit schnell. Nach einigen Stunden scheidet sich das Isatin in roth gefärbten, warzenförmigen Krystallen ab. Die Mutterlauge giesst man nochmals auf den Rückstand, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt abermals, was man noch 2—3mal wiederholen kann. Man reinigt die Krystalle durch Waschen mit Wasser, zu dem man etwas Ammoniak gesetzt hat, und krystallisirt sie dann aus reinem Wasser und aus Alkohol um.

Laurent erhielt nach diesem Verfahren 180 Gr. reines Isatin aus 1 Kilogr. Indig.

Nach A. W. Hofmann[1]) reinigt man das rohe, mit Harz gemengte Isatin am besten durch Auflösen in Kalilauge und theilweises Fällen mit Salzsäure. Man setzt so lange Salzsäure hinzu, als der Niederschlag noch eine schwarze oder braune Farbe besitzt, und bis eine abfiltrirte Probe eine rein gelbe Farbe zeigt und auf Zusatz von Salzsäure ein rein hochrother Niederschlag sich bildet. Man filtrirt hierauf die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und fällt vollständig durch Salzsäure. Das auf diese Weise erhaltene Isatin ist nach kurzem Waschen mit Wasser chemisch rein.

Das Isatin bildet entweder grössere dunkelrothe oder, bei schnellerer Ausscheidung aus den Auflösungen, kleinere gelbrothe Prismen, die, besonders wenn sie aus weingeistigen Lösungen angeschossen sind, einen starken Glanz besitzen. Nach Gustav Rose[2])

---

1) Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 11.

2) G. Rose (1841), Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 11.

gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an. Beobachtete Combination ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ besonders entwickelt. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 133^0\ 50'$ zu $133^0\ 55'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 127^0\ 15'$ zu $127^0\ 30'$. Schabus[1]) beobachtete neuerdings an den rhombischen Krystallen des Isatins die Combination ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. $\bar{P} \infty$; das Verhältniss der Hauptaxe zu den Nebenaxen ist nach ihm $= 1 : 4,7011 : 1,9940$ (im makrodiagonalen Hauptschnitte ist $\infty P : \infty P = 45^0\ 56'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 126^0\ 44'$). Die Krystalle sind parallel $\bar{P} \infty$ ziemlich leicht spaltbar.

Das Isatin ist ohne Geruch, unveränderlich an der Luft, in kaltem Wasser wenig löslich, reichlicher in siedendem und zwar mit dunkelrothgelber Farbe. Beim Erkalten krystallisirt es meist aus der wässrigen Lösung in langen Nadeln. Von Alkohol wird es in der Wärme sehr reichlich aufgelöst, beim Erkalten setzt sich der grösste Theil in glänzenden Krystallen ab. Die weingeistige Lösung ertheilt der Haut einen lange anhaftenden, unangenehmen Geruch. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Röhrchen sublimirt ein kleiner Theil des Isatins, die grösste Menge wird zersetzt unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt es mit hellleuchtender Flamme unter Hinterlassung einer geflossenen, schwer verbrennlichen Kohle. Auf glühende Kohlen geworfen, entwickelt es denselben Geruch, den unter gleichen Umständen Indig erzeugt.

Rauchende Schwefelsäure löst das Isatin unter Rothbraunfärbung auf; in der Wärme findet schnelle Zersetzung statt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in sehr grosser Menge; beim gelinden Erwärmen färbt es sich damit rothbraun und beim Erkalten scheidet sich unverändertes Isatin wieder aus. Erhitzt man bis zum Sieden, so findet sehr lebhafte Reaction statt und man erhält eine harzähnliche Substanz, so wie Oxalsäure. Laurent erhielt bei dieser Reaction keine Pikrinsäure.

Schweflige Säure verwandelt bei Gegenwart von Alkalien das Isatin in isatoschwefligsaure Salze (§ 1787).

---

1) Schabus (1854), Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 617.

Chlor und Brom verwandeln das Isatin in Substitutionsproducte (§ 1774).

Jod scheint nicht einzuwirken.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verwandeln das Isatin in Isatyd (§ 1796) oder in geschwefelte Derivate des Isatyds (§ 1798):

$$\underbrace{2\,C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + 2\,HS = \underbrace{2\,C_{16}H_5NO_4,\ H_2}_{\text{Isatyd.}} + S_2.$$

Aetzkali verwandelt das Isatin in der Kälte in Isatin-Kali, in der Wärme in isatinsaures Kali:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + KO,\ HO = \underbrace{C_{16}H_4KNO_4}_{\text{Isatin-Kali.}} + 2\,HO.$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + KO,\ HO = \underbrace{C_{16}H_6KNO_6}_{\text{Isatinsaures Kali.}}.$$

Destillirt man Isatin mit Kalihydrat, so erhält man Anilin (§ 1411):

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + 4\,(KO,\ HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,(KO,\ CO_2) + H_2.$$

Ammoniak giebt bei seiner Einwirkung auf Isatin mehrere Producte (Imesatin, Imasatin, Isaminsäure etc. § 1777), deren Natur je nach der Concentration des Ammoniaks und dem Lösungsmittel des Isatins variirt.

Anilin bildet ähnliche Producte (Phenyl-Imesatin etc. § 1786 a) [1]).

Metallderivate des Isatins. Isatite.

§ 1773. Nach Laurent kann das Isatin 1 At. Wasserstoff gegen 1 At. Metall eintauschen.

Das *Kalisalz* enthält wahrscheinlich $C_{16}H_4KNO_4$. Giesst man concentrirte Kalilauge auf Isatin, so löst sich dasselbe zu einer sehr dunkelrothvioletten Flüssigkeit auf. Verdünnt man mit Wasser und lässt man kochen, so wird die Farbe blassgelb und die Lösung enthält sodann isatinsaures Kali.

Das *Cuprammoniumsalz*, $C_{16}H_4(NH_3Cu)NO_4$ ist ein hell-

1) Engelhardt (1855), Journ. für prakt. Chem. LXV. p. 260.

brauner Niederschlag, den man erhält, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Isatin in eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd giesst.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_4AgNO_4$ ist ein weinrother, nicht krystallinischer Niederschlag, den man beim Mischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer weingeistigen Lösung von Isatin erhält. Giesst man ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd in eine mit vielem Ammoniak versetzte weingeistige Lösung von Isatin, so bildet sich ein rother krystallinischer Niederschlag, welcher das *Argentammoniumsalz*, $C_{16}H_4(NH_3Ag)NO_4$ ist.

Gechlorte und gebromte Derivate des Isatins.

§ 1774. Diese von Erdmann entdeckten, interessanten Derivate besitzen die Zusammensetzung des Isatins, in welchem 1 oder 2 At. Wasserstoff durch eine äquivalente Menge von Chlor und Brom ersetzt worden sind:

Chlorisatin $C_{16}H_4ClNO_4$,
Bichlorisatin $C_{16}H_3Cl_2NO_4$,
Bromisatin $C_{16}H_4BrNO_4$,
Bibromisatin $C_{16}H_3Br_2NO_4$.

Diese Substanzen sind durch die grösste Aehnlichkeit bezüglich der Form und der Eigenschaften, die sie mit dem Isatin zeigen, bemerkenswerth. Sie verhalten sich wie das Isatin gegen Kali, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien etc., d. h. der Einwirkung genannter Agentien ausgesetzt, geben sie gechlorte und gebromte Derivate der Körper, welche das Isatin bei der nämlichen Reaction liefert.

§ 1775. Chlorisatin [1]), $C_{16}H_4ClNO_4$. Die gechlorte Substanz, die sich in grosser Menge bei der Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Indigblau bildet, besteht aus einem Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennt. Das Chlorisatin scheidet sich zuerst ab.

Der nämliche Körper bildet sich, wenn man Chlor in Wasser leitet, in welchem Isatin suspendirt sich befindet, und die Flüssigkeit dabei gelinde erwärmt.

---

1) Erdmann (1840), Journ. für prakt. Chem. XIX. p. 321; XXIV. p. 11.

Um das Product zu reinigen, löst man es in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in stark glänzenden Blättchen absetzt.

Die Krystalle des Chlorisatins sind orangegelb und gehören dem rhombischen Systeme an. Sie sind mit dem Isatin isomorph. G. Rose beobachtete die Combination ∞P. $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 131^0$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 134^0\ 12'$.

Das Chlorisatin ist von bitterem Geschmack und geruchlos. Sein Staub greift die Respirationsorgane heftig an. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und stösst gelbe Dämpfe aus, deren Geruch an den verbrennenden Indigs erinnert. Bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil, während ein anderer Theil verkohlt.

In der Kälte ist es fast unlöslich in Wasser; in siedendem Wasser löst es sich mit orangegelber Farbe. Leichter löst es sich in Alkohol. Seine Lösung ertheilt der Haut einen anhaltenden, unangenehmen Geruch. Sie röthet Lakmus nicht.

Das Chlorisatin verhält sich gegen Reagentien wie Schwefelammonium, schwefligsaure Alkalien, Ammoniak etc. eben so wie das Isatin.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und scheidet sich aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ab. Mit Salpetersäure behandelt, giebt es eine Harzsubstanz, Oxalsäure und in kleiner Menge eine in gelben Körnern krystallisirende stickstoffhaltige Substanz.

Aetzkali ertheilt dem Chlorisatin eine dunklere Färbung und verwandelt es in Chlorisatin-Kali. Erhitzt man die Lösung, so verschwindet die Färbung und die Flüssigkeit enthält sodann chlorisatinsaures Kali.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine weingeistige Lösung von Chlorisatin, so bildet sich ein weisser Niederschlag[1]), dessen

---

1) Erdmann nennt diesen weissen Niederschlag Sulfochlorisatin; vielleicht ist derselbe gechlortes Quadrisulfisatyd, $C_{32} H_{10} Cl_2 N_2 S_8$:

	Analyse.	*Theorie.*
Kohlenstoff	41,7	44,7
Wasserstoff	2,37	2,33
Schwefel	31,09	29,83.

Menge auf Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Lösung noch zunimmt.

Das Chlorisatin-Silberammonium, $C_{16}H_3(NH_3Ag)ClNO_4$ ist ein krystallinischer, hefefarbener Niederschlag, den man erhält, wenn man ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd in eine mit Ammoniak gemischte weingeistige Lösung von Chlorisatin giesst.

Bichlorisatin [1]), $C_{16}H_3Cl_2NO_4$. Diese Substanz findet sich in den weingeistigen Lösungen des Productes der Einwirkung des Chlors auf den Indigo, aus denen sich das Chlorisatin bereits abgesetzt hat. Man reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Es krystallisirt in morgenrothen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Zuweilen kann man vierseitige Prismen erkennen. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen sublimirt es zum Theil, grösstentheils verkohlt es.

Das Bichlorisatin ist in Wasser etwas leichter löslich als das Chlorisatin; in Alkohol ist es weit leichter löslich. Seine Lösung verhält sich gegen Reagentien genau wie die des Chlorisatins. Wirft man Bichlorisatin auf mit absolutem Alkohol befeuchtetes Kali, so bildet sich eine rothe Lösung, welche sich nach einigen Augenblicken in einen schwarzvioletten Brei, aus *Bichlorisatin-Kali* bestehend, verwandelt. Dieses Salz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen hefefarbenen Niederschlag.

Chlor wirkt auf die wässrige Lösung des Chlorisatin und Bichlorisatin nicht ein; leitet man aber einen Strom Chlorgas durch eine siedend gesättigte weingeistige Lösung dieser Körper und unterhält den Gasstrom, so lange die Flüssigkeit noch warm ist, so scheidet sich eine zähe, bräunlichgelbe, mit glänzenden Blättchen gemengte Substanz ab, während man zugleich die Zersetzungsproducte des Alkohols durch Chlor, so wie Salmiak erhält. Die bei dieser Reaction sich bildenden krystallinischen Substanzen sind Ueberchlorchinon (Chloranil, § 1461), Quintichlorphenylsäure (gechlorte Chlorindoptensäure), wahrscheinlich gemengt mit Spuren von Trichloranilin (*Chlorindatmit* von Erdmann).

---

1) Erdmann (1840), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

§ 1776. Bromisatin [1]), $C_{16}H_4BrNO_4$. Es bildet sich zugleich neben Bibromisatin bei der Einwirkung von Brom auf Indig. Man zieht das Product mit siedendem Wasser aus und nimmt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Alkohol auf. Die sich darauf zuerst abscheidenden Krystalle bestehen hauptsächlich aus Bromisatin; die letzten Portionen bestehen aus einem Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin.

Nach Hofmann besteht die einfachste Methode Bromisatin darzustellen darin, in Wasser suspendirtes Isatin so lange mit Brom zu versetzen und zu schütteln, bis sich die Flüssigkeit durch anhaltendes Schütteln nicht mehr entfärbt. Die rothe Farbe des Isatins geht dabei in eine mehr orangegelbe über. Die Brom und Bromwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit wird von dem Bromisatin abgegossen, letzteres mit schwachem Weingeist ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Man krystallisirt es zuletzt aus starkem siedendem Weingeist um.

Das Bromisatin krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Prismen.

Aetzkali verwandelt es schon in der Kälte in bromisatinsaures Kali.

Durch Destillation mit Kalihydrat geht es in Bromanilin über.

Bibromisatin [2]), $C_{16}H_3Br_2NO_4$. Diese Verbindung bleibt in der Mutterlauge von der weingeistigen Lösung des mit Brom behandelten Indigs zurück, nachdem das Bromisatin sich daraus abgeschieden hat. Am reichlichsten erhält man das Bibromisatin, wenn man Isatin mit Brom übergiesst und längere Zeit im directen Sonnenlichte digerirt, worauf man es aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es in geraden Prismen mit rectangulärer Basis, die dem Isatin in jeder Beziehung gleichen.

Bei der Destillation mit Kalihydrat giebt es Bibromanilin.

Bibromisatin-Kali, $C_{16}H_2KBr_2NO_4$ krystallisirt in schwarzen Blättchen, die im durchgehenden Lichte blau erscheinen. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von Bibromisatin in absolutem Alkohol gelinde erwärmt und dann eine warme

---

1) Erdmann (1840), a. a. O.; Laurent, a. a. O.; Hofmann, a. a. O.
2) Erdmann (1840), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

alkoholische Kalilösung zusetzt; es bildet sich sogleich ein schwarzer Krystallbrei.

Ammoniakderivate des Isatins.

§ 1777. Das Ammoniak giebt bei seiner Einwirkung auf das Isatin zur Bildung mehrerer Producte Veranlassung, deren Natur je nach der Concentration des Ammoniaks und dem Auflösungsmittel des Isatins variirt. Alle diese Producte enthalten die Elemente von 1, 2 oder 3 At. Isatin plus 1 oder 2 At. Ammoniak, minus Wasser. Laurent[1]) stellt folgende Verbindungen dar:

Imesatin

$$C_{16}H_6N_2O_2 = C_{16}H_5NO_4 + NH_3 - 2HO,$$

Imasatin

$$C_{32}H_{11}N_3O_6 = 2C_{16}H_5NO_4 + NH_3 - 2HO,$$

Isaminsäure

$$C_{32}H_{13}N_3O_8 = 2C_{16}H_5NO_4 + NH_3,$$

Isamid oder Amasatin

$$C_{32}H_{14}N_4O_6 = 2C_{16}H_5NO_4 + 2NH_3 - 2HO,$$

Isatimid

$$C_{48}H_{17}N_5O_8 = 3C_{16}H_5NO_4 + 2NH_3 - 4HO.$$

Das Chlorisatin, Bichlorisatin etc. geben mit dem Ammoniak den vorstehenden Verbindungen ähnliche Derivate.

Ist, wie Gerhardt annimmt, das Isatin Indyloxyd, so sind die Amide des Isatins Indyl- und Wasserstoffazotüre, welche von den Typen Ammoniak und Ammoniumoxyd (Typus Ammoniak plus Typus Wasser) deriviren.

Man hat nun folgende Formeln, in welchen In_2 das Radikal *Indyl* $C_{16}H_5NO_2$ bedeutet:

$$\text{Imesatin} = N\left\{\begin{matrix} In \\ In \\ H, \end{matrix}\right.$$

$$\text{Imasatin} = \left.\begin{matrix} N\,In_4\,O \\ H\,O \end{matrix}\right\},$$

$$\text{Isaminsäure} = \left.\begin{matrix} N\,In_2\,H_2\,O \\ H\,O \end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix} In\,O \\ In\,O \end{matrix}\right\},$$

1) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 483; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 430.

$$\text{Isamid} = \left.\begin{matrix} N\,In_2\,H_2\,O \\ N\,In_2\,H_2\,O \end{matrix}\right\},$$

$$\text{Isatimid} = \left.\begin{matrix} N\,In_4\,O \\ N\,In_2\,H_2\,O \end{matrix}\right\}.$$

§ 1778. Imesatin, $C_{16}H_6N_2O_2$. Um diese Verbindung darzustellen, löst man Isatin in absolutem und siedendem Alkohol, setzt noch etwas pulverisirtes Isatin hinzu und leitet durch die Flüssigkeit einen Strom getrocknetes Ammoniakgas.

Das Imesatin krystallisirt in geraden, rechtwinkligen Prismen, die dunkelgelb, geruchlos, unlöslich in Wasser sind; siedender Alkohol löst sie ziemlich leicht, Aether sehr schwierig. Beim Kochen der weingeistigen Lösung mit etwas Salzsäure löst es sich leicht auf und giebt Krystalle von Isatin und Salmiak. Kali bewirkt dieselbe Zersetzung.

Das Chlorimesatin, $C_{16}H_5ClN_2O_2$ ist eine dem Imesatin ähnliche Verbindung, die man beim Behandeln einer weingeistigen Lösung von Chlorisatin mit trocknem Ammoniak erhält. Es erscheint in sechsseitigen Blättchen von gelber Farbe, die sich wenig in siedendem Alkohol, fast nicht in Aether lösen. Siedendes Wasser greift sie langsam unter Entwickelung von Ammoniak an. In der Wärme bildet sich ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat, Ammoniak und ein Kohlerückstand.

§ 1779. Imasatin, $C_{32}H_{11}N_3O_6$. Man erhält es durch Kochen einer Lösung von Isatin in Ammoniak. Es ist ein gelbgrauer Körper, dessen Farbe oft ins Braune und Grünliche sich zieht; es krystallisirt bald in blättchenartigen Körnern, bald in dunkleren, aus Strahlen zusammengesetzten Kugeln. Es ist unlöslich in Wasser und Aether. Siedender Alkohol löst nur wenig davon auf.

Es zersetzt sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von viel Kohle und einem Sublimat von farblosen Nadeln.

Siedende Salzsäure greift es nicht an. Aetzkali löst es; mit Wasser verdünnt und mit einer Säure neutralisirt, giebt die Flüssigkeit einen gallertartigen weissen Niederschlag.

Das Chlorimasatin, $C_{32}H_9Cl_2N_3O_6$ ist ein schwach röthliches Pulver, das man mit Ammoniak und einer weingeistigen Lösung von Chlorisatin erhält.

Das **Bibromimasatin**, $C_{32} H_7 Br_4 N_3 O_6$ bildet gelbrothe Blättchen, die man mit Ammoniak und Bibromisatin erhält.

§ 1780. **Isaminsäure**, Isamsäure, Isatinaminsäure, Rubindensäure, $C_{32} H_{13} N_3 O_8$. Nach Laurent stellt man diese schöne Verbindung auf folgende Weise dar: Man löst eine gewogene Menge Isatin in Kali bis zu dessen Sättigung, verdampft zur Trockne und zieht das isatinsaure Kali mit Alkohol aus. Darauf setzt man eine heisse concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu und filtrirt von dem schwefelsauren Kali ab. Verdampft man nun bis zur Syrupsconsistenz, so verwandelt sich das isatinsaure Ammoniak in isaminsaures Ammoniak, das man in siedendem Alkohol löst und noch heiss mit Salzsäure versetzt, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Die Isaminsäure scheidet sich alsdann beim Erkalten als lebhaft rother Niederschlag aus, den man auf ein Filter bringt und mit etwas Wasser wäscht. Man löst ihn sodann in siedendem Alkohol auf, aus welchem er beim Erkalten oder beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt.

Die Isaminsäure bildet ausserordentlich schöne und glänzende rhombische oder hexagonale Blättchen, deren Winkel unter dem Mikroskop gemessen etwa 110° betragen. Die Farbe ist der des sublimirten Quecksilberjodids ähnlich. Sie ist wenig löslich in siedendem Alkohol, welchen sie gelb färbt. Sie ist ziemlich leicht löslich in Aether.

Gewöhnliche Schwefelsäure löst die Säure mit schön violetter Farbe auf; einige Tropfen Wasser machen die Lösung gelb, worauf sich bald Krystalle von Isaminsäure absetzen. Wurde die Säure in einer kleinen Menge verdünnter Säure gelöst, so erhält man beim Abdampfen violette Nadeln.

Salzsäure löst die Isaminsäure sehr leicht mit schön violetter Farbe. Die Lösung giebt beim Abdampfen violette Nadeln, welche bei Berührung mit Wasser roth werden. Siedende verdünnte Säuren verwandeln sie in der Siedehitze in Ammoniak und Isatin.

Brom greift sie lebhaft an und bildet einen gelben, in Wasser unlöslichen Körper (*Indelibrom*, $C_{32} H_8 Br_4 N_3 O_8$).

Das *isaminsaure Ammoniak*, $C_{32} H_{12} (N H_4) N_3 O_8$ lässt sich in kleinen Nadeln oder sehr spitzen mikroskopischen Rhomben erhalten.

Mit Baryt-, Kalk- und Magnesialösungen giebt es keinen Nieder-

schlag. Essigsaures Bleioxyd fällt es orangegelb, Quecksilberchlorid roth, salpetersaures Silberoxyd gelb.

Bei zu starkem Trocknen verwandelt es sich unter Wasserverlust in Isamid.

Isaminsaures Kali lässt sich ohne Zersetzung kochen.

§ 1781. Die Chlorisaminsäure enthält $C_{32} H_{11} Cl_2 N_3 O_8$. Um diesen Körper darzustellen, behandelt man Chlorisamid mit schwachem Kali und zersetzt die Lösung mit nicht überschüssiger verdünnter Salzsäure. Es bildet sich ein ziegelrother, flockiger Niederschlag, den man aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Diese Säure gleicht der Isaminsäure vollkommen; sie krystallisirt in lebhaft rothen, sechsseitigen Blättchen, die von einem Rhombus von etwa 110° abgeleitet werden können.

Sie ist löslicher in Alkohol und Aether als die Isaminsäure. Die Lösung ist gelb.

Durch Destillation wird sie zersetzt.

Concentrirte Säuren färben sie unter Violettfärbung und zersetzen sie beim Kochen in Chlorisatin und in ein Ammoniaksalz.

Das *chlorisaminsaure Ammoniak* fällt Silbersalze gelb.

§ 1782. Die Bichlorisaminsäure enthält $C_{32} H_7 Cl_4 N_3 O_8$. Siedender Alkohol verwandelt das Bichlorisamid in bichlorisaminsaures Ammoniak; setzt man zu letzterem ein *Silbersalz*, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, welcher $C_{32} H_8 Ag Cl_4 N_3 O_8$ enthält.

§ 1783. Isamid, Amasatin, $C_{32} H_{14} N_4 O_6$. Die letzte Darstellungsmethode dieses Körpers besteht darin, isaminsaures Ammoniak stark zu trocknen.

Es ist ein schönes gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol.

Es ist unlöslich in Wasser, bei längerem Kochen damit löst es sich unter Zersetzung in Form von isaminsaurem Ammoniak; gewöhnlich bildet sich dabei auch eine kleine Menge Ammoniak und Isatin.

Concentrirte Salzsäure färbt es violett; verdünnte Salzsäure giebt in der Kälte Isaminsäure, in der Wärme Isatin.

Das Chlorisamid, $C_{32} H_{12} Cl_2 N_4 O_6$ bildet sich beim Abdampfen des chlorisaminsauren Ammoniaks bis zur Trockne. Zu seiner Darstellung löst man chlorisatinsaures Kali in Alkohol, setzt schwefelsaures Ammoniak zu und verdampft die von dem schwefel-

sauren Kali abfiltrirte Lösung bis zur Teigconsistenz. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das Chlorisamid ungelöst zurück.

Das Chlorisamid ist ein gelber, pulverförmiger Körper, ziemlich löslich in Alkohol, nicht löslich in siedendem Wasser. Concentrirte Säuren lösen es mit violetter Farbe auf; verdünnte Säuren zersetzen es in der Kälte in Chlorisaminsäure, in der Wärme in Chlorisatin.

Das Bichlorisamid, $C_{32} H_{10} Cl_4 N_4 O_6$ setzt sich als gelbes Pulver ab, wenn man bichlorisatinsaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt und die Lösung abdampft. Löst man dieses Pulver in siedendem Alkohol, so verwandelt es sich in bichlorisaminsaures Ammoniak; concentrirte Säuren lösen es mit violetter Farbe auf.

§ 1784. Isatimid, $C_{48} H_{17} N_5 O_8$. Man erhält diese Verbindung, indem man einen Strom trocknes Ammoniakgas über mit absolutem oder gewöhnlichem Alkohol befeuchtetes Isatin leitet. Wendet man absoluten Alkohol an, so krystallisirt zuerst Imesatin, das man leicht an der Form der Krystalle, welche quadratische oder rectanguläre Prismen sind, erkennt. Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit setzt sich das Isatimid als gelbes, glänzendes Krystallpulver ab.

Es ist unlöslich in Wasser; siedender Alkohol und Aether lösen es fast nicht auf; ammoniakhaltiger siedender Alkohol löst es ziemlich leicht.

Kali löst es mit gelber Farbe unter Entwickelung von Ammoniak; die Flüssigkeit enthält Isatin.

Bei der Bereitung des Isatimids erhält man zuweilen gelbe, nicht krystallinische Flocken, welche durch concentrirte Salzsäure nicht gefärbt, durch Kali aber leicht angegriffen werden. Laurent nennt dieses Product *Isatilim* ($C_{48} H_{16} N_4 O_{10} = 3$ Isatin $+ N H_3 - 2 H O$). Ausserdem erhält man kurze und feine Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich sind, welchen Laurent den Namen *Amisatin* ($C_{96} H_{39} N_{11} O_{13} = 6$ Isatin $+ 5 N H_3 - 6 H O$) giebt.

Die Zusammensetzung der beiden Producte scheint nicht hinreichend festgestellt zu sein.

§ 1785. Laurent bezeichnet mit dem Namen Bibromcarmindin eine sehr schöne Substanz, die sich bei der Einwirkung von

Bibromisatin und Ammoniak bildet, die aber nicht willkürlich dargestellt werden kann.

Das Verfahren, nach welchem man sie gewöhnlich erhält, ist folgendes: Man bringt in einen Kolben Bibromisatin, Alkohol, nebst etwas Ammoniak und erwärmt gelinde auf dem Sandbade, wobei das Bibromisatin sich löst. Nach einigen Minuten wird die Lösung roth, und wenn die Färbung recht intensiv geworden ist, filtrirt man dieselbe und verdünnt mit Wasser, wodurch ein rosenrother Niederschlag entsteht, den man in Aether löst. Vermischt man diese Lösung mit Alkohol und Wasser, und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich das Bibromcarmindin als tief und schön rosenrothes Pulver ab.

Derselbe Körper soll auch durch starkes Trocknen des bibromisatinsauren Ammoniaks erhalten werden können. Behandelt man den Rückstand mit Aether, so löst das Bibromcarmindin sich auf.

Dieser Körper ist leicht löslich in Aether, weit weniger löslich in Alkohol; die Lösungen sind von rosenrother Farbe. Er ist unlöslich in Kali und Ammoniak. Salzsäure zersetzt ihn und verwandelt ihn in eine gelbe, in Alkohol lösliche Substanz.

Er gab bei der Analyse:

	Laurent.
Kohlenstoff	32,10
Wasserstoff	1,65
Stickstoff	8,20.

Laurent folgert daraus die Formel $C_{64} H_{15} Br_3 N_7 O_{10}$, d. h. 4 At. Bibromisatin $+ 3 NH_3 - 6 HO$.

Anilinderivate des Isatins.

§ 1786 a. Bei der Einwirkung von Anilin, Bromanilin und Chloranilin auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin bilden sich nach Engelhardt [1]) dem Imesatin ähnliche Verbindungen. Drei dieser Verbindungen enthalten die Elemente des Isatins, Bromisatins und Chlorisatins mit Anilin, minus Wasser:

Phenyl-Imesatin

$$= C_{28} H_{10} N_2 O_2 = C_{16} H_5 N O_4 + C_{12} H_7 N - 2 HO,$$

1) Engelhardt (1855), Aus dem Bullet. de St. Petersbourg; Journ. für prakt. Chem. LXV. p. 261.

Phenyl-Bromimesatin

$$= C_{28} H_9 Br N_2 O_2 = C_{16} H_4 Br N O_4 + C_{12} H_7 N - 2 H O,$$

Phenyl-Chlorimesatin

$$= C_{28} H_9 Cl N_2 O_2 = C_{16} H_4 Cl N O_4 + C_{12} H_7 N - 2 H O.$$

Zwei andere dieser Verbindungen enthalten die Elemente des Chloranilins und Bromanilins mit Isatin, minus Wasser:

Bromophenyl-Imesatin

$$= C_{28} H_9 Br N_2 O_2 = C_{16} H_5 N O_4 + C_{12} H_6 Br N - 2 H O,$$

Chlorophenyl-Imesatin

$$= C_{28} H_9 Cl N_2 O_2 = C_{16} H_5 N O_4 + C_{12} H_6 Cl N - 2 H O.$$

Das Bromophenyl-Imesatin und das Chlorophenyl-Imesatin sind isomer dem Phenyl-Bromimesatin und Phenyl-Chlorimesatin.

§ 1786 b. Phenyl-Imesatin, $C_{28} H_{10} N_2 O_2$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 7,35 Th. Isatin in einer geringen Menge Weingeist auflöst, alsdann zu dieser Lösung 4,65 Th. Anilin hinzufügt, bis zum Kochen erwärmt und zur Abkühlung hinstellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Engelhardt erhielt bei Anwendung von 7,35 Gr. Isatin 10,5 Gr. Phenyl-Imesatin.

Das Phenyl-Imesatin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben, nadelförmigen, zu Sternen gruppirten Krystallen; unter der Lupe stellen diese Nadeln feine, durchsichtige, scharf zugespitzte Prismen dar. Sie lösen sich leicht in siedendem Weingeist, bedeutend schwerer in kaltem; die Lösung hat eine orangegelbe Farbe. In siedendem Wasser sind sie äusserst schwer löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und setzt nach dem Erkalten Flocken ab, welche aus sehr feinen goldgelben Nadeln bestehen. In Aether ist das Phenyl-Imesatin löslich.

Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es zuerst zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen Masse gesteht; darauf zersetzt sie sich unter Entwickelung eines gelben Dampfes, der die Respirationsorgane angreift, und Hinterlassung von Kohle.

Die weingeistige Lösung nimmt auf Zusatz von Salzsäure beim Kochen eine rothe Farbe an; beim Erkalten dieser Lösung setzt sich Isatin ab und in der Lösung bleibt salzsaures Anilin.

In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen mit rother Farbe. In starker Schwefelsäure löst es sich und bildet eine dunkelrothe

Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Farbe annimmt.

Beim Erwärmen mit starker Kalilauge zersetzt es sich unter Abscheidung von Anilin und Bildung von isatinsaurem Kali.

§ 1786c. Phenyl-Bromimesatin, $C_{28}H_9BrN_2O_2$. Eben so wie die vorige Verbindung mit Anwendung von 4,62 Gr. Bromisatin und 1,86 Gr. Anilin dargestellt. Aus Weingeist krystallisirt bildet es schöne orangegelbe, seidenglänzende, flache Nadeln, welche sehr leicht in siedendem Alkohol löslich sind, dagegen sich in kaltem Weingeist weniger lösen; in siedendem Wasser sind sie fast unlöslich.

Durch Behandeln der weingeistigen Lösung mit siedender Salzsäure findet Zersetzung in Bromisatin und Anilin statt. Eine gleiche Zersetzung findet durch Kalilösung statt.

Phenyl-Chlorimesatin, $C_{28}H_9ClN_2O_2$ vermittelst 3,5 Gr. Chlorisatin und 2,5 Gr. Anilin dargestellt, krystallisirt aus stark und plötzlich abgekühltem Weingeist in orangegelben, der vorigen Verbindung äusserst ähnlichen Nadeln; beim allmäligen Erkalten scheidet es sich in flachen zugeschärften rothbraunen Prismen ab. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Seine weingeistige Lösung zersetzt sich durch Salzsäure in Chlorisatin und Anilin. Mit wässriger Kalilösung erwärmt, entwickelt sich Anilin und es bildet sich eine gelbe Lösung, die sich beim Erwärmen mit Salzsäure röthet und Chlorisatin abscheidet.

§ 1786d. Bromophenyl-Imesatin[1]), $C_{28}H_9BrN_2O_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 3,15 Gr. Isatin in einer geringen Menge siedenden gewöhnlichen Weingeistes, setzt alsdann 3,685 Gr. Bromanilin in etwas Weingeist gelöst hinzu, kocht einige Zeit und lässt erkalten. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse feiner orangegelber Nadeln, welche mit schwachem Weingeist gewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden (Engelhardt erhielt aus den oben angegebenen Mengen 5,683 Gr. Bromophenyl-Imesatin).

Das Bromophenyl-Imesatin krystallisirt aus Alkohol in schönen, feinen, haarförmigen, biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe und Seidenglanz. Beim Erhitzen auf Platinblech

1) Engelhardt (1855), a. a. O. p. 266.

schmilzt es, darauf zersetzt es sich unter Hinterlassung von viel Kohle. In Wasser ist es fast unlöslich; in siedendem Alkohol ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem. In starker Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Zersetzung zu einer rothen Lösung, aus welcher sich nach dem Erkalten Isatin abscheidet, während die abgegossene Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kali einen weissen Niederschlag von Bromanilin giebt.

Die weingeistige Lösung des Bromophenyl-Imesatins zersetzt sich, mit Salzsäure gekocht, in Isatin und salzsaures Bromanilin.

Beim Erwärmen mit Kalilauge färbt sich das Bromophenyl-Imesatin anfangs roth, dann löst es sich auf, indem es Bromanilin abscheidet und eine gelbe Lösung von isatinsaurem Kali sich bildet, welche auf Zusatz von Salzsäure sich röthet und Isatin abscheidet.

Chlorophenyl-Imesatin, $C_{28} H_9 Cl N_2 O_2$, auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung (aus 2,325 Gr. Isatin und 2,012 Gr. Chloranilin dargestellt, wobei sich nach Engelhardt 3,129 Gr. Chlorophenyl-Imesatin bildeten) erhalten, krystallisirt aus Weingeist in orangegelben, haarförmigen, zu Sternen und Kugeln gruppirten Nadeln. In Wasser ist es unlöslich, in siedendem Weingeist leicht, in kaltem weniger löslich. Die weingeistige Lösung zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure in Isatin und salzsaures Chloranilin. Mit wässriger Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen, indem es Chloranilin abscheidet und eine gelbe Lösung von isatinsaurem Kali bildet.

Schwefligsaure Derivate des Isatins.

§ 1786 e. Schwefligsaures Gas für sich ist ohne Einwirkung auf das Isatin, aber bei Gegenwart von Kali oder Ammoniak erhält man eigenthümliche Verbindungen [1]), welche die Elemente des isatinsauren Ammoniaks, plus wasserfreie schweflige Säure enthalten. Chlorisatin, Bichlorisatin und Bibromisatin geben unter dem Einflusse der Alkalien und der schwefligen Säure ähnliche Salze.

§ 1787. Isatosulfite. Das *Ammoniaksalz*, $C_{16} H_6 (N H_4) N O_6, 2 S O_2$ erhält man durch Kochen von Isatin mit Ammoniakbisulfit und Concentriren der Lösung durch Abdampfen. Es bilden

1) Laurent (1842), Revue scientif. X. p. 289.

sich dadurch blassgelbe rhombische Tafeln, die sich wenig in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser lösen.

Das *Kalisalz*, $C_{16} H_6 K N O_6$, $2 S O_2 + 6$ Aq. erhält man durch Auflösen von Isatin in Kali und Sättigen der Flüssigkeit mit schwefliger Säure. Man kann auch schwefligsaures Gas in eine Auflösung von isatinsaurem Kali leiten, oder gepulvertes Isatin mit zweifach schwefligsaurem Kali bis zur vollständigen Lösung kochen.

Es ist ein hellgelbgefärbtes, in Wasser ziemlich lösliches Salz, das in glänzenden langen Blättchen krystallisirt. Es ist neutral, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich aber in kaltem. Die Lösungen sind gelb. In der Wärme wird es orangeroth, schwillt an und giebt Wasser ab. Bei stärkerem Erhitzen schwärzt es sich und entwickelt eine rothe dicke Substanz, welche fest wird, ohne zu krystallisiren.

Jod zersetzt es in der Siedehitze; es fällt Isatin und die Flüssigkeit enthält sodann Schwefelsäure. Chlor zersetzt es gleichfalls unter Bildung der letzteren Säure; es setzt sich aber Chlorisatin oder Bichlorisatin ab, je nachdem die Einwirkung des Chlors kürzere oder längere Zeit fortgesetzt worden war.

Salzsäure zu einer siedenden Lösung von Kaliisatosulfit gesetzt, entwickelt sogleich schweflige Säure unter Aufbrausen und fällt Isatin.

Die Lösung des Kaliisatosulfits fällt weder Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, noch essigsaures Kupferoxyd. In salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd bewirkt sie Niederschläge von schwefligsaurem Salz und von Isatin.

§ 1788. Chlorisatosulfite. Das *Kalisalz*, $C_{16} H_5 Cl K N O_6$, $2 S O_2$ entsteht, wenn man einen Strom schwefligsaures Gas durch eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali leitet. Beim Abdampfen der Lösung erhält man ein strohgelbes, schuppig faseriges Salz, das sich in kaltem Wasser wenig löst. Säuren zersetzen es unter Fällung von Chlorisatin und Entwickelung von schwefliger Säure.

Bichlorisatosulfite. Das *Kalisalz*, $C_{16} H_4 Cl_2 K N O_6$, $2 S O_2$ bildet kleine gelbe Nadeln, die man beim Kochen von Bichlorisatin mit zweifach schwefelsaurem Kali erhält.

§ 1789. Bibromisatosulfite. Das *Kalisalz*, $C_{16} H_4 Br_2$

KNO_6, $2\,SO_2$ entsteht, wenn man schwefligsaures Gas durch eine Auflösung von bibromisatinsaurem Kali leitet. Es ist ein gelber, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag.

Isatinsäure [1]).

Zusammensetzung: $C_{16}H_7NO_6 = C_{16}H_6NO_5, HO$.

§ 1790. Diese Säure kann nicht leicht isolirt dargestellt werden. Setzt man zu einer Lösung von isatinsaurem Kali Salzsäure, so bildet sich im ersten Augenblicke kein Niederschlag, in der Ruhe setzen sich aber Krystalle von Isatin ab. In der That unterscheidet sich die Isatinsäure von dem Isatin nur durch die Elemente des Wassers:

$$\underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Isatinsäure.}} = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + 2\,HO.$$

Isatinsaures Kali bildet sich bei der Einwirkung von Aetzkali auf Isatin.

Metallderivate der Isatinsäure. Isatinsaure Salze.

§ 1791. Die Zusammensetzung der isatinsauren Salze wird durch die allgemeine Formel

$$C_{16}H_6MNO_6 = C_{16}H_6NO_5, MO$$

ausgedrückt.

Das *Ammoniaksalz* scheint nur in Lösung existiren zu können, da es beim Trocknen Wasser abgiebt und sich in isaminsaures Salz umwandelt.

Das *Kalisalz* enthält $C_{16}H_6KNO_6$. Uebergiesst man Isatin mit concentrirter Kalilauge, so löst sich dasselbe zu einer sehr dunkelrothvioletten Flüssigkeit auf. Verdünnt man die Lösung mit Wasser und kocht, so geht die Farbe in Gelb über. Beim Abdampfen der Lösung erhält man gelblich gefärbte Krystalle von isatinsaurem Kali.

Die Lösung dieses Salzes giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag, der sich bei verdünnten Lösungen nicht bildet. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, dessen Farbe nach und nach in Roth übergeht.

---

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 371; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 430.

Das *Barytsalz*, $C_{16}H_6BaNO_6$ erscheint in wenig löslichen Blättchen, wenn man Isatin mit Barytwasser kocht.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_6AgNO_5$ ist in Wasser löslich und krystallisirt in schönen gelben Prismen. Zu seiner Darstellung mischt man siedende und ziemlich concentrirte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und isatinsaurem Kali.

Gechlorte und gebromte Derivate der Isatinsäure.

§ 1792. Chlorisatinsäure[1]), $C_{16}H_6ClNO_6$. Diese Säure kann nicht isolirt dargestellt werden, denn wenn man zu einer Lösung von chlorisatinsaurem Kali Salzsäure setzt, so fällt Chlorisatin nieder.

Die chlorisatinsauren Salze werden durch doppelte Zersetzung vermittelst des Kalisalzes dargestellt.

Das *Kalisalz* enthält $C_{16}H_5KClNO_6$. Die durch Auflösen von Chlorisatin in Kalilauge erhaltene blutrothe Flüssigkeit nimmt beim Erwärmen augenblicklich eine gelbe Farbe an und aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von chlorsatinsaurem Kali aus, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Dieses Salz bildet stark glänzende hellgelbe Schuppen oder platte vierseitige Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, welchem es eine gelbe Farbe ertheilt. Es besitzt einen bittern Geschmack. Beim Erwärmen zersetzt es sich plötzlich.

Das *Barytsalz* enthält $C_{16}H_5BaClNO_6 + Aq.$ und 3 Aq. Mischt man in der Wärme eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit einer Lösung von Chlorbaryum, so scheiden sich beim Erkalten bald zarte, zu Büscheln vereinigte Nadeln von blassgelber Farbe, bald tief goldgelbe, glänzende Blätter aus. Die Nadeln enthalten 1 At., die Blättchen 3 At. Krystallwasser, die erst bei 150—160° vollständig entweichen.

Das *Kalksalz* gleicht dem Barytsalz.

Das *Magnesiasalz* und das *Thonerdesalz* scheinen leicht löslich zu sein; wenigstens fällt chlorisatinsaures Kali weder schwefelsaure Magnesia, noch Alaun.

---

1) Ebelmen, a. a. O.; Laurent, a. a. O.

Das *Zinksalz* ist ein gelber Niederschlag.

Das *Kadmiumsalz* ist gleichfalls ein gelber Niederschlag.

Das *Nickelsalz* fällt nach einiger Zeit als gelbes, krystallinisches Pulver.

Das *Kupfersalz* erscheint als ein gelbbrauner Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrates. Nach einiger Zeit nimmt es eine blutrothe Farbe an und verwandelt sich in ein schweres körniges Pulver.

Das *Eisensalz* (Eisenoxydsalz) ist ein braunrother Niederschlag, den man mittelst einer Eisenalaunlösung darstellt. Schwefelsaures Eisenoxydul wird durch chlorisatinsaures Kali nicht gefällt.

Das *Wismuthsalz* ist ein dunkelorangegelber Niederschlag.

Das *Bleisalz* enthält $C_{16} H_5 Pb Cl N O_6 + 2 Aq$. Setzt man zu einer Lösung von chlorisatinsaurem Kali essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, so bildet sich ein glänzender, gelber, gallertartiger Niederschlag, der nach einigen Minuten und besonders beim Schütteln der Flüssigkeit flockig wird und eine prachtvolle Scharlachfarbe, ähnlich der des Quecksilberjodids annimmt. Beobachtet man dieses Phänomen unter dem Mikroskop, so sieht man, dass der gelbe Niederschlag pulvrig und ohne Spur von Krystallisation ist und dass die rothen Flocken dendritische Vegetationen sind. Letztere enthalten 2 At. Krystallwasser, die bei 160° entweichen.

Das *Silbersalz*, $C_{16} H_5 Ag Cl N O_6$ ist ein hellgelber Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln und baumartigen Verästelungen von gelber Farbe krystallisirt.

Die *Quecksilbersalze* (Oxyd- und Oxydulsalz) sind gelbe Niederschläge.

§ 1793. Bichlorisatinsäure[1]), $C_{16} H_5 Cl_2 N O_6$. Setzt man zu einer wässrigen und concentrirten Lösung von bichlorisatinsaurem Kali eine Mineralsäure, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Bichlorisatinsäure. Sie besitzt etwas mehr Beständigkeit als die Chlorisatinsäure, doch kann man sie nur schwierig rein darstellen, da sie beim Trocknen im Vacuum, selbst bei niederer Temperatur, sich leicht in Chlorisatin und Wasser verwandelt.

Die Bichlorisatinsäure löst sich in Wasser unter hellgelber Fär-

---

1) Erdmann (1839), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

bung auf; erhitzt man die Lösung bis auf 60°, so trübt sie sich und setzt Bichlorisatin ab.

Das *Kalisalz* enthält $C_{16} H_4 K Cl_2 N O_6 + 2 Aq$. Bichlorisatin löst sich in Kalilauge in der Kälte mit dunkelrother Farbe auf. Beim Erhitzen des Gemenges verschwindet die Färbung und man erhält beim Erkalten eine aus gelben, glänzenden Blättchen bestehende Masse, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die Krystalle enthalten 6,4 Proc. = 2 At. Krystallwasser, die erst bei 130° vollständig entweichen.

Das aus absolutem Alkohol krystallisirte Salz scheint nur 1 At. Krystallwasser zu enthalten. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit einer Art Verpuffung.

Das *Barytsalz*, $C_{16} H_4 Ba Cl_2 N O_6 + 2 Aq$. bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, welche 5,5 Proc. = 1 At. Krystallwasser enthalten.

Das *Kupfersalz* enthält $C_{16} H_4 Cu Cl_2 N O_6$. Fällt man bichlorisatinsaures Kali mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd, so erhält man zuerst einen reichlichen rothbraunen Niederschlag, der in wenig Augenblicken flockig und blass grünlichgelb und endlich schwer, körnig und carmoisinroth wird. Das trockne Pulver nimmt beim Drücken mit einem harten Körper Goldglanz an.

Das *Bleisalz* ist ein gelber Niederschlag, der aber seine Farbe unverändert beibehält und hierdurch von dem chlorisatinsauren Salz unterschieden werden kann.

Das *Silbersalz*, $C_{16} H_4 Ag Cl_2 N O_6$, durch doppelte Zersetzung von bichlorisatinsaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd erhalten, bildet einen blassgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser leicht löst. Beim Erkalten krystallisirt es in kleinen, büschelförmig vereinigten durchsichtigen Nadeln von gelblicher Farbe. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt es zu einer braunen Masse, aus welcher Bichlorisatin sublimirt.

§ 1794. Bromisatinsäure[1]), $C_{16} H_6 Br_4 N O_6$. Sie bildet sich bei der Einwirkung der Alkalien auf Bromisatin. Ihre Salze sind noch nicht untersucht worden.

Das *Kalisalz* bildet sich schon in der Kälte, wenn man ein Gemenge von Bromisatin und wässrigem Kali ruhig stehen lässt.

---

1) Erdmann (1839), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

§ 1795. Bibromisatinsäure[1]), $C_{16}H_5Br_2NO_6$. Zersetzt man eine concentrirte Lösung von bibromisatinsaurem Kali mit Salzsäure, so schlägt sich die Säure als gelbes, in Wasser lösliches Pulver über. Aber schon beim Trocknen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich in Bromisatin.

Das *Kalisalz* enthält $C_{16}H_4KBr_2NO_6 + 2$ Aq. Das Bibromisatin löst sich in Kali mit dunkelrother Färbung auf; nach einiger Zeit entfärbt sich das Gemenge und setzt Krystalle von bibromisatinsaurem Kali ab, welche 5,0 Proc. = 2 At. Wasser enthalten, welche bei 155° entweichen. Dieses Salz bildet strohgelbe glänzende Nadeln, die sich weniger leicht in Wasser und Alkohol lösen als das bichlorisatinsaure Kali. Die Reactionen sind denen des bichlorisatinsauren Kalis vollkommen gleich.

Isatyd.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{12}N_2O_8 = 2\,C_{16}H_5NO_4, H_2$.

§ 1796. Das Isatyd[2]) ist ein Product der Einwirkung reducirender Agentien wie des Wasserstoffs im Augenblick des Freiwerdens, Schwefelwasserstoffs und Schwefelammoniums auf das Isatin:

---

1) Erdmann (1839), a. a. O.; Laurent, a. a. O.

2) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 392; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 436; (1849) Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 196; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 159; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 282; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 463. — Erdmann (Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 15) bezeichnet mit dem Namen *Isatyd* eine Substanz, die er durch Auflösen von Isatin in Schwefelammonium in der Wärme erhielt. Beim Erkalten bildete sich ein weisses, sehr wenig krystallinisches, zuweilen gelbliches oder röthliches Pulver. Dasselbe enthielt:

	Analyse.		*Isatyd von Laurent.*
Kohlenstoff	68,34	68,42	64,80
Wasserstoff	4,34	4,34	4,05.

Vorstehende Analysen stimmen mit der Formel $C_{16}H_6NO_3 = C_{32}H_{12}N_2O_6$ überein.

Das Isatyd Erdmann's ist in Wasser kaum löslich. In Ammoniak löst es sich mit rother Farbe, die nach und nach gelb wird. Kali löst es mit dunkelrother Farbe; diese Färbung verschwindet in der Wärme. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit ein krystallisirtes Salz ab. Salzsäure fällt daraus gelbe Flocken.

$$\underbrace{2\,C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + 2\,HS = \underbrace{2\,C_{16}H_5NO_4,\,H_2}_{\text{Isatyd.}} + S_2.$$

Zwischen dem Isatin und dem Isatyd findet dieselbe Beziehung statt, wie zwischen dem Indigblau und dem Indigweiss.

Man erhält das Isatyd durch Auflösen von Isatin in warmem Alkohol und Zusetzen von etwas Schwefelammonium. Nach einigen Minuten sieht man weisse mikroskopische Flittern erscheinen, deren Menge während einiger Tage zunimmt. Nach etwa acht Tagen wird der grauweisse Absatz auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen. Er besteht aus blättrig prismatischen Krystallen von Isatid und octaëdrischen Schwefelkrystallen.

Dieses Verfahren ist nicht vortheilhaft, da der Schwefel nur mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann. Es ist demnach nach Laurent vorzüglicher, folgende Methode anzuwenden: Man giebt in einen Ballon gepulvertes Isatin, eine ziemlich grosse Menge Wasser und etwas Schwefelsäure, bringt darauf ein Stück reines Zink hinein und erhitzt. In dem Masse, als das Isatin sich löst, nimmt es den freiwerdenden Wasserstoff auf und geht dadurch in Isatyd über, welches als krystallinisches Pulver niederfällt. Nach beendigter Operation wäscht man das Isatyd zu wiederholten Malen und lässt dasselbe mit Alkohol sieden, um die letzten Spuren von Isatin zu entfernen, welche das Isatyd gelb färben.

Das Isatyd ist weiss, mit einem Stich ins Graue, geruch- und geschmacklos und scheint in Wasser unlöslich zu sein. Alkohol und Aether lösen es in der Siedehitze nur in sehr kleiner Menge und scheiden es beim Erkalten in mikroskopischen Blättchen — schiefe Prismen mit rechtwinkliger Basis — ab.

Erhitzt man es einige Grade über seinen Erweichungspunkt, so wird es braunviolett (Gemenge von Indin und Isatin?). Bei weiterem Erhitzen, bis es zur Hälfte geschmolzen ist, zersetzt es sich und man erhält einen in Alkohol löslichen Körper, welcher beim Verdunsten braunrothe Krystalle giebt.

Siedende Salpetersäure zersetzt es, wobei sich zuerst ein violettes Pulver bildet, das sich bei längerem Sieden auflöst. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so fällt eine gelbe, flockige Substanz nieder.

Kali zersetzt es ebenfalls unter Bildung von isatinsaurem Kali

und Indin-Kali, welches sich später zu Hydrindin-Kali und anderen wenig bekannten Producten umsetzt:

$$\underbrace{2\,C_{32}H_{12}N_2O_8}_{\text{Isatyd.}} + 3\,(KO,\,HO) = \underbrace{2\,C_{16}H_6KNO_6}_{\text{Isatinsaures Kali.}} + \underbrace{C_{32}H_9KN_2O_4}_{\text{Indin-Kali.}} + 6\,HO.$$

Gechlorte und gebromte Derivate des Isatyds.

§ 1797. Diese Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf die gechlorten Derivate des Isatins.

Chlorisatyd[1]), $C_{32}H_{10}Cl_2N_2O_8$. Man erhält es durch Behandeln von Chlorisatin mit Schwefelammonium. Es ist ein weisser pulvriger Niederschlag, der sich nicht in kaltem Wasser, wenig in warmem löst. Siedender Alkohol löst es und scheidet es beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Rinden ab.

Beim Erhitzen bis auf 180—200° giebt das Chlorisatyd Wasser ab und spaltet sich in Chlorisatin und Chlorindin nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_{32}H_{10}Cl_2N_2O_8}_{\text{Chlorisatyd.}} = \underbrace{C_{32}H_8Cl_2N_2O_4}_{\text{Chlorindin.}} + \underbrace{2\,C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin.}} + 4\,HO.$$

In der Wärme löst sich das Chlorisatyd in Kalilauge mit gelblicher Farbe auf und giebt beim Erkalten Krystalle von chlorisatinsaurem Kali; aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein starker hellgelber Niederschlag ab, der beim Kochen mit Wasser sich unter Hinterlassung eines bräunlich violetten Pulvers löst. Aus der Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine eigenthümliche Säure in Gestalt eines citronengelben Pulvers ab[2]).

Mit Ammoniak färbt sich das Chlorisatyd roth; in der Wärme

---

1) Erdmann (1839), a. a. O.

2) Diese Säure, von Erdmann *β Chlorisatinsäure* oder *Chlorisatydinsäure* genannt, scheint das Product einer secundären Umwandelung des Chlorindins zu sein.

Das *Kalisalz* hat wenig Neigung zu krystallisiren; seine Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlorbaryum gelbe Niederschläge, die sich beim Stehen nicht verändern. Beim Erhitzen mit den Flüssigkeiten, aus denen sie entstanden sind, lösen sich diese Niederschläge wieder auf und scheiden sich beim Erkalten als Pulver ab.

löst es sich darin zum Theil zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt.

Schwefelkalium löst in der Wärme viel Chlorisatin auf; beim Erkalten setzt sich anscheinend unverändertes Chlorisatyd ab.

Bichlorisatyd, $C_{32} H_8 Cl_4 N_2 O_8$. Man erhält es vermittelst Bichlorisatin und Schwefelammonium. Es ähnelt dem Chlorisatyd.

Beim Erwärmen spaltet es sich in Bichlorisatin und Bichlorindin. Aehnlich verhält es sich beim Kochen mit Kali; man erhält ferner, wahrscheinlich als Product einer secundären Metamorphose des Bichlorindins, ein eigenthümliches Kalisalz [1]), welches sich beim Erkalten der Kaliflüssigkeit in gelben glänzenden Blättchen absetzt.

Bibromisatyd [2]), $C_{32} H_8 Br_4 N_2 O_8$. Die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers stimmen vollkommen mit denen des Chlorisatyds und Bichlorisatyds überein. Bei höherer Temperatur wird es braun und spaltet sich in Bibromisatin und Bibromindin.

---

1) Erdmann giebt der Säure dieses Salzes den Namen *β Bichlorisatinsäure* oder *Bichlorisatydsäure*. Das Kalisalz gleicht dem bichlorisatinsauren Kali, die Reactionen sind aber nicht die nämlichen. Seine Lösung giebt mit Salzsäure einen gelblichweissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser unter strohgelber Färbung löst und sich daraus beim Erkalten absetzt.

Diese Chlorisatydsäure gab bei der Analyse Zahlen, welche sich der Formel $C_{16} H_5 Cl_2 O_4$ nähern.

	Erdmann.		*Theorie.*
Kohlenstoff	43,8	44,8	44,0
Wasserstoff	2,3	2,3	2,2.

Das *Kalisalz* dieser Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit *essigsaurem Bleioxyd* einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser auflöst und daraus beim Erkalten absetzt; mit *Chlorbaryum* entstehen nach einiger Zeit gelbe Flocken, die sich in der siedenden Flüssigkeit lösen und beim Erkalten krystallisiren; mit *schwefelsaurem Kupferoxyd* entsteht ein gelblichbrauner, flockiger Niederschlag, der in der siedenden Flüssigkeit löslich ist, mit *salpetersaurem Silberoxyd* hellgelbe Flocken, die beim Sieden braun werden.

Es ist möglich, dass die Bichlorisatydsäure in gewisser Beziehung zu dem Flavindin § 1808 steht und ein Substitutionsderivat desselben ist.

2) Erdmann, a. a. O.

Geschwefelte Derivate des Isatyds.

§ 1798. Diese Derivate entstehen bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Isatyd, wobei ein Theil des Sauerstoffs dieser Verbindung durch Schwefel ersetzt wird.

Sulfisatyd[1]), Sulfasatyd, $C_{32}H_{12}N_2O_6S_2$. Man erhält diesen Körper, indem man tropfenweise Kalilauge zu einer weingeistigen Lösung von Bisulfisatyd setzt. Die gelbliche Flüssigkeit wird sogleich roth und scheidet nach einigen Augenblicken einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Sulfisatyd aus: man wäscht das Product mit siedendem Alkohol und trocknet es; es hat einen Stich ins Rosenroth, der von etwas Indin herrührt, dessen Bildung nur schwierig vermieden werden kann.

Die Bildung des Sulfisatyds lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_4S_4}_{\text{Bisulfisatyd.}} + KO, HO = \underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_6S_2}_{\text{Sulfisatyd.}} + KS, HS.$$

Im reinen Zustande ist das Sulfisatyd weiss krystallinisch, geruch- und geschmacklos und in Wasser unlöslich.

Beim Erwärmen schmilzt es, wird roth und zersetzt sich unter Aufblähen, dabei entwickelt es Schwefelwasserstoff, ein rosenrothes Oel und eine in Nadeln krystallisirende Substanz. Es bleibt ein kohliger Rückstand.

Siedender Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf.

Siedende Salpetersäure verwandelt es in ein violettes Pulver. Schwefelsäure löst es unter rothbrauner Färbung auf.

Bisulfisatyd[2]), Sulfesatyd, zweifach geschwefeltes Isatyd, $C_{32}H_{12}N_2O_4S_4$. Laurent erhielt diese Verbindung, als er durch eine siedende concentrirte Lösung von Isatin einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitete, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden war. Die Reaction hat augenscheinlich zwei Phasen:

$$\underbrace{2\,C_{16}H_5NO_2}_{\text{Isatin.}} + 2\,HS = \underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_8}_{\text{Isatyd.}} + S_2.$$

---

1) Laurent, a. a. O.; Erdmann, a. a. O.

2) Laurent (1841), a. a. O.

$$\underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_8}_{\text{Isatyd.}} + 4\,HS = \underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_4S_4}_{\text{Bisulfisatyd.}} + 4\,HO.$$

Man lässt die Flüssigkeit einige Zeit lang stehen, damit der Schwefel sich absetze, fällt sie zum Theil mit Wasser, filtrirt und fällt endlich das Filtrat mit der erforderlichen Quantität Wasser.

Das Bisulfisatyd scheidet sich als gelblichgraue, pulverförmige, geruch- und geschmacklose, in siedendem Wasser unlösliche Substanz ab, in welcher Flüssigkeit sie erweicht. Alkohol und Aether lösen sie leicht in der Wärme, scheiden sie aber nicht krystallinisch ab.

Beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt es unter starkem Aufblähen, entwickelt Schwefelwasserstoff, ein braunes Oel und eine in Nadeln krystallisirende Substanz, während ein kohliger Rückstand bleibt.

Brom greift es lebhaft an. Concentrirte und siedende Salpetersäure zersetzt es gleichfalls.

Die Einwirkung des Kali auf das Bisulfisatyd ist eine sehr verschiedene und schwer zu regulirende; bald wird hierbei sämmtlicher Schwefel ausgeschieden, bald nur ein Theil, und im letzteren Falle durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt.

§ 1799. Bringt man Bisulfisatyd mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak zusammen, so erhält man immer ein in Wasser lösliches Salz und eine oder mehrere andere unlösliche Substanzen. Laurent[1]) konnte nicht nach Belieben diese Körper darstellen.

Laurent nennt das im Wasser lösliche Salz *sulfisatanigsaures Ammoniak*. Um es darzustellen, löst man Bisulfisatyd in etwas Alkohol und setzt zweifach schwefligsaures Ammoniak hinzu. Beim Sieden löst sich alles Bisulfisatyd auf und es bildet sich ein grauweisser Absatz. Die Lösung wird filtrirt und fast bis zur Trockne verdampft; der Rückstand wird wieder in Wasser gelöst und von Neuem filtrirt. Bei vorsichtigem Abdampfen erhält man dann gewöhnlich Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak. Geht das Krystallisiren nur schwierig vor sich, so dampft man nochmals bis zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Das Salz krystallisirt daraus in kleinen Prismen, die man

---

1) Laurent, Revue scientif. X. p. 295.

im Wasser auflöst und daraus durch freiwilliges Krystallisiren gewinnt.

Das sulfisatanigsaure Ammoniak bildet grosse, rectanguläre Tafeln, deren eine Seite durch zwei, unter einem Winkel von 93° gegen einander geneigte Flächen ersetzt ist.

Die Analyse dieses Salzes scheint auf die Formel

$$C_{16} H_{10} (N H_4) N O_4 , S_2 O_4 + 2 Aq.$$

zu führen; sie gab in der That:

	Laurent.	*Theorie.*
Kohlenstoff	38,9	38,7
Wasserstoff	4,0	4,1
Stickstoff des Ammoniums	5,4	5,4
Schwefel	14,2	13,0
Krystallwasser	7,4	7,3.

Es ist schwierig, sich die Bildungsweise dieses Körpers zu erklären.

Das sulfisatanigsaure Ammoniak ist schwach gelb gefärbt, leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht löslich in Alkohol. Salzsäure zu der Lösung gegossen entwickelt keine schweflige Säure und bewirkt keinen Niederschlag. Ein Strom von Chlorgas bildet, durch die Lösung geleitet, weder in der Wärme noch in der Kälte Schwefelsäure. Die Lösung bildet weder mit Barytsalzen, noch mit Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Blei- und Silbersalzen einen Niederschlag.

Fällt man die weingeistige Lösung des Salzes mit Platinchlorid und entfernt das überschüssige Platin durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Abdampfen blättchenähnliche Nadeln von sulfisataniger Säure.

§ 1800. Beim Sieden von Bisulfisatyd mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak erhält man gewöhnlich einen röthlichweissen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Indin und einer weissen Substanz zu sein scheint. Zuweilen bildet sich auch ein homogenes weisses Pulver, welchem Laurent den Namen *Isatan* gab. Diese Substanz ist äusserst wenig löslich in Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab.

Die Zusammensetzung des Isatans scheint durch die Formel

$$C_{32} H_{12} N_2 O_6$$

ausgedrückt werden zu können. Diese Formel enthält die Elemente des Isatyds, minus 2 At. Sauerstoff:

	Laurent.	*Theorie.*
Kohlenstoff	68,72	68,57
Wasserstoff	4,36	4,28
Stickstoff	10,50	10,00
Sauerstoff	16,42	17,15
	100,00	100,00.

Bis zum Schmelzen erhitzt, wird das Isatan rothbraun; beim Behandeln mit siedendem Wasser löst dasselbe das Isatin auf und hinterlässt violettes Indin. Es ist bemerkenswerth, dass das Isatan die Elemente des Indins enthält plus 2 At. Wasser:

$$\underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_6}_{\text{Isatan.}} = \underbrace{C_{32}H_{10}N_2O_4}_{\text{Indin.}} + 2\,HO.$$

Weingeistige Kalilösung zersetzt das Isatan gleichfalls; die Lösung ist gelb; auf Zusatz von Wasser wird kein Hydrindin gefällt. Setzt man Salzsäure hinzu, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der aus einem Gemenge von Isatin und Harzsubstanz besteht.

Siedende Salpetersäure zersetzt das Isatan; es bildet sich ein rothviolettes Pulver, welches dem Nitrindin ähnelt.

Indin.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_{32}H_{10}N_2O_4$.

§ 1801. Dieser mit dem Indigblau wahrscheinlich polymere Körper[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Kali auf Isatid so wie auf geschwefelte Derivate dieser Körper. Er scheint sich ferner neben Isatin durch Einwirkung der Wärme auf Isatyd nach folgender Gleichung zu bilden:

$$2\,\underbrace{C_{32}H_{12}N_2O_8}_{\text{Isatyd.}} = \underbrace{C_{32}H_{10}N_2O_4}_{\text{Indin.}} + 2\,\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + 4\,HO.$$

Behandelt man Sulfisatyd mit Kali, so können sich ausser dem Indin verschiedene Verbindungen bilden, die nicht immer nach Belieben hervorgebracht werden können. Ein anderer Umstand

1) Laurent (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 471; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 445; Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 196; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 159; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 462.

erschwert ausserdem das Studium dieser Verbindungen; letztere sind nämlich in Alkohol und Aether unlöslich oder nur sehr wenig löslich und können deshalb nicht gereinigt werden.

Um das Indin rein zu erhalten, wendet man folgendes Verfahren an: Man übergiesst festes Sulfesatyd in einem Mörser mit concentrirter Kalilauge, so dass ein Brei entsteht, welchen man einige Zeit reibt, fügt allmälig noch einige Tropfen Kali hinzu, und wenn die Färbung anfängt rosenroth zu werden, giesst man nach Verlauf von 5—6 Minuten unter beständigem Reiben Alkohol hinzu. Man fährt mit dem Reiben und dem Zusatze des Alkohols fort, bis die Flüssigkeit eine prachtvolle, dunkelrosenrothe Farbe angenommen hat. Dann verdünnt man mit Alkohol, filtrirt, wäscht mit Alkohol und zuletzt mit Wasser aus. Man löst das Product in starker Kalilauge. Es bilden sich dadurch kleine schwarze Nadeln von Indin-Kali, die man mit absolutem Alkohol wäscht und durch einige Tropfen verdünnte Salzsäure zersetzt. Die Krystalle verwandeln sich nach und nach durch fortgesetztes Waschen in reines, pulverförmiges Indin.

Das reine Indin ist ein schön dunkelrothes Pulver und unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether löst sich in der Siedehitze nur ein sehr kleiner Theil auf. In der Wärme wird es unter Aufblähen und Entwickelung einer krystallinischen Substanz und Hinterlassung von Kohle zersetzt.

Die zu verschiedenen Zeiten angestellten Analysen des Indins zeigen nicht die erforderliche Uebereinstimmung; die Differenzen haben ihren Grund in der Gegenwart einer kleinen Menge von Hydrindin, in welches das Indin bei Gegenwart von Kali übergeht.

Die von Laurent erhaltenen Resultate sind folgende:

	Analyse von 1840.			*Analyse von* 1849.		*Theorie.*
Kohlenstoff	72,00	71,55	71,20	72,09	71,8	73,3
Wasserstoff	4,50	4,65	4,70	3,88	4,2	3,8
Stickstoff	11,00	,,	,,	,,	,,	10,6.

Schwefelsäure löst das Indin unter Rothfärbung auf; Wasser fällt aus der Flüssigkeit unverändertes Indin.

Salpetersäure bildet bei ihrer Einwirkung auf Indin einen rothen pulverförmigen Körper, das Nitrindin.

Brom bildet mit dem Indin ein gebromtes Derivat.

Metallderivate des Indins.

§ 1802. Eben so wie das Isatin kann auch das Indin mit dem Kali eine Verbindung eingehen.

Indin-Kali scheint $C_{32}H_9KN_2O_4$ zu enthalten. Um dieses Salz darzustellen, bringt man mit einer geringen Menge Alkohol befeuchtetes Indin in eine Schale, und giesst eine warme und concentrirte, weingeistige Kalilösung darüber. Das Indin verbindet sich unmittelbar mit dem Kali und giebt eine schwarze Lösung. Man entfernt die Schale vom Feuer und nach Verlauf einiger Augenblicke füllt sich die Lösung mit kleinen schwarzen Krystallen an. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, die Krystalle werden schnell mit absolutem Alkohol gewaschen, auf Fliesspapier und mit demselben auf einen gelind erwärmten Ziegelstein gebracht, und darauf unter den Recipienten einer Luftpumpe gestellt.

Sogleich nach beendigtem Trocknen müssen die Krystalle analysirt werden, denn sie ziehen schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandeln sich in rosenrothes Indin und in Kali. Bei beiden Bestimmungen erhielt Laurent 11,5 und 12 Proc. Kalium; Theorie 13 Proc.

Gechlorte und gebromte Derivate des Indins.

§ 1803. Diese Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Wärme auf die gechlorten und gebromten Derivate des Isatyds.

Chlorindin[1]), $C_{32}H_8Cl_2N_2O_4$. Erhitzt man Chlorisatin bis über 200°, so nimmt es unter Abgabe von Wasser eine violettbraune Farbe an. Der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorisatin und Chlorindin, das man mit Hülfe von siedendem Alkohol, der nur das Chlorisatin auflöst, trennen kann:

$$\underbrace{2\,C_{32}H_{10}Cl_2N_2O_8}_{\text{Chlorisatyd.}} = \underbrace{C_{32}H_8Cl_2N_2O_4}_{\text{Chlorindin.}} + \underbrace{2\,C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin.}} + 4\,HO.$$

Das Chlorindin bildet sich auch bei der Einwirkung von Kali auf Chlorisatyd.

Das Chlorindin erscheint als ein schmutzig violettes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

---

1) Erdmann (1839), a. a. O.

Bei der Analyse gab es[1]:

	Erdmann.		Theorie.
	a.	b.	
Kohlenstoff	56,6	57,4	58,0
Wasserstoff	2,9	2,7	2,5

Bichlorindin[2], $C_{32}H_6Cl_4N_2O_4$. Das Bichlorisatyd verhält sich gegen Kali in der Wärme genau so wie das Chlorisatyd; es zersetzt sich aber bei niederer Temperatur.

§ 1804. Bibromindin[3], $C_{32}H_6Br_4N_2O_4$. Man erhält es nach Erdmann neben Bibromisatin bei der Einwirkung der Wärme auf Bibromisatyd; das Bibromisatin wird durch Alkohol entfernt. Das Bibromindin erscheint als dunkelrothes, in Alkohol wenig lösliches Pulver.

Laurent scheint das Bibromindin gleichfalls durch Behandeln des Bisulfisatyds mit Brom erhalten zu haben. Beide Körper wirken energisch unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure auf einander ein, es bildet sich eine braune Masse, die aus einer krystallisirbaren Substanz, etwas Harz und einem dunkelvioletten Pulver besteht. Aether löst die beiden ersteren Substanzen auf und hinterlässt das violette Pulver, welches Bibromindin zu sein scheint. Zwischen zwei Platindeckeln erhitzt, hinterlässt es, ohne die Form zu ändern, eine voluminöse Kohle, die mit kupferglänzenden Blättchen bedeckt ist. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben im durchfallenden Lichte blau gefärbt.

Concentrirte Kalilauge färbt das Bibromindin schwarz; mit Alkohol und etwas Kali erwärmt, erhält man eine schwarzrothe Lösung, aus welcher Wasser und Salzsäure violette Flocken abscheiden.

Nitroderivate des Indins.

§ 1805. Nitrindin[4], $C_{32}H_8(NO_4)_2N_2O_4$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Indin mit Salpetersäure sieden lässt. Rothe Dämpfe entwickeln sich und das Indin wird in ein violettes

1) *a* rührt her von der Einwirkung der Wärme, *b* von der Einwirkung des Kali auf Chlorisatin.

2) Erdmann, a. a. O.

3) Erdmann, a. a. O.; Laurent, a. a. O.

4) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 198; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 452; Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 198; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 161; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 462.

Pulver verwandelt, welches das Nitrindin ist. Setzt man die Einwirkung zu lange fort, so löst sich Alles auf und Wasser würde aus der gelben Lösung nur wenig einer gelben Substanz fällen. Um das Nitrindin zu reinigen, muss man zuerst mit Wasser, dann mit siedendem Alkohol und Aether waschen, welche eine kleine Menge dieser gelben Substanz entfernen.

Man kann auch das Nitrindin darstellen, indem man Hydrindin mit Salpetersäure sieden lässt. Die nämliche Verbindung erhält man vielleicht mit Isatyd und Sulfisatyd, welche mit Salpetersäure violette Pulver geben.

Das Nitrindin ist pulvrig, ziemlich glänzend und violettroth. In verschlossenen Gefässen erhitzt, zersetzt es sich ziemlich rasch und hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche ohne Luftzutritt verglüht. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf.

Siedende Salpetersäure zersetzt es allmälig.

Ammoniak ist ohne Wirkung. Kali löst es mit tiefblauer Farbe; Salzsäure scheint aus der Lösung unverändertes Nitrindin zu fällen; bisweilen erhält man nur einen gelblichen Niederschlag; dies ist stets der Fall, wenn man die Kalilösung hat sieden lassen.

Hydrindin.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $C_{64} H_{22} N_4 O_8 + 2 Aq$.

§ 1806. Dieser Körper[1]) scheint die Elemente des Indins plus Wasserstoff zu enthalten und zu dem Indin in demselben Verhältnisse zu stehen wie das Indigweiss zu Indigblau:

$$2 \underbrace{C_{32} H_{10} N_2 O_4}_{\text{Indin.}} + H_2 = \underbrace{C_{64} H_{22} N_4 O_8}_{\text{Hydrindin.}}.$$

Es bildet sich bei der Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf Indin; es entsteht ferner, wenn man Isatyd oder Sulfisatyd mit derselben Lösung behandelt.

Gewöhnlich erhält man anfangs eine schwärzliche Flüssigkeit, welche Indin-Kali enthält; diese Färbung verschwindet aber bald und

1) Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 475; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 449; Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 199; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 162; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 462.

die Lösung wird hellgelb. Zum Erkalten hingestellt, setzen sich gelbe, sehr glänzende Krystalle von der Grösse eines Stecknadelkopfes ab, welche aus Hydrin-Kali bestehen.

Wenn man diese Krystalle mit Wasser behandelt, so zersetzen sie sich nach und nach, das Wasser löst das Kali auf und lässt das Hydrindin in Gestalt eines weissen Pulvers absetzen. Löst man die Krystalle in siedendem Alkohol, zu welchem man etwas Kali gesetzt hat und giesst langsam Wasser in diese Lösung, so gesteht die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem krystallinischen, aus feinen seidenartigen Nadeln bestehenden Brei. Auf Zusatz von Wasser verschwinden die Nadeln und verwandeln sich in ein weisses Pulver von Hydrindin.

Das Hydrindin ist weiss oder blassgelb, unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol; aus letzterer Flüssigkeit scheidet es sich beim Erkalten in kleinen rhombischen oder hexagonalen Prismen ab.

Es scheint $C_{64} H_{22} N_4 O_8 + 2$ Aq. zu enthalten; bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Laurent [1].			*Theorie.*
Kohlenstoff	70,0	70,2	69,2	70,6
Wasserstoff	4,8	4,9	4,9	4,4
Stickstoff	10,7	,,	,,	10,3

Bis über 300° erhitzt, so dass ein beginnendes Schmelzen stattfindet, wird das Hydrindin nach und nach braunviolett; behandelt man den Rückstand mit Kali und etwas Alkohol, so erhält man schwarze Krystalle von Indin-Kali, die durch Wasser in Indin verwandelt werden.

---

1) Laurent nimmt an, dass das Hydrindin die Elemente des Indins plus Wasser = $C_{64} H_{22} N_4 O_{10}$ enthalte. Aber diese Formel verlangt nur 4,0 Proc. Wasserstoff, eine Menge, die weit niedriger als die gefundene ist (vergl. Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 163).

Die Bildungsweise des Hydrindins aus Indin und Kali würde der Formel Laurent's günstig sein, wenn das Hydrindin das einzige Product der Reaction wäre; es bilden sich aber ausserdem noch andere Producte, so z. B. das Flavindin (§ 1808).

Wenn das Hydrindin die Elemente des Indins plus Wasserstoff enthielte, so müsste sich jedenfalls unter den Producten der Reaction des Kalis auf Indin eine Substanz finden, welche dieselben Elemente plus Sauerstoff enthielte, vielleicht Isatinsäure.

Das Hydrindin und das Indin bedürfen daher einer neuen Untersuchung.

Schwefelsäure löst das Hydrindin auf, ohne es zu färben; Wasser fällt es daraus unverändert. Siedende Salpetersäure zersetzt es und verwandelt es in ein violettes Pulver mit den Eigenschaften des Hydrindins.

§ 1807. Das Hydrindin-Kali scheint $C_{64} H_{21} K N_4 O_8 +$ 6 Aq. zu enthalten nach folgenden Bestimmungen:

	Laurent.		*Theorie.*
Kohlenstoff	60,0	60,0	62,1
Wasserstoff	4,3	4,3	4,3
Kalium	5,6	,,	6,3
Krystallwasser	9,0	,,	8,7.

Das Hydrindin-Kali wird durch Auflösen von Hydrindin in Kali in der Wärme dargestellt; aus der Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten das Salz in gelben, glänzenden Nadeln ab, die sich beim Waschen mit Wasser zersetzen und Hydrindin hinterlassen.

§ 1808. Flavindin. Jedesmal, wenn man Hydrindin entweder mit Sulfisatyd, oder mit Indin und Kali darstellt, giebt die alkalische Lösung, aus der sich das Hydrindin ausgeschieden hat, auf Zusatz einer Säure einen geringen, gelben, flockigen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Hydrindin, Schwefel, bisweilen etwas Indin und Flavindin besteht. Letzterer bildet sich in grösserer Menge, wenn das Sieden mit Kali längere Zeit fortgesetzt wurde. Zur Reindarstellung wird derselbe mit Wasser ausgewaschen, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat. Indin, Schwefel und Hydrindin bleiben auf dem Filter, während das Flavindin sich löst; man fällt letzteres durch Salzsäure, wäscht und trocknet es.

Das Flavindin ist blassgelb, in siedendem Wasser wenig löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten mikroskopischen Nadeln. Beim Erwärmen scheint es sich fast ganz in einen weissen Körper umzuwandeln, der in benzoësäureähnlichen Nadeln sublimirt.

Eine Analyse des Flavindins gab: Kohlenstoff 72,5, Wasserstoff 3,82. Diesen Resultaten nach scheint das Flavindin mit dem Indin und Indigblau isomer zu sein.

Eine Auflösung von Flavindin in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der nach dem Glühen 42 Proc. Silber hinterlässt ($C_{16} H_8 Ag N O_4$?).

Toluylreihe.

§ 1809. Diese Reihe hat die Toluylsäure zum Stamm und umfasst folgende zwei Gruppen:

I. die *Toluolgruppe,*
II. die *Toluylgruppe.*

Der Toluolgruppe ist homolog die

Phenylgruppe (§ 1336),
Xylolgruppe (§ 1831),
Cumolgruppe (§ 1834),
Thymylgruppe (§ 1866).

Der Toluylgruppe entsprechen die homologe

Benzoësäuregruppe (§ 1474) und
Cuminsäuregruppe (§ 1846).

I. *Die Toluolgruppe.*

§ 1810. In den dieser Gruppe angehörenden Verbindungen ist der Wasserstoff der allgemeinen Typen durch das Radikal *Toluenyl* [1]), $C_{14}H_7$ ersetzt.

Toluol (Toluen) oder Toluenylhydrür	$C_{14}H_8$	$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Toluenyloxydhydrat oder Benzalkohol	$C_{14}H_8O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ HO \end{matrix}\right\}$,
Toluenyloxyd oder Benzäther	$C_{28}H_{14}O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ C_{14}H_7O \end{matrix}\right\}$,

1) Der Berichterstatter in Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 584 nennt das Radikal $C_{14}H_7$ *Benzyl*.

Toluenyl-Schweflige Säure oder Toluenylschwefelsäure	$C_{14}H_8S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_4$,
Toluenylchlorür	$C_{14}H_7Cl$	$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,
Toluidin oder Toluenyl- oder Wasserstoffazotür	$C_{14}H_9N$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H, \end{matrix}\right.$
Essigsaures Toluenyloxyd	$C_{18}H_{10}O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ C_4H_3O_2.O \end{matrix}\right\}$.

Die Toluolverbindungen schliessen sich in Folge der Metamorphose, welche die Toluylsäure unter dem Einflusse von Aetzbaryt erleidet, direct an die Toluylgruppe an.

Sie sind auch mit der Benzoësäuregruppe verwandt; das Toluenyloxydhydrat (Benzalkohol) verwandelt sich in der That durch oxydirende Agentien in Benzoylhydrür oder in Benzoësäure.

Toluol.

Syn.: Toluen, Toluenylhydrür, Retinaphta, Benzoen, Dracyl.

Zusammensetzung: $C_{14}H_8 = C_{14}H_7, H$.

§ 1811. Dieser Kohlenwasserstoff[1]) wurde von Pelletier und Walter unter den öligen Producten der trocknen Destillation des Harzes von *Pinus maritima* gefunden.

Deville, dem man die erste wissenschaftliche Arbeit über das Toluol verdankt, stellt es durch trockne Destillation des Toluharzes (§ 1695) dar. Glénard und Boudault erhielten es bei der Einwirkung der Wärme auf Drachenblut; Mansfield fand es in reichlicher

---

1) Pelletier und Walter (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 269; Poggend. Annal. XLIV. p. 81; Pharm. Centralbl. 1837 p. 551; Couërbe, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX. p. 184; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 65; Deville, Ann. de Chim. et de Phys. III. p. 152, 168; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 336; Glénard und Boudault, Ann. de Chim. et de Phys. IV. p. 274; Journ. für prakt. Chem. XXXI. p. 111; XXXIII. p. 466; Pharm. Centralbl. 1844 p. 155; Blyth und Hoffmann, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 325; Muspratt und Hoffmann, ibid. LIV. p. 9; Noad, ibid. LXIII. p. 305; E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 149; Mansfield, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 478; Cahours, Compt. rend. XXVIII. p. 384; XXX. p. 319; Journ. für prakt. Chem. XLVII. p. 423; Wilson, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 216; Cannizaro, ibid. XC. p. 252; Rissbausen, Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 74; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 602.

Menge in dem Steinkohlentheeröl, eben so Ritthausen, und Cahours in der ölartigen Flüssigkeit, die sich aus dem rohen Holzgeist auf Zusatz von Wasser abscheidet. Noad zeigte endlich, dass die Toluylsäure sich bei ihrer Destillation über überschüssigen Kalk oder Baryt in Toluol und Kohlensäure spaltet:

$$\underbrace{C_{16} H_8 O_4}_{\text{Toluylsäure.}} = \underbrace{C_{14} H_8}_{\text{Toluol.}} + C_2 O_4.$$

Beim Einwirken von Kalihydrat auf Benzalkohol bildet sich gleichfalls Toluol:

$$\underbrace{3\ C_{14} H_8 O_2}_{\text{Benzalkohol.}} + K O, H O = \underbrace{C_{14} H_5 K O_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + \underbrace{2\ C_{14} H_8}_{\text{Toluol.}} + 4\ H O.$$

Destillirt man Benzalkohol (§ 1816 Toluenyloxydhydrat) mit dem 4—5fachen Volumen einer weingeistigen Kalilösung, so geht zuerst aller Weingeist über, darauf Wasser nebst etwas unverändertem Benzalkohol und zuletzt, sobald der Rückstand fest geworden ist, ein Gemenge von Toluol und Benzalkohol. Letzteres wird für sich destillirt, das unter 116° Uebergehende besonders aufgefangen, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wodurch der Benzalkohol aufgelöst und verharzt wird, die decantirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gewaschen und über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt.

Unterwirft man Tolubalsam der trocknen Destillation, so geht über Kohlensäure, Kohlenoxydgas, viel Benzoësäure, eine kleine Menge Zimmtsäure und ein Oel, welches aus einem Gemenge von Toluol und benzoësaurem Aethyloxyd (wahrscheinlich benzoësaures Methyloxyd nach Hoffmann und Muspratt) besteht. Dieses Gemenge wird für sich destillirt, das zwischen 130—140° Uebergehende über Kali destillirt und über Chlorcalcium getrocknet.

Der zwischen 100 und 150° übergehende Theil des bei der Destillation des Buchenholztheers erhaltenen flüchtigen Oeles wird mit Schwefelsäure behandelt und das Ungelöste der fractionirten Destillation unterworfen; das zwischen 110 und 130° Uebergehende ist Toluol.

Zur Darstellung des Toluols aus dem Steinkohlentheeröl wird dasselbe rectificirt und nur die zwischen 100 und 120° übergehenden Antheile aufgefangen. Man behandelt das so Uebergegangene mit seinem halben Gewicht concentrirter Schwefelsäure und rectificirt

es nochmals. Dadurch erhält man ein Product von constantem Siedepunkt (Wilson).

Das Toluol ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das unlöslich ist in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether. Sein Geruch ist dem des Benzols sehr ähnlich, sein Geschmack ist brennend. Sein spec. Gewicht = 0,87; seine Dampfdichte = 3,260.

Es siedet bei 108° bei 760 Millimeter Luftdruck (Deville, Pelletier und Walter; bei 109—110° nach Noad, Wilson und Cannizaro; bei 106° nach Glénard und Boudault; bei 114° nach Gerhardt; bei 103,7° nach A. H. Church)[1].

Es löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung und Bildung von Toluolschwefelsäure (§ 1818).

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Toluol in der Kälte in Nitrotoluol, beim Kochen in Binitrotoluol. Letzteres bildet sich auch beim Behandeln von Toluol mit einem Gemenge von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure.

Chlor greift das Toluol lebhaft an und bildet verschiedene Producte.

Toluoldampf durch ein glühendes, mit Kalikalk gefülltes Rohr geleitet, bleibt unverändert.

Kalium und Kali wirken nicht auf Toluol ein.

Das Toluol löst die meisten Harze, Schwefel und Jod.

Einmal gelang es Deville, Toluol durch Destillation mit einem Gemenge mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Benzoësäure überzuführen.

Gechlorte Derivate des Toluols.

§ 1812. Deville[2]) erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol folgende Verbindungen:

Zweifach gechlortes Toluolchlorür	$C_{14} H_6 Cl_2, Cl_2$,
Gechlortes Toluolbichlorür	$C_{14} H_7 Cl, 2 Cl_2$,
Zweifach gechlortes Toluoltrichlorür	$C_{14} H_6 Cl_2, 3 Cl_2$,

1) A. H. Church (1855), Phil. Magaz. (4) IX. p. 256; Journ. für prakt. Chem. LXV. p. 383.

2) Deville (1841), a. a. O.

Gechlortes Toluol	$C_{14} H_7 Cl$,
Sechsfach gechlortes Toluol	$C_{14} H_2 Cl_6$.

Im diffusen Lichte wirkt das Chlor energisch auf das Toluol ein, es entwickelt sich Salzsäure und man erhält als Endproduct eine nicht unbedeutende Menge von Krystallen von *zweifach gechlortem Toluoltrichlorür*. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Aether.

Die zähe Flüssigkeit, welche die vorigen Krystalle enthielt, gab, nachdem sie in einem Chlorgasstrome erhitzt worden war, bei der Analyse die Zusammensetzung des *gechlorten Toluolbichlorürs*.

Leitet man Chlorgas in Toluol bei hellem Tageslicht, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt, so erhält man eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche *zweifach gechlortes Toluolchlorür* enthält.

Die Producte sind verschieden, wenn man während des Hineinleitens von Chlor in das Toluol destillirt.

Die bei der Destillation zuerst übergehende Flüssigkeit ist farblos, sehr dünnflüssig und siedet bei 170°, ohne sich zu zersetzen. Sie ist *gechlortes Toluol*.

Destillirt man die Krystalle von *zweifach gechlortem Toluoltrichlorür* in einem Strom Chlorgas, so erhält man eine kleine Menge seiden- und perlmutterglänzender Krystalle von *sechsfach gechlortem Toluol*, während sich zugleich Salzsäure entwickelt.

Nitroderivate des Toluols.

§ 1813. Nitrotoluol [1]), oder Nitrobenzoen, $C_{14} H_7 (N O_4)$. Man erhält es, indem man in abgekühlte rauchende Salpetersäure Toluol giesst, bis sich dasselbe nicht mehr sofort auflöst. Man scheidet das Nitrotoluol aus der Lösung durch Zusatz von Wasser ab.

Es ist flüssig, von bittermandelähnlichem Geruche [2]), süssem, hintennach bitterem und stechendem Geschmack. Sein spec. Ge-

1) Deville (1841), a. a. O.

2) Nach Ritthausen (Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 77) ist das künstliche Bittermandelöl des Handels (vergl. Bd. III. p. 10) meist ein Gemenge von Nitrobenzol und Nitrotoluol.

wicht = 1,180 bei 16,5°; seine Dampfdichte = 4,95. Es siedet bei 225°.

Kalilauge zersetzt es und löst es unter Rothfärbung auf; übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so erhält man eine braune, pulvrige Substanz.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, giebt das Nitrotoluol ein röthliches Oel.

Schwefelammonium verwandelt es in Toluidin.

Binitrototuol [1]), $C_{14}H_6(NO_4)_2$. Man erhält es leicht beim Behandeln von Toluol mit einem Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Es bildet Krystallnadeln, die bei 70° schmelzen. Es siedet bei 300°, wobei es sich färbt.

Kali greift es an unter Bildung einer rothen Flüssigkeit, aus welcher Säuren eine braunrothe Substanz fällen.

Schwefelammonium verwandelt es in Nitrotoluidin.

Rauchende Salpetersäure greift es nicht an.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des Toluols.

§ 1814. Die Nitroderivate des Toluols verhalten sich wie ihre Homologen, die Nitroderivate des Benzols, wenn man sie mit Schwefelammonium behandelt: man erhält Toluidin (§ 1820) und Nitrotoluidin (§ 1822):

$$\underbrace{C_{14}H_7(NO_4)}_{\text{Nitrotoluol.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_9N}_{\text{Toluidin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

$$\underbrace{C_{14}H_6(NO_4)_2}_{\text{Binitrotoluol.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_8(NO_4)N}_{\text{Nitrotoluidin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Schwefelsäurederivate des Toluols.

§ 1815. Die Homologie des Toluols mit dem Benzol veranlasst das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Toluol als *Toluenyl-Schweflige Säure* (§ 1818) zu betrachten.

---

1) Deville (1841), a. a. O.; Cahours, Compt. rend. XXX. p. 320.

Toluenyloxydhydrat.

Syn. Benzalkohol, Benzylalkohol, Benzäthyloxydhydrat.

Zusammensetzung: $C_{14}H_8O_2 = C_{14}H_7O, HO$.

§ 1816. Der Benzalkohol[1]) ist ein Product der Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf Benzoylhydrür:

$$\underbrace{2\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylhydrür.}} + KO, HO = \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzalkohol.}} + \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}}$$

Behufs der Darstellung des Benzalkohols löst man Bittermandelöl in einem gleichen Volumen gewöhnlichen Weingeists, mischt diese Flüssigkeit mit 3—4 Vol. einer etwa 3° B. zeigenden weingeistigen Kalilösung, wo die Mischung sich bald erwärmt und Krystalle von benzoësaurem Kali sich reichlich ausscheiden. Nach beendigter Ausscheidung setzt man zu der Flüssigkeit eine hinreichende Menge kochenden Wassers, um das benzoësaure Kali aufzulösen, erwärmt die Lösung in einem Kochsalzbade, um den grössten Theil des Weingeists zu entfernen, setzt zu dem Rückstande Wasser, um das benzoësaure Kali und etwas Benzalkohol aufzulösen, schüttelt die trübe Flüssigkeit mit Aether, trennt die ätherische Lösung des Benzalkohols, verjagt daraus den Aether durch gelindes Erwärmen und rectificirt den braunen Rückstand.

Der Benzalkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,059 spec. Gewichte, welche schwach angenehm riecht, das Licht stark bricht und bei 204° siedet. Die Dampfdichte = 3,84.

Wird der Dampf des Benzalkohols durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre geleitet, so bildet sich ein auf Wasser schwimmendes Oel, welches ein Gemenge ist von Benzol, einem flüchtigen festen Körper und anderen, nicht näher untersuchten Substanzen.

Mit weingeistiger concentrirter Kalilösung gemischt und destillirt, bildet sich nach Verflüchtigung des Weingeistes benzoësaures Kali und Toluol:

---

1) Cannizzaro (1853 und 54), Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 129; XC. p. 252; XCII. p. 113; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 86; LXIV. p. 161; Pharm. Centralbl. 1854 p. 577; 1855 p. 144; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1853 p. 510; 1854 p. 584.

$$3\,\underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzalkohol.}} + KO,\,HO = \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + \underbrace{2\,C_{14}H_8}_{\text{Toluol.}} + 4\,HO.$$

Durch gewöhnliche Salpetersäure wird der Benzalkohol bei gewöhnlicher Temperatur zu Bittermandelöl, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt.

Beim Behandeln von Benzalkohol mit Chlorwasserstoffgas bildet sich Toluenylchlorür.

Bei der Mischung einer Lösung des Benzalkohols in Essigsäure mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Essigsäure entsteht ein aufschwimmendes Oel, der Essigsäureäther des Benzalkohols $C_{18}H_{10}O_4$.

Fluorsilicium wirkt auf den Benzalkohol nicht ein.

Bei der Einwirkung von Fluorbor auf Benzalkohol findet unter Wärmeentwickelung Bildung von Borsäure, flusssaurer Borsäure und einem Harze statt, welches letztere nach dem Reinigen der Formel $C_{28}H_{12}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Dieselbe Substanz scheint sich beim Schütteln von Benzalkohol mit gewöhnlicher Schwefelsäure und beim Erhitzen desselben mit Chlorzink, wasserfreier Phosphorsäure oder geschmolzener Borsäure zu bilden. Bei der Einwirkung der letzteren finden zwei gesonderte Phasen statt: bei 100—120° die Bildung des Benzäthers (Toluenyloxyd, § 1818a) und bei höherer Temperatur der Uebergang des letzteren in die Substanz $C_{28}H_{12}$.

Destillirt man Benzalkohol mit einem Aequivalent Benzoylchlorür oder wasserfreier Benzoësäure, so erhält man benzoësaures Toluenyloxyd $C_{28}H_{12}O_4$. (Vergl. § 1552a, Bd. III. S. 251.)

§ 1817a. Taurylsäure[1]). Städeler fand in dem Kuh-, Pferde- und Menschenharn eine Säure, welche die Zusammensetzung des Toluenyloxydhydrates zu besitzen scheint und mit dem Namen Taurylsäure bezeichnet wurde. Diese Säure findet sich stets mit Phenylsäure gemengt und konnte nicht im reinen Zustande isolirt werden.

Um aus dem Harne das Gemenge beider Säuren zu gewinnen, verfährt man auf folgende Weise: Frischer Kuhharn wird mit Kalkhydrat

---

1) Städeler (1850), Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 17; Journ. für prakt. Chem. LII. p. 39; Pharm. Centralbl. 1851 p. 7; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 578.

gemischt, nach einmaligem Aufkochen die Flüssigkeit vom überschüssigen Kalk abgegossen, bei Siedehitze auf $^1/_8$ eingedampft, das Filtrat bei guter Abkühlung mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, und die ausgeschiedene Hippursäure nach etwa 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt. Bei der Destillation der letzteren ging eine widerlich riechende, milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich gelbe oder grünliche zähe Oeltropfen abschieden. Durch wiederholte Rectification werden die im Wasser gelösten flüchtigen Körper condensirt, und ein öliges, schwach gelbliches Liquidum erhalten, das mit Kali bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und destillirt wird, wobei ein gelbliches, nach einem Gemenge von Rosmarin- und Origanumöl riechendes Oel erhalten wird. Man neutralisirt das Kali des Rückstandes zu $^5/_6$ mit Schwefelsäure, damit nicht zugleich auch Salzsäure und Benzoësäure übergehe, und destillirt so lange, als das Destillat mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag giebt. Das nach Phenylsäure riechende Destillat wird wiederholt über Kochsalz destillirt, bis der grösste Theil der Säuren ölförmig erhalten wird und nur wenig wässrige Lösung bleibt. Man schüttelt das Destillat längere Zeit mit kohlensaurem Natron, zieht den vom kohlensauren Natron nicht gebundenen Theil des Destillates mit Aether aus, destillirt den Aether ab und destillirt den Rückstand mit concentrirter Kalilauge, um noch eine kleine Menge neutrales Oel zu entfernen. Hierauf destillirt man den Rückstand mit zweifach kohlensaurem Kali, digerirt das Uebergehende mit Chlorcalcium und rectificirt es darüber. Die zwischen 180 und 195° übergehenden Antheile sind am reinsten, das bei 200° Uebergehende ist braun.

Das zwischen 180 und 195° aufgefangene Gemenge von Taurylsäure und Phenylsäure erscheint als ein farbloses Oel, das bei — 18° nicht erstarrt. Es hat einen etwas höheren Siedepunkt, als die Phenylsäure. Es besitzt den Geruch des Castoreums und bewirkt auf der Haut einen weissen Fleck. Mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt, erstarrt es zu einer dendritischen Masse, deren Mutterlauge Phenyl-Schwefelsäure enthält.

Die Analyse dieses Gemenges gab folgende Zahlen:

	Zwischen 180 *u.* 195°	*Zwischen* 195°	*Phenylsäure.* $C_{12} H_6 O_2$.	$C_{14} H_8 O_2$.
	aufgefangenes Oel.			
Kohlenstoff	77,1	77,14	76,59	77,14
Wasserstoff	7,4	7,56	6,38	7,56.

§ 1817b. Das Kresyloxydhydrat[1]), $C_{14}H_8O_2$, mit dem Toluenyloxydhydrat isomer, ist bereits Bd. III. S. 24 beschrieben worden. Es scheint mit der Taurylsäure identisch zu sein.

Toluenyloxyd.

Syn.: Benzäther, Benzyläther.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\C_{14}H_7O\end{matrix}\right\}$.

§ 1818a. Zur Darstellung dieses Aethers[2]) erhitzt man mit fein gepulverter wasserfreier Schwefelsäure zu einem Brei angerührten Benzalkohol in einem verschlossenen Kolben einige Stunden lang bis auf 120—125°, wo die Mischung sich bräunt und erhärtet, zieht dann die Borsäure mit siedendem Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Alkali aus und destillirt das aufschwimmende grünlichbraune Oel. Das unter 300° Uebergehende enthält noch unveränderten Benzalkohol, zwischen 300 und 315 geht der Benzäther über und als Rückstand bleibt der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{12}$ (vergl. § 1816) mit Benzäther getränkt zurück.

Der Benzäther ist eine farblose, unter gewissen Richtungen betrachtet, bläulich schillernde, ölartige Flüssigkeit, welche bei 310—315° siedet und mit Schwefelsäure und Phosphorsäure eine harzartige Substanz giebt. In einer verschlossenen Röhre einige Grade über 315° erhitzt, färbt sich der Aether gelb und enthält dann etwas von der harzartigen Substanz, Bittermandelöl und ein leichtes Oel, wahrscheinlich Toluol.

Toluenyl-Schweflige Säure.

Syn.: Toluolschwefelsäure, Sulfobenzoësäure, Sulfodracylsäure.

Zusammensetzung: $C_{14}H_8S_2O_6 + 2\,Aq$.

§ 1818b. Um diese Säure[3]) rein darzustellen, sättigt man rauchende Schwefelsäure mit Toluol, behandelt die beim Erkalten

1) Williamson und Fainlie (1854), Chem. Gaz. 1854 Nr. 287 p. 376; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 295; Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 319; Pharm. Centralbl. 1855 p. 48; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 606.

2) Cannizzaro (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 252; XCII. p. 113; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 161; Pharm. Centralbl. 1855 p. 144; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 586.

3) Deville (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 172; Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 336.

erstarrte Masse mit Wasser, neutralisirt die abfiltrirte Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, zersetzt die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zuerst im Wasserbade, dann im Vacuum.

Die Toluenyl-schweflige Säure bildet kleine weisse Krystallblätter, die an der Luft leicht zerfliessen.

Neben dieser Säure bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol auch eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz [1]).

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln.

Das *Kalisalz* bildet leicht lösliche, undeutlich krystallinische Blätter.

Das *Barytsalz*, $C_{14}H_7BaS_2O_6$ bildet im Wasser leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Krystallschuppen.

Das *Bleisalz* ist leicht löslich.

Die toluenyl-schwefligsauren Salze fällen weder salpetersaures Silberoxyd noch salpetersaures Kupferoxyd.

Toluenylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{14}H_7Cl$.

§ 1819. Wenn man in Toluenyloxydhydrat (Benzalkohol) salzsaures Gas leitet, so bilden sich unter Wärmeentwickelung zwei Schichten, deren untere Salzsäure, deren obere Toluenylchlorür ist [2]).

Letzteres ist eine, das Licht stark brechende, sehr stark riechende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und zwischen 180 und 185° siedet.

Aetzkali zersetzt es unter Bildung von Chlorkalium und Benzalkohol.

Im Wasserbade mit einer weingeistigen Ammoniaklösung erwärmt, giebt es Chlorammonium und eine krystallisirbare Base, die bei einer höheren Temperatur als das Toluidin schmilzt.

---

1) Wahrscheinlich mit dem Sulfobenzid (§ 1407) homolog.

2) Cannizzaro (1853), a. a. O. und Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 510.

Toluidin.

Syn.: Toluyl-Ammoniak, Toluenyl- und Wasserstoffazotür.

Zusammensetzung: $C_{14}H_9N = N(C_{14}H_7)H_2$.

§ 1820. Diese von Muspratt und Hofmann entdeckte Base[1]) bildet sich bei der Reduction des Nitrotoluols vermittelst Schwefelwasserstoff. Chautard erhielt sie beim Behandeln des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sich bildenden stickstoffhaltigen Harzes mit Kali.

Man löst das Nitrotoluol in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol und leitet in die Lösung einen Strom Schwefelwasserstoffgas. Es setzen sich nach einiger Zeit Schwefelkrystalle ab und nach mehreren Tagen hat die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verloren. Man sättigt von Neuem und setzt dieses Verfahren fort, bis der Schwefelwasserstoff nicht mehr verschwindet. Will man die Darstellung beschleunigen, so erhitzt man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit in einer Retorte bis zum Sieden, wodurch die Schwefelabscheidung befördert wird. Nach der Ausscheidung des Schwefels vereinigt man den Rückstand in der Retorte mit dem Destillate, sättigt von Neuem mit Schwefelwasserstoff und wiederholt dieses Verfahren fünf- bis sechsmal hintereinander. Die Zersetzung des Nitrotoluols geht jedoch nur mit Schwierigkeit vor sich. Selbst nach sehr langem Stehen mit Schwefelwasserstoff oder nach sehr oft wiederholter Destillation ist immer noch eine kleine Menge unzerlegt, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser und Salzsäure versetzt, den Schwefel abfiltrirt und sie mit Aether schüttelt. Nach dem Abdampfen des ätherischen Auszuges erhält man stets eine Portion unzerlegtes Nitrotoluol.

Wird die auf die angegebene Weise von dem Nitrotoluol befreite Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols bis auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens abgedampft und alsdann mit Kalihydrat der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen ausser Ammoniak ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel,

1) Muspratt und Hofmann (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 1; Pharm. Centralbl. 1845 p. 513; Wilson, Chem. Soc. Quart. Journ. III. p. 154; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 216; Pharm. Centralbl. 1851 p. 110; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850 p. 442; Chautard, Journ. de Pharm. (3) XXIV. p. 166; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 340; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 240; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 469.

welches in der Vorlage zu Boden sinkt und nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieser Körper ist das Toluidin. Man sättigt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft im Wasserbade bis zur Trockne und behandelt das zurückgebliebene Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und oxalsaurem Toluidin mit siedendem absolutem Alkohol, welcher das letztere auflöst, während das Ammoniaksalz ungelöst zurückbleibt.

Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheidet sich das oxalsaure Toluidin fast vollständig in weissen Nadeln ab. Nach dem Waschen löst man sie in heissem Wasser und versetzt die Flüssigkeit mit concentrirter Kalilösung. Sogleich scheidet sich die Base in farblosen Oeltropfen aus, welche auf die Oberfläche steigend, sich dort zu einer homogenen Schicht vereinigen und beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarren. Man bringt sie auf ein Filter, wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, und presst den Rückstand zwischen Fliesspapier bis zur Entfernung der letzten Spur Wasser. Die trockne Krystallmasse braucht jetzt nur noch rectificirt zu werden, um das Toluidin rein chemisch zu haben. Die Krystalle schmelzen zuerst, alsdann destillirt eine das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche in der Vorlage nach einigen Secunden zu einer farblosen durchsichtigen Krystallmasse erstarrt.

Behufs der Darstellung des Toluidins vermittelst Terpentinöl verfährt man auf folgende Weise: Man behandelt das Terpentinöl mit Salpetersäure bis zur vollständigen Verharzung, giesst nach und nach Kali über das Harz und destillirt, nach beendigter Reaction, das Gemenge aus einer geräumigen Retorte, so lange als ammoniakalische Dämpfe übergehen. Man behandelt das Destillat mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure, dampft im Wasserbade ab und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Dieser löst das salzsaure Toluidin auf und hinterlässt den Salmiak zum grössten Theil ungelöst.

Das Toluidin krystallisirt aus einer heissgesättigten Lösung in schwachem Weingeist beim Erkalten in grossen breiten Blättern, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Auch Wasser löst eine kleine Menge Toluidin, besonders beim Erwärmen; nach einiger Zeit scheidet es sich in äusserst

feinen Blättchen ab, welche mit prachtvollen Regenbogenfarben spielen. Durch Schütteln mit Aether wird dieser Lösung das Toluidin entzogen.

Es besitzt einen weinartigen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, der an den des Anilins erinnert. Auf Curcumapapier ist es ohne Einwirkung. Das Pigment der Dahlien färbt es grün. Geröthetes Lakmuspapier wird schwach gebläut. Es ist schwerer als Wasser. Es verdampft bei allen Temperaturen; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über die Krystalle gehalten, hüllt sich in weisse Nebel ein. Dieselbe Erscheinung erfolgt, obwohl in schwächerem Grade, mit Salpetersäure. Mit der Hand zwischen Papier gepresst, erzeugt es auf demselben einen Fettfleck, der schon nach wenigen Augenblicken verschwindet. Es schmilzt bei 40°. Sein Siedepunkt ist genau bei 198°, d. i. 16° höher als der Siedepunkt des homologen Anilins.

Die Lösung des Toluidins in Säuren ertheilt dem Fichtenholze und Hollundermark eine intensive gelbe Farbe. Dagegen zeigt sie nicht mit Chlorkalklösung die Reaction, welche das Anilin charakterisirt; sie ertheilt der Chlorkalklösung nur eine schwach röthliche Färbung. Mit Salpetersäure färbt sich das Toluidin tiefroth, während das Anilin eine indigblaue Farbe annimmt; mit Chromsäure giebt es einen röthlichbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid erzeugen ins Grüne spielende Niederschläge von etwas krystallinischem Ansehen. Aus Eisenchlorid scheidet das Toluidin beim Erwärmen Eisenoxydhydrat ab. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag. Mit Platinchlorid und Palladiumchlorid entstehen prachtvoll orangegelbe, krystallinische Niederschläge, von denen der letztere eine etwas lichtere Farbe hat, als der erstere.

Leitet man Toluidindämpfe über geschmolzenes Kalium, so bildet sich unter lebhafter Feuererscheinung Cyankalium.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt sich das Toluidin; es bildet sich ein gelber Körper, der viele Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure zeigt.

Brom wirkt heftig auf das Toluidin ein; wenn man das Product der Reaction in einer kleinen Röhre erhitzt, so sublimiren kleine weisse, nicht alkalische, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser

unlösliche Nadeln. Dieser Körper scheint dreifach gebromtes Toluidin zu sein.

Das Toluidin verbindet sich mit dem Cyan zu einer dem Cyananilin ähnlichen Base. Es wird durch Aethyljodür angegriffen und in andere Basen verwandelt (§ 1823 a).

§ 1821. *Toluidinsalze.* Das Toluidin verbindet sich leicht mit den Säuren. Seine weingeistige Lösung erstarrt mit den meisten Säuren zu krystallinischen Massen, die nicht umkrystallisirt zu werden brauchen, um sie vollkommen rein zu haben. Die so erhaltenen Salze sind farblos, färben sich aber an der Luft ebenso wie die Anilinsalze schnell rosenroth. Sie werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzt; das Toluidin scheidet sich dabei als krystallinisches Gerinnsel aus.

Salzsaures Toluidin, $C_{14}H_9N$, HCl erhält man durch Auflösen von Toluidin in Salzsäure und Verdampfen der Lösung. Beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung scheiden sich Krystallschuppen aus, welche im reinen Zustande weiss sind, sich an der Luft aber sehr schnell gelb färben. Sie lösen sich mit grosser Leichtigkeit in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Die Lösung reagirt sauer. Werden die Krystalle in einer Röhre gelinde erhitzt, so sublimiren sie wie Salmiak.

Das chlorplatinsaure Toluidin, $C_{14}H_9N$, HCl, $PtCl_2$ bildet orangegelbe Krystallflittern.

Das chlorgoldsaure Toluidin, $C_{14}H_9N$, HCl, $AuCl_3$ fällt auf Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Toluidin; der Niederschlag erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen verfilzten Masse, welche in Wasser bei etwa 50—60° schmilzt und sich bei höherer Temperatur auflöst. Beim Erkalten bilden sich stark glänzende, gelbe Nadeln.

Das salpetersaure und phosphorsaure Salz sind krystallisirbar.

Das schwefelsaure Salz, $2\,C_{14}H_9N$, S_2O_6, 2 HO erhält man durch Auflösen von Toluidin in Aether und Zusetzen von einigen Tropfen Schwefelsäure. Es entsteht sogleich ein blendend weisser, krystallinischer Niederschlag, welchen man abfiltrirt und mit etwas Aether wäscht. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Das *saure oxalsaure Salz*, $C_{14}H_9N$, C_4O_6, 2 HO bildet sich

durch Mischen einer weingeistigen Lösung von Toluidin mit überschüssiger Oxalsäure. Es stellt feine, seidenglänzende Nadeln dar, welche schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In siedendem Wasser und Weingeist ist das Salz leichter löslich. Die Lösung reagirt stark sauer.

§ 1821 a. Lutidin[1]) isomer mit dem Toluidin, $C_{14}H_9N$. Diese Base findet sich nach Anderson in dem Oel, das man in den Beinschwarzfabriken bei der Destillation der Knochen erhält. Es geht vor dem Picolin (§ 1415) bei etwa 154° über, wenn man das Gemenge der (in Salzsäure löslichen) basischen Oele rectificirt. Nach Williams findet sich das Lutidin unter den Basen des bituminösen Schieferöls von Dorsetshire.

Das Lutidin ist eine ölige Flüssigkeit und leichter als Wasser. Wenn man sie tropfenweise in eine kleine Menge Wasser fallen lässt, so schwimmt sie auf dessen Oberfläche und nur beim Schütteln löst sich ein Theil der Base auf. Aus der Lösung scheidet sich beim Erwärmen die Base sogleich als Oelschicht ab; beim Sinken der Temperatur löst sie sich wieder auf. Ihr Geruch ist weniger stechend und mehr aromatisch, als der des Picolins. Das Lutidin siedet bei etwa 154°. Leitet man Lutidindämpfe über rothglühenden Kalk, so erhält man unter Abscheidung von Kohle eine neue, von Williams *Carmidin* genannte Base von noch nicht ermittelter Zusammensetzung.

Es gab bei der Analyse[2]):

	Anderson.				$C_{14}H_9N$.
	a.	b.	c.	d	
Kohlenstoff	78,17	78,28	78,48	78,87	78,50
Wasserstoff	8,85	8,75	9,10	8,54	9,41
Stickstoff	,,	,,	,,	,,	12,09
					100,00.

Es verbindet sich mit den Säuren zu Salzen, die mit Aus-

1) Anderson (1851), Phil. Magaz. (4) II. p. 457; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 57; Journ. für prakt. Chem. LIV. p. 41; LXIV. p. 449; Pharm. Centralbl. 1851 p. 914; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 478; Williams (1854), Phil. Magaz. VIII. Nr. 51 p. 209; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 467; LXIV. p. 53; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 494.

2) *a* zwischen 155 und 157° aufgefangenes Oel, *b* zwischen 157 und 160°, *c* zwischen 158 und 160° und *d* zwischen 160 und 162° aufgefangenes Oel.

nahme der chlorquecksilbersauren und pikrinsauren sich leicht in Wasser lösen.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{14}H_9N$, HCl, $PtCl_2$ krystallisirt in rechtwinkligen, in kaltem Wasser leicht, in siedendem noch leichter löslichen Tafeln, die, wie es scheint, sich auch in überschüssiger Salzsäure lösen. Seine wässrige Lösung wird durch Alkohol und Aether gefällt. Es gab bei der Analyse:

	Anderson.		*Theorie.*
Kohlenstoff	26,41	26,30	26,81
Wasserstoff	3,33	3,16	3,19
Platin	31,51	31,55	31,51.

Das *chlorquecksilbersaure Salz*, $C_{14}H_9N$, $2\,HgCl$ setzt sich beim Mischen ziemlich concentrirter weingeistiger Lösungen von Lutidin und Quecksilberchlorid als weisser voluminöser Niederschlag ab. Sind die Lösungen verdünnt, so scheidet sich das chlorquecksilbersaure Salz nach und nach in strahligen Krystallen aus. Dieses Salz löst sich in siedendem Wasser, wobei es zum Theil zersetzt wird; es ist leichter löslich in siedendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten unverändert wieder ab.

Das *pikrinsaure Salz* krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich weniger leicht als die übrigen Lutidinsalze lösen.

Nitroderivate des Toluidins.

§ 1822. Nitrotoluidin[1]), $C_{14}H_8(NO_4)N$. Diese Base bildet sich beim Behandeln von Binitrotoluol mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniumsulfhydrat. Sie krystallisirt in gelben Nadeln. Mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bildet sie bestimmte Verbindungen.

Mit dem Benzoylchlorür und Cumylchlorür bildet sie den Amiden und Aniliden ähnliche Verbindungen.

Cyanderivate des Toluidins.

§ 1823. Das Toluidin bildet mit dem Cyan und dem Chlorcyan zwei mit dem Cyananilin (§ 1436) und dem Melanilin (§ 1438) homologe Basen.

---

1) Cahours (1850), Compt. rend. XXX. p. 320; Pharm. Centralbl. 1850 p. 344; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 492.

Cyanotoluidin[1]), wahrscheinlich $C_{32}H_{18}N_4 = 2\,C_{14}H_9N, Cy_2$. Leitet man Cyan durch eine weingeistige Lösung von Toluidin, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei dem Anilin. Nach einigen Stunden setzt die rothgewordene Flüssigkeit ein aus mehreren Substanzen bestehendes Krystallgemenge ab, aus welchem Salzsäure das Cyanotoluidin auszieht. Diese Base gleicht dem Cyananilin, ist aber weniger löslich in Alkohol und Aether.

Metoluidin[2]), $C_{30}H_{17}N_3 = C_{14}H_9N, C_{14}H_8CyN$. Gegen Chlorgas verhält sich das Toluidin wie das Anilin. Da das Toluidin fest ist, so schmilzt man es, um es zu einer dünnen Schicht ausbreiten zu können und unterwirft es sodann der Einwirkung des Chlorcyan. Die bei dieser Reaction sich entwickelnde Hitze genügt, um es geschmolzen zu erhalten. Man erhält eine harzige Masse, welche gänzlich aus dem salzsauren Salze der Base besteht. Man löst diese Masse in salzsäurehaltigem Wasser und versetzt das Filtrat mit Kali, womit der entstehende weisse Niederschlag zur Entfernung von Toluidin einige Zeit gekocht wird. Den ausgewaschenen Rückstand krystallisirt man aus wässrigem Alkohol um.

Das Metoluidin bildet krystallinische Blättchen, die sich nur wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Es krystallisirt besser aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser.

Es ist leicht löslich in Salzsäure.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{30}H_{17}N_3, HCl, PtCl_2$ ist ein in Alkohol und Wasser unlöslicher Niederschlag, den man vermittelst Platinchlorid und einer Lösung von Metoluidin in Salzsäure erhält.

Aethylderivate des Toluidins.

§ 1823 a. Das Toluidin ist ebenso wie das homologe Anilin fähig, Wasserstoff gegen Aethyl einzutauschen und drei neue Basen zu bilden[3]). Im freien Zustande deriviren zwei derselben vom Typus Ammoniak, die dritte vom Typus Ammoniumoxyd:

---

1) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 144; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 666.

2) Wilson (1850), Chem. Soc. Quart. Journ. III. p. 154; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 216; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 442.

3) Morley und Abel (1854), Chem. Soc. Quart. Journ. VII. p 68; Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 311; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 79; Pharm. Centralbl. 1854 p. 507; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 497.

Aethyl-Toluidin	$C_{18} H_{13} N$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_{14} H_7 \\ C_4 H_5 \\ H, \end{matrix} \right.$
Diäthyl-Toluidin	$C_{22} H_{17} N$	$= N \left\{ \begin{matrix} C_{14} H_7 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5, \end{matrix} \right.$
Triäthyl-Toluenylammoniumoxydhydrat	$C_{26} H_{23} N O_2$	$= \left. \begin{matrix} N (C_4 H_5)_3 (C_{14} H_7) O \\ H O \end{matrix} \right\}.$

Aethyl-Toluidin, $C_{18} H_{13} N = N (C_{14} H_7) (C_4 H_5) H$. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man Toluidin im Wasserbade zwei oder drei Tage lang in einer zugeschmolzenen Röhre mit überschüssigem Aethyljodür. Nach beendigter Reaction entfernt man das überschüssige Jodür durch Erwärmen; der ölige Rückstand besteht sodann aus jodwasserstoffsaurem Aethyl-Toluidin, das man mit concentrirter Kalilauge destillirt.

Das Aethyl-Toluidin ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von 0,9391 spec. Gew. bei 15,5°. Es siedet bei 217°.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{18} H_{13} N$, $H Cl$, $Pt Cl_2$ ist ein blassgelbes krystallinisches Salz, das sich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether löst und sich leicht verändert.

Diäthyl-Toluidin, $C_{22} H_{17} N = N (C_{14} H_7) (C_4 H_5)_2$. Man erhält es als jodwasserstoffsaures Salz, wenn man die vorstehende Base in einem zugeblasenen Glasrohre mit Aethyljodür erhitzt.

Das Diäthyl-Toluidin ist ein farbloses, stark riechendes Oel von 0,9242 spec. Gew., das bei 229° siedet.

Das *chlorplatinsaure Salz* erscheint als harzige, nicht krystallisirbare Masse.

Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C_{22} H_{17} N$, $H J$ krystallisirt in sechsseitigen Prismen, die sich äusserst leicht in Wasser lösen. An der Luft, so wie mit Alkohol zusammengebracht, scheint es sich zu verändern.

Verbindungen des Triäthyl-Toluenylammonium. Wenn man Diäthyl-Toluidin einige Tage lang im Wasserbade in einer zugeschmolzenen Röhre mit Aethyljodür erhitzt, so erhält man endlich Krystalle von Triäthyl-Toluenylammoniumjodür.

Das Oxydhydrat erhält man durch Fällen der Lösung der vorstehenden Krystalle mit frisch gefälltem Silberoxyd. Es bildet

sich dadurch eine bittere und alkalische Flüssigkeit, die sich gegen Metalllösungen wie Kali oder Teträtbyl-Ammoniumoxydhydrat verhält.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{26} H_{22} N Cl, Pt Cl_2$ setzt sich beim Mischen von Platinchlorür mit der salzsauren Lösung des vorstehenden Hydrates als krystallinischer Niederschlag ab, der sich sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem löst und sich daraus beim Erkalten in schönen Nadeln absetzt.

Essigsaures Toluenyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{18} H_{10} O_4 = C_{14} H_7 O, C_4 H_3 O_3$.

§ 1823b. Setzt man zu einer Lösung von Toluenyloxyd in Essigsäure ein Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure, so bildet sich ein aufschwimmendes Oel, welches essigsaures Toluenyloxyd ist[1]).

Dieses Oel ist farblos, schwerer als Wasser, riecht angenehm aromatisch und siedet bei 210°.

Mit Kalilösung erhitzt, zerfällt es in Essigsäure und Benzalkohol.

II. *Die Toluylgruppe.*

§ 1824. Man kennt von dieser Gruppe als Hauptverbindung erst die Toluylsäure, welche ein Molekül Wasser repräsentirt, in welchem 1 At. Wasserstoff durch *Toluyl* $C_{16} H_7 O_2$ ersetzt worden ist.

Toluylsäure.

Zusammensetzung: $C_{16} H_8 O_4 = C_{16} H_7 O_3, H O$.

§ 1825. Diese Säure[2]) bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cymol (§ 1867):

$$\underbrace{C_{20} H_{14}}_{\text{Cymol.}} + 8\ O_2 = \underbrace{C_4 H_2 O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + \underbrace{C_{16} H_8 O_4}_{\text{Toluylsäure.}} + 4\ H O.$$

Um die Toluylsäure darzustellen, wird Salpetersäure mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und 500 Gr. dieser verdünnten Säure mit 125 Gr. Cymol in einer geräumigen Retorte einer 2—3

1) Cannizzaro (1843), a. a. O.; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 511.

2) Noad (1847), Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 281; Journ. für prakt. Chem. XLIV. p. 145; Pharm. Centralbl. 1848 p. 178; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 713.

Tage lang wiederholten Destillation unterworfen; die Oxydation geht ruhig vor sich, das Oel färbt sich blau, dann dunkelgelb, und nachdem es 20—30 Mal in die Retorte zurückgegossen worden ist, wird es zähe und sinkt zu Boden; wenn auf dem in der Vorlage verdichteten Wasser nicht mehr Oeltropfen schwimmen, sondern weisse Krystalle wahrzunehmen sind, so ist die Operation vollendet; beim Abkühlen erfüllt sich die ganze Retorte mit Krystallen. Je verdünnter die angewendete Säure war und je mehrmals man destillirte, desto farbloser und reiner ist das Product.

Bei Anwendung concentrirterer Säure tritt bei dem Siedepunkt der Mischung eine stürmischere Reaction ein, und die sich bildende Säure enthält viel einer stickstoffhaltigen Säure (Nitrotoluylsäure), die nur mit Schwierigkeit von der Toluylsäure getrennt werden kann. Behufs der Reinigung kocht man die mit Wasser gewaschene Säure mit Kalkmilch, filtrirt, um eine gelbe harzige Substanz zu entfernen, zersetzt die erkaltete Lösung des Kalksalzes mit Salzsäure oder Salpetersäure, und wiederholt diese Operation, bis die so ausgefällte Säure vollkommen weiss ist. Man löst dieselbe in Barytwasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ein und behandelt die trockne Salzmasse mit kaltem Wasser, wo eine kleine Menge nitrotoluylsaurer Baryt ungelöst bleibt. Dieselbe Operation wird wiederholt, bis kein unlösliches Salz mehr zurückbleibt. Durch Fällen erhält man die reine Toluylsäure.

Aus der wässrigen Lösung eines ihrer Salze durch Salzsäure oder Salpetersäure abgeschieden, ist die Toluylsäure eine schwere, weisse, käsige, aus mikroskopischen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse, die sich reichlich in siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in Nadeln krystallisirt; sie löst sich fast in jedem Verhältniss in Holzgeist, Alkohol und Aether.

Beim Erhitzen schmilzt sie und sublimirt unzersetzt zu schönen Nadeln. Ganz rein ist sie geruch- und geschmacklos, aber selbst an sehr reiner Säure haftet ein eigenthümlicher widerlicher Geruch, der an bittere Mandeln erinnert. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, verwandelt sich die Toluylsäure in Nitrotoluylsäure. Mit Kalk oder Baryt destillirt, verwandelt sie sich in Toluol:

$$\underbrace{C_{16}H_8O_4}_{\text{Toluylsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol.}}.$$

Metallderivate der Toluylsäure. Toluylsaure Salze.

§ 1826. Die Toluylsäure ist eine einbasische Säure. Die neutralen toluylsauren Salze haben die allgemeine Formel:

$$C_{16} H_7 M O_4 = C_{16} H_7 O_3, M O.$$

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in kleinen Prismen.

Das *Kalisalz* ist leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in Nadeln.

Das *Natronsalz* ist noch leichter löslich als das Kalisalz.

Das *Barytsalz*, $C_{16} H_7 Ba O_4$ lässt sich nicht in deutlichen Krystallen erhalten.

Das *Kalksalz* setzt sich aus seiner wässrigen concentrirten Lösung in glänzenden langen Nadeln ab.

Das *Kupfersalz*, $C_{16} H_7 Cu O_4$ setzt sich beim Mischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem toluylsaurem Kali als hellblauer Niederschlag ab. Es ähnelt dem benzoësauren Kupferoxyd und ist in Wasser sehr wenig löslich. Ammoniak löst es mit tiefblauer Farbe auf.

Das *Silbersalz*, $C_{16} H_7 Ag O_4$ wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit toluylsaurem Ammoniak erhalten; es setzt sich als weisser, käsiger Niederschlag ab, der aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt.

Methyl-, Aethyl- ... Derivate der Toluylsäure. Toluylsäureäther.

§ 1827. Toluylsaures Aethyloxyd[1]), Toluylsäureäther, $C_{20} H_{12} O_4 = C_{16} H_7 (C_4 H_5) O_4$. Man erhält diesen Aether durch Sättigen einer Lösung von Toluylsäure in starkem Alkohol mit salzsaurem Gase. Man destillirt das Ganze und setzt, sobald $^2/_3$ übergegangen sind, zu dem Rückstande Wasser. Es wird dadurch ein öliger, gefärbter Körper gefällt, den man zur Entfernung der überschüssigen Toluylsäure mit Ammoniak digerirt, mit Wasser wäscht und nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. Es geht so eine farblose Flüssigkeit über, aus welcher sich bisweilen Krystalle von Nitrotoluylsäureäther absetzen, wenn die angewendete Säure nicht rein war.

Der Toluylsäureäther ist eine aromatische, farblose Flüssigkeit

1) Noad (1847), a. a. O.

von bitterem Geschmack und einem an Zimmt- oder Benzoeäther erinnernden Geruche. Er siedet bei 228°.

Nitroderivate der Toluylsäure.

§ 1828. Nitrotoluylsäure[1]), $C_{16} H_7 (N O_4) O_4$. Wird Cymol mit höchst concentrirter rauchender Salpetersäure destillirt, so tritt heftige Einwirkung ein; wird die Destillation so lange fortgesetzt, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, so scheidet sich bei dem Abkühlen der Retorte eine krystallinische Masse ab, und Zusatz von Wasser bringt einen reichlichen Niederschlag hervor. Die ganze Masse wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen, wo sich der grösste Theil löst und nur wenig ölige Substanz zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird die Nitrotoluylsäure durch Salzsäure abgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle zum Sieden erhitzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Man erhält so blassgelbe, rhombische Prismen.

Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure greift die Nitrotoluylsäure nicht an.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in langen Nadeln. Es zersetzt sich leicht; beim Sieden mit Kohle verliert es alles Ammoniak.

Das *Kalisalz* ist leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in kleinen Nadeln.

Das *Natronsalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das *Barytsalz*, $C_{16} H_6 Ba (N O_4) O_4$, vermittelst nitrotoluylsauren Ammoniaks und Chlorbaryum erhalten, bildet einen käsigen, in siedendem Wasser leicht löslichen Niederschlag, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen Krystallen absetzt, die beim Trocknen Glanz annehmen.

Das *Strontiansalz* ist in siedendem Wasser etwas leichter löslich als das Barytsalz und bildet grössere Krystalle.

Das *Kalksalz*, durch doppelte Zersetzung aus nitrotoluylsaurem Ammoniak und Chlorcalcium erhalten, ist ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus der wässrigen Lösung als ein Haufwerk schiefer, rhombischer Säulen krystallisirt.

Das *Kupfersalz* erhält man als basisches Salz, wenn man neu-

1) Noad (1847), a. a. O.

trales nitrotoluylsaures Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_6Ag(NO_4)O_4$, durch Mischen von nitrotoluylsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, setzt sich als ein käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag ab. Dieses Salz ist leicht löslich in siedendem Wasser und setzt sich beim Erkalten daraus in federähnlichen, in Alkohol wenig löslichen Krystallen ab. Durch fortgesetztes Sieden wird es geschwärzt.

§ 1829. Das nitrotoluylsaure Methyloxyd oder der Methyl-Toluylsäureäther, $C_{16}H_6(C_2H_3)(NO_4)O_4 = C_{18}H_9(NO_4)O_4$ wird eben so wie das nitrotoluylsaure Aethyloxyd dargestellt. Das Product ist schwarz und bedarf einer Reinigung durch rauchende Salpetersäure, mit welcher man einige Minuten lang sieden lässt. Wasser scheidet daraus den Aether in Form eines Oeles ab, das man mit Ammoniak wäscht. Es krystallisirt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Das nitrotoluylsaure Aethyloxyd oder der Nitrotoluylsäureäther enthält $C_{16}H_6(C_4H_5)(NO_4)O_4 = C_{20}H_{11}(NO_4)O_4$. Um diesen Aether darzustellen, sättigt man eine Lösung von Nitrotoluylsäure in Alkohol mit salzsaurem Gase und destillirt das Product, bis das Destillat auf Zusatz von Wasser getrübt wird. Der Rückstand in der Retorte ist ein gelbes Oel, das beim Erkalten erstarrt. Man wäscht die Krystalle mit kohlensaurem Kali, darauf mit Wasser und presst sie zwischen Fliesspapier aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, sind sie hellgelb und von sehr angenehmem Geruche.

Xylylreihe.

§ 1830. Zwischen die Toluylsäurereihe und die Cuminsäurereihe ist eine Reihe zu bringen, deren Stamm noch nicht bekannt ist, der aber unfehlbar entdeckt werden wird: es ist derselbe eine flüchtige, einbasische Säure, welche $C_{18}H_{10}O_4$ enthält und der Benzoësäure, Toluylsäure oder Cuminsäure ähnlich ist.

Die *Xylolgruppe* dieser Reihe ist homolog
der Phenylgruppe (§ 1336),
der Toluolgruppe (§ 1810),
der Cumolgruppe (§ 1834)
und der Thymolgruppe (§ 1866).

Die Xylolgruppe.

§ 1831. Die diese Gruppe bildenden Körper sind nur sehr unvollständig bekannt. Der Wasserstoff der allgemeinen Typen ist durch das Radikal *Xylenyl* $C_{16}H_9$ ersetzt.

Die bis jetzt bekannten Glieder der Xylolgruppe sind:

Xylol oder Xylenylhydrür	$C_{16}H_{10}$	$= \left.\begin{matrix} C_{16}H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$,
Xylenyl-Schweflige Säure oder Sulfoxylolsäure	$C_{16}H_{10}S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{16}H_9O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_4$,
Xylidin oder Xylenyl- und Wasserstoffazotür	$C_{16}H_{11}N$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{16}H_9 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Xylol.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{10} = C_{16}H_9, H$.

§ 1832a. Dieser Kohlenwasserstoff[1]) findet sich in dem Oel, das sich auf Zusatz von Wasser aus dem käuflichen rohen Holzgeiste abscheidet; es kommt auch im Steinkohlentheeröl vor. Man schüttelt das Oel zuerst mit concentrirter Schwefelsäure und erhält so eine rothbraune zähe Flüssigkeit, auf deren Oberfläche eine aus Toluol, Xylol, Cumol und einem anderen weniger flüchtigen (zwischen 164 und 168° siedenden) Kohlenwasserstoff bestehende Flüssigkeit schwimmt. Man wäscht das Gemenge mit Kalilauge, trocknet es hierauf über Chlorcalcium und destillirt es über wasserfreier Phosphorsäure, wobei man die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Producte besonders auffängt.

Das Xylol siedet zwischen 128 und 130° (nach der Reinigung mit Kali, Schwefelsäure, Chromsäure, Baryt und Natrium erniedrigt sich der Siedepunkt etwas[2])). Es zeigt in seinen Eigenschaften die grösste Analogie mit dem Toluol und Cumol.

Löst man Xylol in abgekühlter Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und giesst zu der Lösung Wasser, so scheidet sich Nitroxylol $C_{10}H_9(NO_4)$ als eine gelbe, ölartige Flüssigkeit ab, die schwerer ist als Wasser, nicht so angenehm wie Nitrobenzol riecht und sich in reiner Gestalt nicht an der Luft verändert. Mit Schwefelammonium behandelt, giebt das Nitroxylol das Xylidin (§ 1832c).

Xylenyl-Schweflige Säure.

Syn.: Sulfoxylolsäure.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}S_2O_6$.

§ 1832b. Man erhält diese Säure nach Church[3]), wenn man Xylol mit dem vierfachen Volumen rauchender Schwefelsäure zusammenbringt. Nach acht Tagen bilden sich in der Flüssigkeit Krystalle, die über Schwefelsäure getrocknet, erst sauer, dann bitter

---

1) Cahours (1850), Compt. rend. XXX. p. 319; Pharm. Centralbl. 1850 p. 344; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 492; Church (1855), Phil. Magaz. IV. Vol. 9 p. 453; Pharm. Centralbl. 1855 p. 497.

2) Church, Phil. Magaz. (4) IX. p. 256; Journ. für prakt. Chem. LXV. p. 383.

3) Church (1855), a. a. O.

schmecken. Die Säure krystallisirt aus der Xylollösung gut, ist sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesst an der Luft schnell. Sie lässt sich im Vacuum und im Dampfe von Xylol ohne Zersetzung schmelzen; bei höherer Temperatur schwärzt sie sich; die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erkalten in feinen Prismen.

Das *Barytsalz*, $C_{16}H_9BaS_2O_6$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, dem sulfotoluolsauren Baryt ähnlich.

Xylidin.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{11}N$.

§ 1833 a. Diese von Cahours [1]) entdeckte und von Church näher untersuchte Base wird aus dem Nitroxylol und Schwefelammonium auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol und das Toluidin aus dem Nitrotoluol. Bei der Destillation des Platindoppelsalzes mit Aetznatron erhielt Church das Xylidin als ein Oel, das an der Luft schnell Sauerstoff absorbirt, dabei eine violettrothe Farbe annimmt und sich verharzt. Es bläuet Lakmus. Das *oxalsaure* und das *schwefelsaure* Salz reagiren sauer. Es siedet bei 213—214°. Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber aus heissem Wasser in farblosen langen Nadeln.

§ 1833 b. Collidin, *mit dem Xylidin isomer*, $C_{16}H_{11}N$. Diese von Anderson entdeckte Base [2]) findet sich eben so wie das Lutidin im Knochenöle und unter den bei der trocknen Destillation des bituminösen Schiefers von Dorsetshire sich bildenden Basen. Sie ist in den zwischen 178 und 180° übergehenden Producten enthalten.

Das Collidin bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel, das an der Luft sich nicht färbt, unlöslich in Wasser ist, sich aber darin etwas löst. Spec. Gew. = 0,921. Es siedet bei 179—180°. Sein Geruch ist stark aromatisch und nicht unangenehm. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, eben so in Säu-

---

1) Cahours, a. a. O.; Church, a. a. O.

2) Anderson (1854), Phil. Magaz. (4) IX. p. 145, 214; Ann. der Chem. und Pharm. XCIV. p. 358; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 449; LXVI. p. 283; Pharm. Centralbl. 1855 p. 259; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 488.

ren, neutralisirt dieselben aber nicht. Es raucht, wenn man ihm einen in Salzsäure getauchten Glasstab nähert.

Es fällt Thonerde, Chrom-, Eisen- und Zinkoxyd aus ihren Lösungen, aber nicht Kalk, Magnesia, Baryt, Mangan und Nickeloxydul. Es fällt salpetersaures, aber nicht essigsaures Bleioxyd, eine Eigenthümlichkeit, die es mit dem Methylamin und Aethylamin theilt. Mit Quecksilberchlorid bildet es ein Doppelsalz; aus Quecksilberoxydulsalzen scheidet es nur das Metalloxyd aus.

Die *Collidinsalze* sind meist sehr leicht löslich und deliquescirend. Sie bilden nach dem Abdampfen gummiartige Massen, von denen einige beim Stehen Spuren von Krystallisation wahrnehmen lassen. Sie lösen sich in Alkohol, aber nicht in Aether.

Das *chlorquecksilbersaure Salz* scheidet sich als dicker, weisser Niederschlag aus, wenn man Quecksilberlösung zu salzsaurem Collidin setzt. Aus heissem Alkohol setzt es sich beim Erkalten in Nadeln ab.

Das *chlorplatinsaure Salz*, $C_{16}H_{11}N$, ClH, $PtCl_2$ setzt sich beim Mischen concentrirter Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Collidin in orangegelben Prismen ab. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Aethyl-Collidin. Das Product der Einwirkung von Aethyljodür auf Collidin ist eine ölartige Flüssigkeit, die weder für sich, noch in Alkohol und Aether gelöst zur Krystallisation zu bringen ist. Das *Platindoppelsalz*, das nur wenig löslich und kaum krystallinisch ist, hat die Formel $C_{20}H_{16}NCl + PtCl_2$.

Cuminsäurereihe.

§ 1834 a. Diese Reihe, deren Stamm die Cuminsäure ist, zerfällt in die beiden Gruppen:

Cumolgruppe,
Cumylsäuregruppe.

Der Cumolgruppe entsprechen in den übrigen homologen Reihen
die Phenylgruppe (§ 1336),
die Toluolgruppe (§ 1810),
die Xylolgruppe (§ 1831)
und die Thymolgruppe (§ 1866).

Mit der Cumylsäuregruppe sind homolog
die Benzoësäuregruppe (§ 1474)
und die Toluylsäuregruppe (§ 1866).

I. *Die Cumolgruppe.*

§ 1834 b. Die Homologie der Verbindungen dieser Gruppe mit den Phenylverbindungen führt zur Annahme des Radikals *Cumenyl*, $C_{18}H_{12}$, welches den Wasserstoff in den Typen Wasserstoff, Oxyd und Ammoniak ersetzt.

Die hauptsächlichsten Glieder dieser Gruppe sind:

Cumol oder Cumenylhydrür	$C_{18}H_{12}$	$= \left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$,
Cumenyl-Schweflige Säure oder Sulfocumolsäure	$C_{18}H_{12}S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{18}H_{11}O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_4$,
Cumidin oder Cumenyl- und Wasserstoffazotür	$C_{18}H_{13}N$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Das Cumenylcyanür (Cumonitril) ist schon § 206 (Bd. I., S. 431) beschrieben worden.

Die Cumolverbindungen schliessen sich durch die Zersetzung der Cuminsäure durch Baryt, wobei sich Cumol bildet, direct an die Cumylverbindungen an.

Sie sind auch mit der Benzoësäuregruppe verwandt: beim Sieden von Cumol mit Salpetersäure erhält man nämlich als Endproduct Benzoësäure.

Endlich ist noch eine chemische Beziehung zwischen den Cumolverbindungen und der Camphersäuregruppe beobachtet worden: der camphersaure Kalk verwandelt sich nämlich in der Hitze in kohlensauren Kalk und in ein Oel (§ 1836), welches in Cumol übergeführt werden kann.

Cumol.

Syn.: Cumenylhydrür, Cumen.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{12} = C_{18}H_{11}, H$.

§ 1835. Das Cumol[1]) bildet sich bei der Destillation eines Gemenges von 1 Th. krystallisirter Cuminsäure und 4 Th. Aetzbaryt.

Es findet sich ferner in dem Steinkohlentheeröl, so wie in dem Oel, das sich auf Wasserzusatz aus dem rohen Holzessig abscheidet. In beiden Oelen kommt es neben dem homologen Benzol, Toluol, Xylol und Cumol vor, von welchen Körpern man es durch fractionirte Destillation (siehe § 1337 und § 1832) trennt. Pelletier und Walter beschrieben unter dem Namen *Retinyl* einen Kohlenwasserstoff, der sich in den Gasfabriken bei der Destillation des Harzes bildet und die Zusammensetzung und die meisten Eigenschaften mit dem Cumol theilt, von welchem es eine isomere Modification zu sein scheint.

Endlich bildet sich das Cumol oder ein isomerer Körper bei der

---

1) Gerhardt und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 87; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 321; Abel, Ann. der Chem. und Pharm. LXII. p. 150; Journ. für prakt. Chem. XLIV. p. 148; Pharm. Centralbl. 1848 p. 182; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 712; Ritthausen, Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 74; Pharm. Centralbl. 1854 p. 349; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1854 p. 602.

Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Phoron (ein Product der trocknen Destillation des camphersauren Kalkes).

Das Cumol ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von sehr angenehmem Geruche und ohne Zersetzung flüchtig. Sein Siedepunkt ist constant bei 151°,4 (Gerhardt und Cahours; bei 148° Abel); seine Dampfdichte = 3,96. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen.

Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in Sulfocumolsäure oder Cumenyl-Schweflige Säure (§ 1840).

Salpetersäure verändert es in der Kälte nicht. Kocht man es aber mit rauchender Salpetersäure, so verwandelt es sich rasch in ein schweres Oel, in Nitrocumol. Setzt man das Sieden fort, so verschwindet dieses Oel und verwandelt sich in eine gelbliche Krystallmasse, die sich in Ammoniak löst bis auf einen kleinen Antheil (Binitrocumol); die ammoniakalische Lösung giebt mit Salpetersäure einen Niederschlag von Nitrobenzoësäure. Kocht man Cumol mit schwächerer Salpetersäure, so erhält man Benzoësäure.

Ein Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure verwandelt das Cumol in Binitrocumol.

§ 1836. Phoron[1]), $C_{18}H_{14}O_2$. Diese Substanz enthält die Elemente des Cumols plus Wasser und ist das Product der trocknen Destillation des camphersauren Kalkes:

$$\underbrace{C_{20}H_{14}Ca_2O_8}_{\text{Camphersaurer Kalk.}} = \underbrace{C_{18}H_{14}O_2}_{\text{Phoron.}} + \underbrace{2\,CaO,\ CO_2}_{\text{Kohlensaurer Kalk.}}.$$

Bei der Darstellung des Phorons ist es vortheilhafter, camphersauren Kalk in kleinen Portionen zu destilliren, als grössere Mengen auf einmal zu zersetzen. Man erhält ein braunes Oel, das man durch nochmalige Destillation rectificirt; es bleibt immer etwas gelblich und färbt sich an der Luft dunkler. Es ist leichter als Wasser und besitzt einen starken, an Pfeffermünze erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt ist constant bei 208°. Seine Dampfdichte, bei 262° bestimmt, = 4,982.

Die Analyse des Phorons gab folgende Resultate:

---

1) Gerhardt und Lies-Bodart (1849), Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 385; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 293; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 313.

	Gerhardt und Lies.				Theorie.
Kohlenstoff	77,7	78,1	77,9	77,6	78,2
Wasserstoff	10,6	10,0	10,2	10,0	10,1
Sauerstoff	11,7	11,9	11,9	12,4	11,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Das Phoron löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter blutrother Färbung auf; Wasser fällt aus der Lösung den grössten Theil des Oeles. Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein und bildet eine Harzsubstanz. Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt das Phoron in einen Kohlenwasserstoff, der alle Eigenschaften des Cumols besitzt:

$$\underbrace{C_{18}H_{14}O_2}_{\text{Phoron.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{18}H_{12}}_{\text{Cumol.}}.$$

Kali-Kalk mit dem Phoron gemengt und erhitzt, scheint sich damit zu verbinden. Man kann das Gemenge bis 20—30° über den Siedepunkt des Phorons erhitzen, ohne dass Flüssigkeit übergeht; bei 240° aber findet eine eigenthümliche Reaction statt, der zufolge ein vollkommen farbloses Oel übergeht, das, wie es scheint, von dem Phoron verschieden ist.

Phosphorsuperchlorid greift das Phoron an und verwandelt es in ein Oel, welches $C_{18}H_{13}Cl$ zu erhalten scheint.

Nitroderivate des Cumols.

§ 1837. Nitrocumol[1]), $C_{18}H_{11}(NO_4)$. Löst man Cumol in rauchender Salpetersäure, so erwärmt sich das Gemisch unter Entwickelung von rothen Dämpfen. Wasser scheidet aus dem Product Nitrocumol ab.

Schwefelammonium verwandelt diesen Körper in Cumidin.

Binitrocumol[2]), $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$. Man erhält es durch Behandeln von Cumol mit einem Gemenge von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure.

Schwefelammonium verwandelt es in Nitrocumidin.

1) Cahours (1848), Compt. rend. XXVI. p. 315; Nicholson, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 58; Pharm. Centralbl. 1848 p. 183; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 663.

2) Cahours (1848), a. a. O.

Reductionsabkömmlinge der Nitroderivate des Cumols.

§ 1838. Die Nitroderivate des Cumols verhalten sich gegen reducirende Agentien gerade so wie ihre Homologen, die Nitroderivate des Benzols, Toluols und Xylols. Siehe §§ 1842 und 1844.

Schwefelsaure Derivate des Cumols.

§ 1839. Die beim Auflösen von Cumol in rauchender Schwefelsäure sich bildende Säure ist homolog mit der phenyl-schwefligen Säure (§ 1404), toluenyl-schwefligen Säure (§ 1818) und der thymol-schwefligen Säure (§ 1872). Siehe § 1840.

Cumenyl-Schweflige Säure.

Syn.: Sulfocumolsäure.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}S_2O_6 = C_{18}H_{11}O, HO, S_2O_4$.

§ 1840. Diese Säure[1]) entsteht durch directe Verbindung des Cumols mit Schwefelsäure. Bei ihrer Darstellung giesst man ungefähr 1 Th. Cumol und 2 Th. rauchende Schwefelsäure in ein Glasgefäss. Das Ganze wird mit einem Glasstabe umgerührt, bis das Cumol in der Säure aufgelöst ist. Wendet man grössere Mengen an, so kann man das Gemisch in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Die Lösung findet dann allmälig statt.

Die Flüssigkeit besitzt eine dunkelbraune Farbe. Man giesst etwa das vierfache Volumen Wasser hinzu. Die Färbung verschwindet fast ganz und die Flüssigkeit ist völlig farblos. Lässt man beide Körper lange genug beisammen, so bleibt das Cumol gänzlich gelöst.

Das *Barytsalz*, $C_{18}H_{11}BaS_2O_6$. Zu seiner Darstellung sättigt man die vorstehende Lösung mit kohlensaurem Baryt; ist sie hinlänglich verdünnt, so kann man zur Beschleunigung der Reaction etwas erwärmen. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt worden ist, hat man eine Lösung von sulfocumolsaurem Baryt, welche beim Abdampfen und Erkalten zu einer aus schönen perlglänzenden Fischschuppen ähnlichen Blättchen bestehenden Masse erstarrt.

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 60; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 321.

Die Lösung dieses Salzes wird durch Sieden nicht zersetzt. Mit Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Chlornickel und Chlorwismuth giebt die Lösung keinen Niederschlag.

§ 1841. Cahours und Gerhardt beschreiben unter dem Namen *sulforetinsaurer Baryt* ein Salz, das vermittelst rauchender Schwefelsäure und dem Retinyl von Pelletier und Walter erhalten worden war. Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das sulfocumolsaure Salz, jedoch nicht ganz dieselben Eigenschaften. Es ist weit weniger löslich als das sulfocumolsaure Salz und seine durch Abdampfen concentrirte Lösung giebt, anstatt beim Erkalten zu einer Masse zu erstarren, nach und nach Krystallkrusten, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln und nicht das Perlglänzende des sulfocumolsauren Salzes zeigen. Das Salz enthält übrigens einige Unreinigkeiten und es ist möglich, dass darin der Grund lag, warum keine deutlichen Krystalle erhalten wurden.

Cumidin.

Syn.: Cumenyl- und Wasserstoffazotür.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{13}N = N(C_{18}H_{11})H_2$.

§ 1842. Diese Base[1]) entsteht durch Reduction des Nitrocumols. Man sättigt eine weingeistige Lösung des Nitrocumols mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff. Wenn nach einigen Tagen unter Abscheidung einer ziemlichen Menge Schwefels der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, wird die Operation wiederholt und die gesättigte Flüssigkeit zur Beschleunigung der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs der Destillation unterworfen. Mit dieser Behandlung fährt man fort, bis alles Nitrocumol verschwunden ist. Aus dem Rückstande der letzten Destillation zieht man das Cumidin mit Salzsäure aus und bringt die Lösung durch Verdampfen zum Krystallisiren. Die siedende Lösung des salzsauren Cumidins bedeckt sich bei Zusatz von Kali mit einer öligen Schicht von Cumidin. Man verdampft das Destillat der Oelschicht mit Oxalsäure zur Trockne, löst den Rückstand in siedendem Weingeist und reinigt die Lösung mit Blutkohle. Beim Erkalten krystallisirt das

1) Nicholson (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 58; Pharm. Centralbl. 1848 p. 183; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 663.

reine oxalsaure Salz in farblosen Tafeln, aus deren Lösung das Cumidin durch Kali als ein blassgelbes, auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel abgeschieden wird. Man trocknet es über Chlorcalcium und erhält es durch nochmalige Destillation vollkommen rein.

Das Cumidin erscheint als ein gelbliches, das Licht stark brechendes Oel von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. In einem Frostgemisch aus Eis- und Kochsalz erstarrt das Oel zu einer Masse von quadratischen Tafeln, welche bei wenig erhöhter Temperatur wieder flüssig werden.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. Wasser löst nur eine kleine Menge davon auf. Es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spec. Gew. = 0,9526. Sein Siedepunkt = 225° bei 761 Millimeter, während er der Theorie der Homologen nach bis 239° liegen sollte (der Siedepunkt des Anilins ist nämlich 182°; daher 182 + 19.3 = 239°).

Frisch destillirt ist das Cumidin farblos, an der Luft wird es aber schnell gelb und endlich röthlich. Sein Dampf brennt mit gelber, stark rauchender Flamme.

Ebenso wie Anilin und Toluidin färbt das Cumidin Fichtenholz gelb; mit Chlorkalk zeigt es aber nicht die Anilinreaction.

Wässrige Cumidinlösung fällt Eisenchlorid, nicht aber Zink- und Thonerdesalze.

Kalium verwandelt sich in Cumidindampf in Cyankalium.

Concentrirte Salpetersäure löst das Cumidin mit Purpurfarbe; auf Zusatz von Wasser schlägt sich eine flockige Substanz nieder, welche den Charakter einer Säure zu besitzen scheint.

Trockne Chlorsäure wirkt heftig auf das Cumidin ein, ohne es jedoch zu entzünden.

Brom verwandelt das Cumidin unter heftiger Reaction und Entwickelung von Bromwasserstoffsäure in eine feste, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanz, welche aus Alkohol in langen farblosen Nadeln krystallisirt.

Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure greift das Cumidin lebhaft an. Es bildet sich eine zähe braune Masse, welche in hohem Grade den Geruch der Trichlorphenylsäure zeigt. Dieses Product löst sich beim Behandeln mit Alkohol zum Theil auf und

hinterlässt einen krystallinischen Körper, der Chloranil zu sein scheint.

Das Cumidin giebt auch den Amiden und Aniliden ähnliche Derivate. In einer Atmosphäre von chloroxykohlensaurem Gase verwandelt es sich unter Erwärmen in eine Krystallmasse, welche aus Alkohol in langen, dem Salpeter ähnlichen Nadeln krystallisirt. Eine Lösung von Cumidin in Schwefelkohlenstoff entwickelt viel Schwefelwasserstoff. Wasser scheidet aus dem Gemenge nach einiger Zeit eine ölige Flüssigkeit, die fast zu einer festen Masse erstarrt, welche aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Beide Producte sind wahrscheinlich mit dem Carbanilid und Sulfocarbanilid homolog.

§ 1843a. Cumidinsalze. Die meisten dieser Salze sind krystallisirbar. Mit Ausnahme einiger Doppelsalze, welche Chlormetalle enthalten, sind sie farblos und nehmen an der Luft nach und nach eine röthliche Färbung an. Sie sind löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol.

Die Lösung dieser Salze wird durch Alkalien zersetzt; das Cumidin wird dadurch frei.

Die Cumidinsalze reagiren sauer; sie sind eben so wie die Anilinsalze wasserfrei.

Das *salzsaure Cumidin*, $C_{18}H_{13}N$, HCl bildet ziemlich grosse, farblose Prismen. Es schmilzt bei höherer Temperatur und kann sublimirt werden.

Das *chlor- und cyanquecksilbersaure Cumidin* bewirken in der weingeistigen Cumidinlösung weisse, krystallinische Niederschläge, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Das *chlorplatinsaure Cumidin*, $C_{18}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2$ wird durch Versetzen der warmen wässrigen Lösung des salzsauren Cumidins mit überschüssigem Platinchlorid erhalten. Beim Erkalten setzt es sich in langen gelben Nadeln ab, die man durch Waschen mit etwas Wasser rein erhält. Dieses Salz verhält sich zu Alkohol auf eigenthümliche Weise. Setzt man zu einer grossen Menge des Salzes einige Tropfen Alkohol, so wird dasselbe aufgelöst; nach einiger Zeit scheidet es sich aber wieder in Gestalt dunkelrother Oeltropfen ab, welche nach dem Verdunsten des Alkohols zu einer Krystallmasse von prachtvoller orangegelber Farbe erstarren. Bei 100° färbt sich das Salz dunkler, ohne weiter verändert zu werden. Bei höherer Temperatur

wird es unter Sublimation von salzsaurem Cumidin und Hinterlassung von metallischem Platin zersetzt.

Palladiumchlorür giebt ein Salz, welches völlig der vorstehenden Platinverbindung gleicht.

Goldchlorid fällt weingeistige Cumidinlösung violett; der Niederschlag ist noch dunkler als das Ferrocyankupfer und löst sich in einer grösseren Menge Alkohol mit violetter Farbe auf.

Das *bromwasserstoffsaure*, *jodwasserstoffsaure* und *fluorwasserstoffsaure Salz* krystallisiren leicht. Das jodwasserstoffsaure Salz scheint das löslichste der Cumidinsalze zu sein.

Das *salpetersaure Cumidin*, $C_{18}H_{13}N$, NO_6H bildet lange, völlig farblose Nadeln, wenn die angewendete Säure nicht zu concentrirt war. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salpetersaures Silberoxyd giebt mit Cumidin ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz.

Das *schwefelsaure Cumidin*, $2\,C_{18}H_{13}N$, S_2O_6, $2\,HO$ bildet eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol leichter lösliche, krystallinische Masse. Es ist geruchlos, aber von bitterem, unangenehmem Geschmacke.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit Cumidin einen schönen grünen Niederschlag.

Das *phosphorsaure Cumidin* krystallisirt leicht.

Das *oxalsaure Cumidin* krystallisirt ebenfalls leicht. Es scheinen zwei oxalsaure Salze zu existiren, ein saures und ein neutrales Salz. Bei der Destillation von oxalsaurem Cumidin geht eine etwas krystallinische Substanz über, welche wenig löslich in Alkohol und wahrscheinlich mit dem Oxanilid homolog ist.

Das *essigsaure* und das *weinsaure Cumidin* krystallisiren leicht.

§ 1843 b. Parvolin, dem Cumidin isomer, $C_{18}H_{13}N$. Diese von Williams[1]) entdeckte Base bildet sich neben Lutidin, Collidin, Picolin und Pyridin bei der trocknen Destillation des bituminösen Schiefers von Dorsetshire. Sie ist in dem über 260° übergehenden Antheile enthalten. Weitere Eigenschaften dieser Base sind bis jetzt nicht bekannt.

---

1) Williams (1854), Chem. Societ. Quart. Journ. VII. p. 97; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 467; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 495.

Nitroderivate des Cumidins.

§ 1844. Nitrocumidin[1]), $C_{18}H_{12}(NO_4)N$. Das Binitrocumol wird von Schwefelammonium äusserst leicht angegriffen und in Nitrocumidin übergeführt.

Diese Base erscheint im reinen Zustande in gelblichen Schuppen, welche unter 100° schmelzen und beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether und wird bei der Destillation zum Theil zersetzt. Sie reagirt schwach alkalisch, neutralisirt aber die Säuren vollständig.

Brom zersetzt das Nitrocumidin und bildet einen krystallinischen Körper, der, wie es scheint, keine basischen Eigenschaften besitzt.

Mit Benzoylchlorür zusammengebracht, findet in der Kälte keine Einwirkung statt; so wie man aber die Temperatur bis auf 50—60° steigert, so geht eine heftige Reaction vor sich und man erhält ein dem Benzamid und Benzanilid entsprechendes Product. Cumylchlorür und Cinnamylchlorür geben analoge Verbindungen.

Die Nitrocumidinsalze sind meist krystallisirbar; im feuchten Zustande oder in Lösung verändern sie sich schnell und nehmen eine grünlichblaue Farbe an.

Das *salzsaure Salz*, $C_{18}H_{12}(NO_4)N, HCl + 2\,Aq.$ setzt sich beim langsamen Erkalten einer gesättigten Lösung in farblosen, seidenglänzenden Nadeln ab.

Das *chlorplatinsaure Salz* krystallisirt in orangegelben Nadeln, die sich schnell zersetzen.

Das *salpetersaure Salz* krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen, glänzenden, asbestähnlichen Nadeln.

Das *schwefelsaure Salz*, $2\,C_{18}H_{12}(NO_4)N, S_2O_6, 2\,HO + 4\,Aq.$ wird durch Auflösen von Nitrocumidin in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme erhalten. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Salz in stark glänzenden langen Prismen ab, welche leicht in Pulver verwandelt werden können.

Das *oxalsaure Salz* hat die Form feiner Nadeln.

---

1) Cahours (1848), Compt. rend. XXVI. p. 315.

Cyanderivate des Cumidins.

§ 1845. Cyanocumidin[1]), $C_{40}H_{26}N_4 = 2\,C_{18}H_{13}N,\ Cq_2$. Aus einer mit Cyangas gesättigten weingeistigen Lösung von Cumidin setzen sich sehr bald lange Nadeln von Cyancumidin ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Diese Verbindung giebt mit Salzsäure ein so wenig lösliches Salz, dass das Filtrat durch Kali nicht einmal getrübt wird.

II. *Die Cumylsäuregruppe.*

§ 1846. In dieser mit der Benzoësäuregruppe homologen Gruppe ist der Wasserstoff der Typen Metall, Oxyd, Chlorür etc. durch das Radikal *Cumyl* $C_{20}H_{11}O_2$ ersetzt.

Die hauptsächlichsten Glieder sind:

Cumyl	$C_{40}H_{22}O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\},$
Cumylhydrür	$C_{20}H_{12}O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ H \end{matrix}\right\},$
Wasserfreie Cuminsäure	$C_{40}H_{22}O_6$	$= \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2.O \\ C_{20}H_{11}O_2.O \end{matrix}\right\},$
Cuminsäurehydrat	$C_{20}H_{12}O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2.O \\ HO \end{matrix}\right\},$
Cumylchlorür	$C_{20}H_{11}ClO_2$	$= \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\},$
Cumyl- und Wasserstoffazotür oder Cuminamid	$C_{20}H_{13}NO_2$	$= N\left\{\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Die Beziehungen der Verbindungen der Cumylsäuregruppe zu den Verbindungen anderer Gruppen sind mit Ausnahme der Verbindungen der Cumolgruppe nicht bekannt.

Cumyl.

Syn.: Cumyl-Cumylür.

Zusammensetzung: $C_{40}H_{22}O_4 = C_{20}H_{11}O_2,\ C_{20}H_{11}O_2$.

§ 1847. Dieser Körper[2]) bildet sich bei der Einwirkung von Cumylchlorür auf Kalium-Cumylür:

1) Hofmann (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 145; Journ. für prakt. Chem. LI. p. 216; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 665.

2) Chiozza (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 216; Ann. der

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Cumylchlorür.}} + \underbrace{\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ K \end{matrix}}_{\text{Kalium-Cumylür.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Cumyl.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} Cl \\ K \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorkalium.}}.$$

Bringt man Cumylchlorür mit Kalium-Cumylür (Cuminol-Kali) nach gleichen Aequivalenten zusammen, so bildet sich eine homogene gallertartige Flüssigkeit, welche durch die geringste Temperaturerhöhung teigartig wird, indem sich Chlorkalium abscheidet.

Die Masse wird zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt und endlich mit Aether geschüttelt. Die ätherische, alles Cumyl in Lösung enthaltende Flüssigkeit scheidet sich schnell auf der Oberfläche ab; sie wird mittelst einer Pipette abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether durch Erwärmen verdampft.

Das Cumyl ist ein dickes Oel, schwerer als Wasser, besitzt in der Kälte nur einen schwachen Geruch, bei geringerm Erhitzen jedoch verbreitet es einen angenehmen, geraniumähnlichen Geruch. In einem aus Eis und Kochsalz bestehenden Frostgemisch verliert es seine Flüssigkeit gänzlich, so dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass die Flüssigkeit herausläuft. In diesem Zustande ist es vollkommen durchsichtig und zeigt keine Spur von Krystallisation. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es wieder flüssig. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem. Es siedet bei über 300° und zersetzt sich in Cuminsäure und andere sauerstoffärmere Producte, während zugleich ein kohliger Rückstand in der Retorte bleibt.

Es entzündet sich nur schwierig und brennt mit russender Flamme. In rauchender Salpetersäure löst es sich ohne Entwickelung von rothen Dämpfen; setzt man zu der Lösung Wasser, so wird ein gelbliches weiches Harz gefällt, das alle Eigenschaften einer Nitroverbindung besitzt; beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich weisse Flocken von Cuminsäure ab.

Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 102; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 178; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 435.

Erhitzt man Cumyl mit einer geringen Menge Kalihydrat, so verwandelt es sich in cuminsaures Salz, indem sich zugleich der charakteristische Geruch des Cuminols verbreitet. Weingeistige Kalilösung bewirkt dieselbe Zersetzung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Cumyl.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\}}_{\text{Kalihydrat.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Cumylhydrür.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 . O \\ KO \end{matrix}\right\}}_{\text{Cuminsaures Kali.}}.$$

Cumylhydrür.

Syn.: Cuminol, Cuminylöl, Cuminylwasserstoff, Römischkümmelöl.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_2 = C_{20}H_{11}O_2, H$.

§ 1848. Das in den Samen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) enthaltene ätherische Oel ist ein Gemenge von Cumylhydrür und einem Kohlenwasserstoff, dem Cymol (§ 1867). Um sich das erstere im Zustande vollkommener Reinheit zu verschaffen, destillirt man das Oel in einem bis auf 200° erhitzten Oelbade. Das schon bei 165° siedende Cymol geht ganz in die Vorlage. Der Rückstand in der Retorte enthält nur Cuminol. Man destillirt ihn schnell in einem Strome von Kohlensäure und sammelt das Product in einer gehörig verschlossenen Flasche auf[1]).

Ein Verfahren, nach welchem man aus dem Kümmelöl alles Cuminol abscheiden kann, besteht darin, das Kümmelöl mit nicht allzu concentrirtem schwefligsaurem Kali gelinde zu erwärmen; dadurch löst sich der grösste Theil des darin enthaltenen Cuminols und scheidet sich beim Erkalten in einer in glänzenden Blättchen krystallisirten Verbindung ab, die man mit etwas Kali erhitzt, um das Cuminol daraus abzuscheiden (Bertagnini).

Kraut entfernt aus dem käuflichen Kümmelöl durch Destillation

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 60; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 321; Bertagnini, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 275; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 222; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 619; Kraut, Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 66; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 159; Pharm. Centralbl. 1855 p. 107; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 586.

bis zu 200° das Cymol nebst etwas Cuminol, schüttelt den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron, presst die entstandene krystallinische Verbindung aus und erhält aus ihr durch Destillation mit kohlensaurem Natron das Cuminol rein.

Das Cuminol ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von sehr starkem und anhaltendem Kümmelgeruche und scharfem und brennendem Geschmack. Auf Papier macht es wie alle ätherischen Oele Flecken. Sein Siedepunkt ist bei 220°, seine Dampfdichte = 5,24.

Erhält man es bei Luftzutritt längere Zeit im Sieden, so färbt es sich, indem es sich zum Theil verharzt. Zugleich wird es sauer.

Kalilösung verwandelt es in der Siedehitze in Cuminsäure; diese Umwandlung geht fast augenblicklich unter Wasserstoffentwickelung vor sich, wenn man Cuminol auf schmelzendes Kali fallen lässt.

Längere Zeit mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, zersetzt sich das Cuminol in cuminsaures Kalium, Cuminalkohol $C_{20} H_{14} O_2$ (§ 1867a) und Cymol, welches letztere ein Zersetzungsproduct durch die Einwirkung von Kali auf den Cuminalkohol ist.

Chlorsäure und feuchtes Chlorgas verwandeln das Cuminol gleichfalls in Cuminsäure.

Salpetersäure verhält sich ähnlich; concentrirte Schwefelsäure ertheilt ihm eine dunkelrothe Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dem Gemenge eine klebrige Masse von schmutziger Farbe ab.

Kalium greift in der Wärme das Cumylhydrür unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumcumylür (§ 1849) an.

Chlor und Brom verwandeln das Cuminol in Substitutionsproducte (§ 1850). Phosphorsuperchlorid bewirkt die Bildung einer Verbindung, welche die Elemente enthält des Cumylhydrürs, in welchem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden ist (§ 1851).

Schwefelammonium greift das Cuminol an, wobei dessen Sauerstoff durch sein Aequivalent an Schwefel ersetzt wird (§ 1852).

Die zweifach schwefligsauren Alkalien verbinden sich mit dem Cuminol (§ 1853).

Das Cuminol ist isomer mit dem Anis-, Fenchel-, Badian- und Esdragonöl (§ 1641).

Metallderivate des Cumylhydrürs. Cumylüre.

§ 1849. Kalium-Cumylür[1]), Cuminol-Kali, $C_{20}H_{11}KO_2$. Es bildet sich unter Wasserstoffentwickelung, wenn man Cuminol bei Abschluss der Luft mit Kalium erhitzt. Es entsteht auch beim Erhitzen von festem Kalihydrat mit Cuminol; in diesem Falle wird Wasser eliminirt und das Kali verwandelt sich in eine gallertartige Masse.

Um das Cuminol-Kali rein zu erhalten, erhitzt man Cuminol in einem kleinen mit Deckel versehenen Platintiegel mit Kalium. Man reinigt das Product durch Pressen zwischen Fliesspapier und lässt es dann einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen, welche das der Einwirkung des Kaliums entschlüpfte Cuminol aufnimmt.

Das Cuminol-Kali erscheint als eine amorphe gallertartige Masse, welche an der Luft schnell in cuminsaures Kali übergeht.

Durch Wasser wird es in Cuminol und Kalihydrat zersetzt.

Mit Cumylchlorür erhitzt, giebt es Chlorkalium und Cumyl.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf Cuminol-Kali bildet sich ein nicht krystallisirbares, dem Cumyl ähnliches Oel, welches sich beim Erhitzen mit Kalilösung schnell in Cumyl verwandelt. Wasser allein scheint auch diese Umwandlung, bei welcher keine Gasentwickelung stattfindet, zu bewirken. Diese Reaction ist eine ziemlich complicirte, da in der Kalilösung sich Benzoësäure und Cuminsäure, so wie eine andere Substanz findet, die unter dem Mikroskope in glänzenden weissen, undurchsichtigen Dendriten erscheint. Letztere Substanz ist nicht untersucht worden.

Gechlorte und gebromte Derivate des Cumylhydrürs.

§ 1850. Chlor und Brom greifen das Cumylhydrür unter Bildung von Producten an, in welchen 1 At. Wasserstoff des Hydrürs durch sein Aequivalent an Chlor oder Brom ersetzt worden ist.

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 60; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 337; Chiozza, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 216; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 102.

Chlorcumylhydrür[1]), Chlorcuminol, $C_{20}H_{11}ClO_2$ bildet sich, wenn man im diffusen Lichte trocknes Chlorgas in gleichfalls trocknes Cumylhydrür leitet; das Gas wird absorbirt, während sich zugleich Salzsäure entwickelt. Das Product ist gelblich, schwerer als Wasser und von sehr starkem Geruche; an feuchter Luft verändert es sich schnell und giebt Salzsäure und Cuminsäure. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich auch unter Hinterlassung von Kohle in Salzsäure und in ein eigenthümliches Oel.

Ueberlässt man einen Tropfen Chlorcumylhydrür an feuchter Luft sich selbst, so findet man es bis zum nächsten Tage in vollkommen weisse Krystalle von Cuminsäure verwandelt.

Frisch dargestellt wird das Chlorcumylhydrür von Ammoniak nicht angegriffen; es unterscheidet sich dadurch von dem isomeren Chlorcumyl, welches durch Ammoniak sogleich in Cuminamid übergeht.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorcumylhydrür auf, wobei es sich unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen roth färbt; wird das Product der feuchten Luft ausgesetzt, so bemerkt man nach einigen Minuten darin die Bildung von Cuminsäurekrystallen.

Bromcumylhydrür[2]), Bromcuminol, $C_{20}H_{11}BrO_2$ ist ein Oel, das schwerer ist als Wasser und dem Chlorcumylhydrür sehr ähnlich ist. Man erhält es bei der Einwirkung von Brom auf Cuminol.

§ 1851. Ein Chlorocumylhydrür[3]), Chlorocumol, $C_{20}H_{12}Cl_2$, in welchem der Sauerstoff des Cumylhydrürs durch Chlor ersetzt worden ist, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Cuminol. Beide Körper wirken lebhaft unter Wärmeentwickelung auf einander ein; das Product besteht aus Phosphoroxychlorür und Chlorocumol. Man trennt beide Körper durch Destillation, wobei man das zwischen 250 und 260° Uebergehende für sich auffängt. Man wäscht das so erhaltene Oel mit Wasser und verdünnter Kalilauge und rectificirt es.

Dieses Oel siedet zwischen 255 und 260°, ist schwerer als Wasser und löst sich darin nicht auf. Kali scheint nicht darauf

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), a. a. O.

2) Gerhardt und Cahours (1840), a. a. O.

3) Cahours (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 345; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 45; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 144.

einzuwirken, eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat zersetzt es aber und verwandelt es in einen unangenehm riechenden, zähen Körper.

Geschwefelte Derivate des Cumylhydrürs.

§ 1852. Das Sulfocumylhydrür oder Sulfocumol[1]), $C_{20} H_{12} S_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Cumylhydrür in Gestalt einer harzigen, schwierig zu reinigenden Masse.

Schwefligsaure Derivate des Cumylhydrürs.

§ 1853. Das Cumylhydrür verbindet sich mit den zweifach schwefligsauren Alkalien[2]).

Schwefligsaures Cumyl-Ammoniumoxyd krystallisirt in Nadeln.

Schwefligsaures Cumyl-Kali krystallisirt bei dem Erkalten in glänzenden Blättchen, wenn man Kümmelöl mit einer nicht sehr concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali gelinde erwärmt. Diese Blättchen lassen sich in Wasser nicht ohne Zersetzung auflösen. Erhitzt man sie in einem Röhrchen, so entwickeln sich schwefligsaures Gas und Cuminol, welches an der Luft zu weissen Krystallen von Cuminsäure wird.

Schwefligsaures Cumyl-Natron, $C_{20} H_{11} Na O_2, S_2 O_4 + 4$ Aq. krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln, die durch längeres Aufbewahren gelb werden.

Wasserfreie Cuminsäure.

Zusammensetzung: $C_{40} H_{22} O_6 = C_{20} H_{11} O_3, C_{20} H_{11} O_3$.

§ 1854. Dieser Körper[3]) bildet sich bei der Einwirkung von Cumylchlorür auf cuminsaures Natron. Er lässt sich auch mittelst cuminsauren Natrons und Phosphoroxychlorürs darstellen.

---

1) Cahours (1847), Compt. rend. XXV. p. 459.

2) Bertagnini (1852), Ann. der Chemie und Pharm. LXXXV. p. 275; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 619.

3) Gerhardt (1852), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 304; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 77; Pharm. Centralbl. 1853 p. 273; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 447.

Das Product der Einwirkung von Chlorcumyl auf cuminsaures Natron ist eine syrupartige Masse, aus der man die freie Cuminsäure mittelst Aether auszieht, indem man dabei ganz so wie bei der Darstellung des cuminsauren Benzoyloxydes verfährt. Doch entzieht heisses Wasser nicht immer alles Chlornatrium und die ätherische Lösung ist gewöhnlich milchig und klärt sich nicht vollständig; auch scheidet sich beim Verdunsten derselben eine gewisse Menge Chlornatrium ab, von welcher man die wasserfreie Cuminsäure dadurch reinigt, dass man den Verdunstungsrückstand nochmals mit Aether behandelt, filtrirt und von Neuem verdampft.

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

An feuchter Luft erfüllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen von Cuminsäurehydrat und wird sie zuletzt gänzlich in letztere umgewandelt.

Zertheilt man die ölige wasserfreie Cuminsäure in Ammoniak, so wird sie nach und nach fest und gänzlich in Cuminamid verwandelt.

§ 1855. Wasserfreie Cumin-Essigsäure[1]), essigsaure Cuminsäure, cuminsaure Essigsäure, $C_{24}H_{14}O_6 = C_4H_3O_2, C_{20}H_{11}O_3$. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Aethylchlorür auf cuminsaures Natron.

Sie ist ein neutrales Oel, schwerer als Wasser und angenehm nach spanischem Wein riechend; ihre Eigenschaften sind nahezu dieselben, wie die der essigsauren Benzoësäure. Durch Alkalien geht sie in Cuminsäure und Essigsäure über.

---

1) Gerhardt (1852), a. a. O.

Im feuchten Zustande wird sie schnell sauer und es bilden sich dann schöne Blättchen von gewöhnlicher Cuminsäure, während das Oel zugleich den Geruch nach Essigsäure entwickelt.

Bei der Destillation zersetzt sie sich ebenso wie die essigsaure Benzoësäure.

Wasserfreie Oenanthyl-Cuminsäure[1]), önanthylsaure Cuminsäure, cuminsaure Oenanthylsäure, $C_{34}H_{24}O_6 = C_{14}H_{13}O_3$, $C_{20}H_{11}O_3$. Sie entsteht bei der Einwirkung von Cumylchlorür auf önanthylsaures Kali. Sie ist ein farbloses, der wasserfreien Oenanthylsäure ähnliches, doch aromatischer riechendes Oel von geringerem spec. Gew. als das Wasser. Beim Erhitzen giebt sie die Kehle angreifende Dämpfe von sich.

§ 1856. Wasserfreie Benzoë-Cuminsäure[2]), cuminsaure Benzoësäure, benzoësaure Cuminsäure, $C_{34}H_{16}O_6 = C_{14}H_5O_3$, $C_{20}H_{11}O_3$. Man bereitet diese Verbindung, indem man in einem Kolben getrocknetes cuminsaures Natron (20 Th.) mit Benzoylchlorür (15 Th.) erhitzt.

Im Augenblicke der Berührung beider Substanzen tritt beträchtliche Wärmeentwickelung ein, so dass die ganze Masse flüssig wird; es scheint demnach zuerst einfach eine Verbindung zwischen beiden Substanzen vor sich zu gehen. Man erhitzt hierauf bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorür und lässt erkalten. Das Product besteht in einer syrupartigen, dicken, kaum gefärbten und geruchlosen Masse. Man setzt Wasser zu und erwärmt gelinde, um das Chlornatrium aufzulösen; die Benzoë-Cuminsäure bleibt dann am Boden des Kolbens in Form eines dicken Oeles zurück, welches man mit kohlensaurem Natron und mit Wasser wäscht. Nach dem Abziehen der wässrigen Flüssigkeit schüttelt man das Oel mit alkoholfreiem Aether, giesst die ätherische Schicht ab und lässt sie in einer Schale bei gelinder Wärme stehen, um den Aether und die Feuchtigkeit zu verjagen.

So dargestellt ist die Benzoë-Cuminsäure eine dickflüssige, einem fetten Oele ähnliche, kaum gefärbte und geruchlose Flüssigkeit. Sie

---

1) Malerba (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCI. p. 102; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 32; Pharm. Centralbl. 1854 p. 793; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1854 p. 445.

2) Gerhardt (1852), a. a. O.

lässt sich nicht unzersetzt destilliren; sie giebt dabei eine saure, butterartige Masse, die sich in dem Hals der Retorte verdichtet. Doch scheint sie bei dem Erhitzen in einem offenen Gefässe sich unzersetzt zu verflüchtigen. Die von ihr dann gebildeten Dämpfe sind sehr beissend. Sie ist schwerer als Wasser und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen. Ihr spec. Gew. = 1,115 bei 23°. Im feuchten Zustande aufbewahrt, wird sie mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird sie zu einem Gemenge von benzoësaurem und cuminsaurem Salze.

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

Cuminsäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_4 = C_{20}H_{11}O_3, HO$.

§ 1857. Die Cuminsäure[1]) bildet sich durch Oxydation des sauerstoffhaltigen Antheils (Cumylhydrür) des Römischkümmelöles.

Die beste Darstellungsmethode besteht darin, dass man auf schmelzendes Kali Kümmelöl oder Cuminol tropfenweise fallen lässt. Jeder Tropfen, der mit dem Kali in Berührung kommt, wird roth und bald nachher weiss, wobei er unter Wasserstoffentwickelung erstarrt. Man löst die Masse in Wasser und mischt die Flüssigkeit mit Salzsäure oder Salpetersäure, wobei sich Flocken in reichlicher Menge absetzen, die man aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Cuminsäure krystallisirt in sehr schönen, prismatischen, vollkommen weissen Tafeln.

In reiner Gestalt schmilzt sie einige Grade über 100° und siedet über 250°; kocht man sie mit Wasser, so verflüchtigt sie sich zum Theil mit diesen Dämpfen.

Sie lässt sich leicht ohne sich zu verändern in Gestalt schöner Nadeln sublimiren; ihr Dampf ist sauer und erstickend.

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 70; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 329.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem. In Alkohol und Aether löst sie sich mit Leichtigkeit auf.

Wenn sie rein ist, so löst sie sich in Schwefelsäure ohne Färbung auf.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure giebt sie Nitrocuminsäure. Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt sie in Binitrocuminsäure.

Bei der trocknen Destillation mit Baryt oder Kalk spaltet sich die Cuminsäure in Kohlensäure und Cumol:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{18}H_{12}}_{\text{Cumol.}}.$$

Phosphorsuperchlorid und Cuminsäure wirken bei einer Temperatur, die 50—60° nicht überschreitet, auf einander unter Bildung von Phosphoroxychlorür, Cumylchlorür und Salzsäure ein:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure.}} + PCl_5 = PCl_3O_2 + \underbrace{C_{20}H_{11}ClO_2}_{\text{Cumylchlorür.}} + HCl.$$

In dem Organismus erleidet die Cuminsäure keine Veränderung; sie findet sich unverändert in dem Harn wieder.

Metallderivate der Cuminsäure. Cuminsaure Salze.

§ 1858. Die Cuminsäure[1]) ist eine einbasische Säure. Die neutralen cuminsauren Salze haben die allgemeine Formel

$$C_{20}H_{11}MO_4 = C_{20}H_{11}O_3, MO.$$

Das cuminsaure Ammoniak bildet zarte Büschel, welche an der Luft ihren Glanz verlieren. In der Wärme giebt es Cuminamid und Cumonitril, wobei es die Elemente des Wassers verliert.

Das cuminsaure Kali ist ein zerfliessliches Salz und wird nicht in regelmässiger Gestalt erhalten.

Der cuminsaure Baryt, $C_{20}H_{11}BaO_4$ bildet glänzendweisse, perlglänzende Flittern, wenn man kohlensauren Baryt vermittelst einer Lösung von Cuminsäure zersetzt.

Wenn man warme concentrirte Lösung anwendet, so fällt das

1) Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. p. 342.

lässt sich nicht unzersetzt destilliren; sie giebt dabei eine saure, butterartige Masse, die sich in dem Hals der Retorte verdichtet. Doch scheint sie bei dem Erhitzen in einem offenen Gefässe sich unzersetzt zu verflüchtigen. Die von ihr dann gebildeten Dämpfe sind sehr beissend. Sie ist schwerer als Wasser und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen. Ihr spec. Gew. = 1,115 bei 23°. Im feuchten Zustande aufbewahrt, wird sie mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird sie zu einem Gemenge von benzoësaurem und cuminsaurem Salze.

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

Cuminsäure.

Zusammensetzung: $C_{20} H_{12} O_4 = C_{20} H_{11} O_3, HO$.

§ 1857. Die Cuminsäure[1]) bildet sich durch Oxydation des sauerstoffhaltigen Antheils (Cumylhydrür) des Römischkümmelöles.

Die beste Darstellungsmethode besteht darin, dass man auf schmelzendes Kali Kümmelöl oder Cuminol tropfenweise fallen lässt. Jeder Tropfen, der mit dem Kali in Berührung kommt, wird roth und bald nachher weiss, wobei er unter Wasserstoffentwickelung erstarrt. Man löst die Masse in Wasser und mischt die Flüssigkeit mit Salzsäure oder Salpetersäure, wobei sich Flocken in reichlicher Menge absetzen, die man aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Cuminsäure krystallisirt in sehr schönen, prismatischen, vollkommen weissen Tafeln.

In reiner Gestalt schmilzt sie einige Grade über 100° und siedet über 250°; kocht man sie mit Wasser, so verflüchtigt sie sich zum Theil mit diesen Dämpfen.

Sie lässt sich leicht ohne sich zu verändern in Gestalt schöner Nadeln sublimiren; ihr Dampf ist sauer und erstickend.

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 70; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 329.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem. In Alkohol und Aether löst sie sich mit Leichtigkeit auf.

Wenn sie rein ist, so löst sie sich in Schwefelsäure ohne Färbung auf.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure giebt sie Nitrocuminsäure. Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt sie in Binitrocuminsäure.

Bei der trocknen Destillation mit Baryt oder Kalk spaltet sich die Cuminsäure in Kohlensäure und Cumol:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{18}H_{12}}_{\text{Cumol.}}.$$

Phosphorsuperchlorid und Cuminsäure wirken bei einer Temperatur, die 50—60° nicht überschreitet, auf einander unter Bildung von Phosphoroxychlorür, Cumylchlorür und Salzsäure ein:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure.}} + PCl_5 = PCl_3O_2 + \underbrace{C_{20}H_{11}ClO_2}_{\text{Cumylchlorür.}} + HCl.$$

In dem Organismus erleidet die Cuminsäure keine Veränderung; sie findet sich unverändert in dem Harn wieder.

Metallderivate der Cuminsäure. Cuminsaure Salze.

§ 1858. Die Cuminsäure[1]) ist eine einbasische Säure. Die neutralen cuminsauren Salze haben die allgemeine Formel

$$C_{20}H_{11}MO_4 = C_{20}H_{11}O_3, MO.$$

Das cuminsaure Ammoniak bildet zarte Büschel, welche an der Luft ihren Glanz verlieren. In der Wärme giebt es Cuminamid und Cumonitril, wobei es die Elemente des Wassers verliert.

Das cuminsaure Kali ist ein zerfliessliches Salz und wird nicht in regelmässiger Gestalt erhalten.

Der cuminsaure Baryt, $C_{20}H_{11}BaO_4$ bildet glänzendweisse, perlglänzende Flittern, wenn man kohlensauren Baryt vermittelst einer Lösung von Cuminsäure zersetzt.

Wenn man warme concentrirte Lösung anwendet, so fällt das

1) Hofmann, Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV. p. 342.

Salz sogleich beim Filtriren nieder und jeder Krystall wirft, in dem Augenblicke seiner Entstehung, das Licht sehr lebhaft zurück, indem es alle Nüancen des Spectrums zeigt.

Der cuminsaure Kalk krystallisirt in kleinen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Das cuminsaure Kupferoxyd ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das cuminsaure Bleioxyd ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das cuminsaure Silberoxyd, $C_{20}H_{11}AgO_4$ wird erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer Auflösung von cuminsaurem Ammoniak setzt; es ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schnell schwärzt. Nach dem Glühen hinterlässt es einen Rückstand von Kohlesilber CAg_2, welcher eine gelbe, matte Farbe besitzt. Bei der trocknen Destillation giebt es Kohlensäure, Cuminsäure und Cumol.

Aethyl-, Phenyl- ... Derivate der Cuminsäure.

§ 1859. Cuminsaures Aethyloxyd[1]), Cuminsäureäther, $C_{24}H_{16}O_4 = C_{20}H_{11}(C_4H_5)O_4$. Man stellt diesen Aether dar, indem man eine Auflösung der Cuminsäure in absolutem Alkohol mit salzsaurem Gase sättigt. Sobald das Gas nicht mehr absorbirt wird, erhitzt man die Flüssigkeit im Wasserbade, um das Chloräthyl, so wie den überschüssigen Alkohol auszutreiben. Nachher destillirt man den Rückstand über freiem Feuer, wäscht das Product mit kohlensaurem Natron und rectificirt es über Bleiglätte.

Der Cuminäther ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und riecht angenehm nach Reinetten. Er siedet bei 240°; sein Dampf entzündet sich leicht und verbrennt mit bläulicher Flamme. Sein Lichtbrechungscoëfficient = 1,504. Seine Dampfdichte = 6,65. Mit Kalilösung erhitzt, zersetzt er sich in Alkohol und cuminsaures Kali.

Cuminsaures Phenyloxyd[2]), $C_{32}H_{16}O_4 = C_{20}H_{11}$

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 77; Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. p. 67; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 332.

2) Williamson (1854), London R. Soc. Proceed. VII. p. 20; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 605.

$(C_{12}H_5)O_4$. Man erhält es bei der Einwirkung von Cumylchlorür auf phenylsaures Kali. - Es findet heftige Einwirkung statt und es bildet sich ein dem benzoësauren Phenyloxyd ähnlicher Körper.

Nitroderivate der Cuminsäure.

§ 1860. Nitrocuminsäure [1]), $C_{20}H_{11}(NO_4)O_4$. Die Cuminsäure löst sich bei gelindem Erwärmen in rauchender Salpetersäure auf; erhitzt man bis zum Sieden, so entwickeln sich rothe Dämpfe. Man lässt das Gemenge einige Minuten lang sieden und behandelt es dann mit Wasser. Dadurch scheidet sich ein schweres, gelbes Oel ab, das sehr bald erstärrt. Man zerreibt dieses Product, wäscht es mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um.

Die Nitrocuminsäure krystallisirt in gelblichweissen Schuppen, die sich nicht in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether lösen.

Sie löst sich auch leicht in Ammoniak, Kali und Natron und giebt mit denselben krystallisirbare Salze.

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{10}Ag(NO_4)O_4$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

§ 1861. Binitrocuminsäure [2]), $C_{20}H_{10}(NO_4)_2O_4$. Setzt man geschmolzene Cuminsäure in kleinen Portionen zu einer schwach erwärmten Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, so verschwindet die Cuminsäure ohne Gasentwickelung oder stürmische Reaction. Erhitzt man die Flüssigkeit, so tritt Entwickelung rother Dämpfe und plötzlich Trübung ein; in der Flüssigkeit befinden sich dann viele glänzende krystallinische Blätter, welche gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende Blättchen geben, die sich in Aether und Alkohol sehr leicht lösen.

Rauchende Salpetersäure wirkt selbst durch fortgesetztes Sieden nicht auf die Binitrocuminsäure ein.

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), s. a. O.; Cahours (1848), Ann. de Chem. et de Phys. XXV. p. 36; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 535.

2) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 37; Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 348; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 535.

Mit Aetzammoniak oder mit concentrirter Kali- oder Natronlauge behandelt, löst sie sich weder in der Kälte, noch in der Wärme auf; sie scheint sich weder damit verbinden zu können, noch in anderer Weise verändert zu werden.

Cumylchlorür.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{11}O_2$, Cl.

§ 1862. Das Cumylchlorür[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Cuminsäure. Beide Körper wirken bei einer Temperatur auf einander ein, die 50—60° nicht übersteigt; es entwickelt sich reichlich Salzsäure, und wenn man das Gemenge destillirt, so erhält man in der Vorlage eine Flüssigkeit, die aus Phosphoroxychlorür und Cumylchlorür besteht. Letzteres wird gereinigt, indem man alles zwischen 250 und 260° Destillirende besonders auffängt, die Flüssigkeit mit kaltem Wasser behandelt, über frisch geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und endlich von Neuem filtrirt.

Das Cumylchlorür ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,070 spec. Gewicht bei 15°. Es siedet zwischen 256 und 258°.

An feuchter Luft zersetzt es sich in Salzsäure und Cuminsäure; diese Umwandelung findet noch schneller statt, wenn man die Substanz mit Kalilösung sieden lässt.

Mit starkem Alkohol zusammengebracht, erhitzt sie sich heftig; bringt man zu diesem Gemisch Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, das leichter ist als Wasser und nach dem Reinigen die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cuminsäureäthers zeigt.

Beim Behandeln mit trocknem Ammoniakgas oder kohlensaurem Ammoniak bildet sich Cuminamid. Mit Anilin erhitzt es sich unter Bildung von Cuminanilid (Phenyl-Cuminamid).

---

1) Cahours (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 347; Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 45; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 145; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 534.

Cumylazotür oder Cuminamid.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{13}NO_2 = N(C_{20}H_{11}O_2)H_2$.

§ 1863. Man erhält diesen Körper [1]) durch Zersetzen des cuminsauren Ammoniaks in der Wärme:

$$\underbrace{C_{20}H_{11}(NH_4)O_4}_{\text{Cuminsaures Ammoniak.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{20}H_{13}NO_2}_{\text{Cuminamid.}}.$$

Field schliesst das cuminsaure Ammoniak in eine starke Glasröhre ein und erhitzt es in einem Oelbade bis fast zum Sieden des Oels. Die geschmolzene Masse ist in kaltem Wasser und Ammoniak unlöslich. Man löst sie in heissem Wasser, zu dem man etwas Ammoniak gesetzt hat, um eine Beimengung von Cuminsäure zu entfernen. Die beim Erkalten erhaltenen Krystalle werden nochmals in verdünntem siedendem Ammoniak gelöst.

Man erhält das Cuminamid ferner, wenn man cuminsaures Ammoniak längere Zeit in einer Retorte im halbflüssigen Zustande erhält.

Mit Ammoniak erhitzte wasserfreie Cuminsäure verwandelt sich gleichfalls in Cuminamid.

Das Ammoniak führt endlich das Cumylchlorür in Cuminamid über. Es genügt zu diesem Zwecke, käufliches kohlensaures Ammoniak mit Cumylchlorür zu erhitzen; man wäscht das Product mit kaltem Wasser, wodurch das überschüssige kohlensaure Ammoniak und der Salmiak entfernt wird.

Das Cuminamid krystallisirt eben so wie das Benzamid je nach dem Zustande der Flüssigkeit, aus der es sich absetzt, in zwei Formen; beim schnellen Krystallisiren einer concentrirten Lösung erhält man es in stark glänzenden Tafeln; aus einer verdünnten Lösung setzt es sich in langen, undurchsichtigen Nadeln ab.

Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Es widersteht der Einwirkung starker Alkalien; nach einiger Zeit krystallisirt es daraus in breiten Ta-

---

1) Field (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 45; Journ. für prakt. Chem. XLIV. p. 136; Pharm. Centralbl. 1848 p. 151; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 588.

feln, die man selbst durch fortgesetztes Sieden mit einer Säure oder einem Alkali kaum in Cuminsäure und Ammoniak umzuwandeln vermag.

§ 1864. Phenyl-Cuminamid [1]), Cuminanilid, Phenyl-, Cumyl- und Wasserstoffazotür, $C_{32}H_{17}NO_2 = C_{20}H_{12}(C_{12}H_5)NO_2 = N(C_{12}H_5)(C_{20}H_{11}O_2)H$. Chlorcumyl erhitzt sich heftig, wenn es mit Anilin zusammengebracht wird. Es entsteht eine Verbindung, die nach dem Waschen mit einem alkalischen Wasser und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es sich wenig löst, in langen, atlasglänzenden, benzoësäureähnlichen Nadeln erscheint.

1) Cahours (1849), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 349.

Cymolreihe.

§ 1865. Der Stamm dieser Reihe ist eine Säure $C_{22}H_{14}O_4$, die noch nicht dargestellt worden ist, von welcher man aber den dem Benzol entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Cymol kennt.

Die Cymolreihe zerfällt in folgende drei Gruppen:

I. die *Thymylgruppe,*
II. die *Terpentingruppe,*
III. die *Camphergruppe.*

Die Thymylgruppe ist mit der
Phenylgruppe (§ 1336),
Toluolgruppe (§ 1810)
und Cumolgruppe (§ 1834)
homolog; die beiden anderen Gruppen sind ohne Homologen.

I. *Die Thymylgruppe.*

§ 1866. Die dieser Gruppe angehörenden Verbindungen enthalten das mit dem Phenyl, Toluenyl und Cumenyl homologe Radikal *Thymyl* $C_{20}H_{13}$.

Die hauptsächlichsten Verbindungen sind:

Cymol oder Thymylhydrür	$C_{20}H_{14}$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$,
Thymyloxydhydrat	$C_{20}H_{14}O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}O\\HO\end{matrix}\right\}$,
Thymyl-Schweflige Säure oder Sulfocymolsäure	$C_{20}H_{14}S_2O_6$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_4$,
Thymyl-Schwefelsäure	$C_{20}H_{14}S_2O_8$	$= \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6$.

Die Thymylverbindungen schliessen sich direct an die Verbindungen der Camphergruppe an: unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien verliert nämlich der Campher die Elemente des Wassers und verwandelt sich in Cymol oder Thymylhydrür. Eben so stehen die Thymylverbindungen mit den Cumylverbindungen in innigem Zusammenhange, indem Cuminol durch weingeistige Kalilösung Thymyloxydhydrat (Cuminalkohol) liefert. Sie schliessen sich endlich auch den Verbindungen der Toluylreihe an, insofern die Toluylsäure beim Behandeln mit Salpetersäure Cymol liefert.

Cymol oder Thymylhydrür.

Syn.: Cymen, Camphogen.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14} = C_{20}H_{13}, H$.

§ 1867. Das Cymol[1]) findet sich mit Cumylhydrür oder Cuminol gemengt in dem Römischkümmelöl (*Cuminum Cyminum*) (Cahours und Gerhardt). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure (Dumas) oder von Chlorzink (Gerhardt) auf den Campher der Laurineen:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Campher.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{20}H_{14}}_{\text{Cymol.}}.$$

Endlich entsteht es neben cuminsaurem Kali, wenn man Cuminalkohol anhaltend mit weingeistiger Kalilösung kocht:

$$3\,\underbrace{C_{20}H_{14}O_2}_{\text{Cuminalkohol.}} + KO, HO = \underbrace{C_{20}H_{11}KO_4}_{\text{Cuminsaur. Kali.}} + 2\,\underbrace{C_{20}H_{14}}_{\text{Cymol.}} + 4\,HO.$$

Das Cymol lässt sich von dem Cumylhydrür nicht durch fractionirte Destillation des Kümmelöles trennen. Obgleich es flüchtiger als das Cumylhydrür ist, so reisst es doch immer eine gewisse Menge des letzteren mit sich fort. Es ist daher nach Noad[2]) am vortheilhaftesten, die bei der Destillation des Römischkümmelöls zuerst übergehenden zwei Drittheile des Destillats wiederholt über geschmolzenes

---

1) Gerhardt und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 102, 372; Gerhardt, Revue scientif. XIV. p. 183; Kraut, Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 66; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 150; Pharm. Centralbl. 1855 p. 107; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 586. — Durch Zersetzen des Terpentinöls mit Kohlensäure erhielt Deville ein Oel von der Zusammensetzung des Cymols. Siehe § 1875.

2) Noad, Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 281.

Kali zu rectificiren, bis sich das in einer graduirten Vorlage aufgefangene Destillat nicht mehr verringert. Im Durchschnitt erhält man aus 1 Kilogr. rohem Kümmelöl etwa 450 Gr. Cymol. Um es wasserfrei zu erhalten, digerirt man einige Zeit über Chlorcalcium und destillirt von Neuem.

Nach Kraut wird aus dem käuflichen Kümmelöl durch Destillation bis zu 200° das Cymol nebst etwas Cumylhydrür ausgetrieben und aus dem Destillat das Cumylhydrür durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron entfernt (§ 1853).

Zur Darstellung des Cymols aus dem Campher braucht man nur den Campher mit wasserfreier Phosphorsäure, oder was vortheilhafter ist, mit geschmolzenem Chlorzink zu destilliren. Der Campher wird von diesem Salze leicht angegriffen: man bringt einige Stückchen in eine geräumige Retorte und erhitzt sie, bis die Masse teigig zu werden beginnt; darauf setzt man den Campher in kleinen Portionen hinzu. Das Gemisch bläht sich etwas auf und wird schwarz. Es geht eine noch campherhaltige Flüssigkeit über, die man durch Rectification über Chlorzink von dem Campher befreit. Die Operation geht ruhig vor sich und giebt viel Cymol. Sie erfordert nur eine verhältnissmässig geringe Menge von Chlorzink.

Das Cymol erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende, angenehm nach Citronen riechende Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht = 0,861 bei 14°. Es siedet bei 175°; seine Dampfdichte = 4,59—4,70. An der Luft bleibt es unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. (Das durch Umwandelung des Camphers erhaltene Cymol besitzt nicht den Citronengeruch des natürlichen Cymols; man kann ihm aber diesen Geruch ertheilen, indem man es in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und durch Wasserzusatz wieder abscheidet.)

Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an; rauchende Schwefelsäure löst es unter Bildung von Thymyl-Schwefelsäure. Mittelstarke Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an; beim Erhitzen entwickeln sich aber rothe Dämpfe und das Cymol verwandelt sich endlich in Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure. Bei Anwendung von rauchender Salpetersäure ist die Einwirkung eine sehr heftige, zugleich bildet sich dabei aber ein gelbes Harz. Anhaltende

Behandlung mit Chromsäure oder mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure lassen das Cymol unverändert. Uebermangansäure wirkt schnell darauf ein, aber es scheint sich keine Säure zu bilden.

Aetzkali, flüssiges oder festes, ist ohne Einwirkung auf das Cymol. Chlor und Brom greifen es schon in der Kälte unter Bildung eines gechlorten oder gebromten Körpers an, der bei der Destillation zersetzt wird.

Binitrocymol, $C_{20}H_{12}(NO_4)_2$. Wenn man nach Kraut in ein Gemisch von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure Cymol vorsichtig tröpfelt, das Gemenge auf 50° erwärmt und 1—2 Tage stehen lässt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine braune, anfangs flüssige, dann krystallinische Masse aus, die in siedendem Alkohol sich löst. Beim Erkalten dieser Lösung fallen amorphe Massen zu Boden und aus der verdunsteten Lösung scheidet sich das Binitrocymol in farblosen, irisirenden rhombischen Tafeln aus, die bei 54° schmelzen, in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind, und an der Luft erhitzt, verpuffen.

Thymyloxydhydrat.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}O_2 = C_{20}H_{13}O, HO$.

§ 1867a. Man kennt mehrere Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{14}O_2$. Die eine derselben ist der *Cuminalkohol*, eine andere das *Thymol*, der sauerstoffhaltige Antheil des Thymianöles.

§ 1867b. Cuminalkohol, $C_{20}H_{14}O_2$. Diese Verbindung[1]) wurde von Kraut in derselben Weise aus dem Cuminol dargestellt, wie Cannizzaro den Benzalkohol aus dem Benzoylhydrür erhielt.

Wird Cuminol (Cumylhydrür) mit dem mehrfachen Volumen einer concentrirten weingeistigen Kalilösung gekocht, so dass die Dämpfe zurückfliessen, so hat sich nach einer Stunde alles Cuminol in cuminsaures Kali, Cuminalkohol und Cymol zerlegt. Letzteres ist ein secundäres Product durch die Einwirkung des Kalis auf den Cuminalkohol.

Die Gleichung, welche die Bildung des Cuminalkohols aus dem Cuminol ausdrückt, ist demnach folgende:

---

1) Kraut (1854), Ann. der Chem. und Pharm. XCII. p. 66; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 159; Pharm. Centralbl. 1855 p. 107; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 586.

$$\underbrace{2\,C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Cuminol.}} + KO,\,HO = \underbrace{C_{20}H_{11}KO_4}_{\text{Cuminsaures Kali.}} + \underbrace{C_{20}H_{14}O_2}_{\text{Cuminalkohol.}}$$

Bei der Destillation der durch Wasser abgeschiedenen öligen Schicht mit Wasser gehen Cuminalkohol und Cymol über; sie werden von dem mit übergegangenem Wasser abgehoben, zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Cuminol mit zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt, dann entwässert und durch fractionirte Destillation getrennt.

Der Cuminalkohol ist eine farblose, schwach aromatisch riechende und brennend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit, die bei 243° ohne Zersetzung siedet und selbst bei längerer Berührung mit Luft nicht sauer wird. Er ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Mit Kalium erwärmt, bildet er unter Wasserstoffentwickelung eine feste Masse, die durch Wasser in Kali und Cuminalkohol zerfällt. Durch starke Salpetersäure wird er nur in Cuminsäure verwandelt; mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine harzartige, spröde Masse.

Durch Erwärmen des Cuminalkohols oder seiner Kaliumverbindung mit Benzoylchlorür bildet sich der *Benzoësäureäther des Cuminalkohols* als eine butterartige, undeutlich krystallinische Masse, die nicht unzersetzt destillirt werden kann, durch Kalilauge schon in der Kälte zerlegt wird und beim Waschen mit Wasser dieses stets aufs Neue säuert.

Durch anhaltendes Sieden mit weingeistiger Kalilösung bildet der Cuminalkohol cuminsaures Kali und Cymol.

§ 1868. Thymol, $C_{20}H_{14}O_2$, *der sauerstoffhaltige Antheil des Thymianöles*[1]). Diese Substanz scheint den sauerstoffhaltigen Antheil des Thymianöles (*Thymus vulgaris*) und des Monardaöles[2]) (*Monarda punctata*) auszumachen.

---

1) Doveri, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XX. p. 174; Journ. für prakt. Chem. XLI. p. 318; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 374; Pharm. Centralbl. 1847 p. 539; Lallemand, Compt. rend. XXXVII. p. 498; XXXVIII. p. 1022; Journ. für prakt. Chem. LX. p. 431; LXII. p. 295; Pharm. Centralbl. 1853 p. 755; 1854 p. 513; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 517; 1854 p. 592.

2) Arppe, Ann. der Chemie und Pharm. LVIII. p. 42.

Nach Doveri ist das Thymianöl von braunrother Farbe und setzt bei längerem Aufbewahren eine campherartige Substanz an den Wänden des Gefässes, in denen es aufbewahrt wird, ab. Nach dem Rectificiren erscheint es als gelbliche Flüssigkeit von 0,905 spec. Gew., die Lakmus schwach röthet. Es siedet bei etwa 150°; der Siedepunkt steigt aber schnell bis auf 175—180°, bei welcher Temperatur viel Flüssigkeit übergeht. Sodann steigt der Siedepunkt nochmals bis auf 230—235°. Daraus geht hervor, dass das Thymianöl ein Gemenge von mindestens zwei Oelen ist.

Nach Lallemand besteht das Thymianöl aus einem Kohlenwasserstoff, *Thymen*, von der nämlichen Zusammensetzung wie das Terpentinöl (§ 1900) und einem sauerstoffhaltigen, krystallinischen Antheile, dem *Thymol*, welcher mit dem Cuminalkohol isomer ist.

Das Thymol beträgt etwa die Hälfte des Thymianöls; es krystallisirt bei längerem Stehen des Oeles in kleiner Menge in schiefen, rhombischen Säulen heraus; es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt stechend und pfefferartig, schmilzt bei 44° und bleibt nach dem Schmelzen noch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig, destillirt ohne Zersetzung bei 230° über, löst sich reichlich in Alkohol und in Aether, wenig in Wasser, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht.

Vorstehende Eigenschaften stimmen nahezu mit denjenigen des festen Bestandtheiles des Monardaöles überein. Nach Arppe besitzen die aus diesem Oele sich abscheidenden Krystalle Thymiangeruch, erscheinen in rhombischen Tafeln von 97° 30′, schmelzen bei 48° und erstarren von Neuem bei 38°; ihr Siedepunkt ist bei 220°; sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether.

Arppe fand in den Krystallen des Monardaöles Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche mit der Formel $C_{20}H_{14}O_2$ übereinstimmen. Doveri, welcher das feste Thymol nicht kannte, analysirte den bei 230° siedenden Antheil des Thymianöles; die Dampfdichte dieses Antheiles betrug 5,511—5,546.

	Doveri.				*Arppe.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	79,7	78,7	78,7	78,7	79,77	80,00	80,00
Wasserstoff	10,0	10,3	10,2	9,9	9,25	9,52	9,33
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	10,67
							100,00.

Das Thymol ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, doch löst es

sich in Kali und Natron auf. Bei etwas gesteigerter Temperatur löst es sich in concentrirter Schwefelsäure und bildet die Thymyl-Schwefelsäure.

Salpetersäure wirkt heftig auf das Thymol ein und verharzt es.

Nach Doveri verwandelt wasserfreie Phosphorsäure das Thymol in einen gegen 180° siedenden Kohlenwasserstoff (Analyse: 89,2 Kohlenstoff, 10,0 Wasserstoff; vielleicht $C_{20}H_{12}$).

Chlor greift es lebhaft an.

Oxydationsderivate des Thymols.

§ 1868a. Nach Lallemand[1]) geht das Thymol bei der Einwirkung oxydirender Agentien wie Chromsäure oder eines Gemenge von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in eine mit dem Chinon (§ 1460) homologe Substanz über.

Das Thymoyl — mit diesem Namen bezeichnet Lallemand das neue Product — enthält $C_{24}H_{16}O_4$. Zur Darstellung desselben mischt man das Thymol mit überschüssiger Schwefelsäure und bringt die mit dem 5—6fachen Volumen Wasser verdünnte Flüssigkeit in einer Retorte zu überschüssigem Mangansuperoxyd. Die Masse erhitzt sich stark und die Destillation beginnt; wird sie durch einige glühende Kohlen unterhalten, so geht eine wässrige Flüssigkeit über, welche mit orangegelben, öligen Tröpfchen gemischt ist. Letztere erstarren sofort. Der wässrige Theil besteht nur aus verdünnter Ameisensäure. Ausserdem findet sich in der Vorlage ein bräunliches, festes Harz, das sich in Wasser mit rother Farbe löst.

Die in der Vorlage erstarrte Masse wird in heissem oder besser in ätherhaltigem Alkohol gelöst, aus welchem sie sich bald krystallisirt abscheidet.

Das Thymoyl krystallisirt in schönen, orangegelben, starkglänzenden, viereckigen Tafeln. Bei 48° schmilzt es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; bei 100° verbreitet es starke Dämpfe. Versucht man es zu destilliren, so steigt die Temperatur schnell bis auf 235°, und, während ein grosser Theil unverändert in den Retortenhals sublimirt, zersetzt es sich und hinterlässt einen dunkelrothen, öligen,

---

1) Lallemand (1854), Compt. rend. XXXVIII. p. 1022; XXXIX. p. 723; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 295; Pharm. Centralbl. 1854 p. 513; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 592.

nach dem Erstarren violett werdenden, irisirenden Rückstand. Das Thymoyl besitzt einen sehr starken, aromatischen, etwas an Jod erinnernden Geruch, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol wenig, in Aether sehr leicht löslich; durch letzteren wird es jedoch, wenn es längere Zeit mit ihm in Berührung bleibt, verändert.

Rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es in der Kälte in grosser Menge; Wasser scheidet es daraus unverändert ab. Mit der Zeit oder bei höherer Temperatur veranlassen diese Säuren die Bildung neuer Producte. Auch Chlor wirkt sehr langsam und nur in der Wärme ein, wobei sich gechlorte Substitutionsproducte bilden. Ammoniak löst es allmälig auf und nimmt dabei eine schwärzlich-rothe Farbe an. Die übrigen Alkalien verhalten sich eben so.

Reducirende Agentien verhalten sich gegen das Thymoyl genau so wie gegen das Chinon, wobei Wasserstoff fixirt und folgender Körper gebildet wird.

Das Thymoylol, $C_{24}H_{18}O_4$ bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung der schwefligen Säure auf Thymoyl. Es krystallisirt aus schwachem Alkohol, beim Erkalten in kleinen, farblosen Prismen, die sich wenig in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen.

Oxydirende Agentien, Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure, Chlorwasser entziehen dem Thymoylol Wasserstoff und verwandeln es in Thymoyl.

Eine Verbindung von Thymoylol mit Thymoyl, $C_{24}H_{18}O_4$, $C_{24}H_{16}O_4$ wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtsmengen beider Substanzen in alkoholischer Lösung zusammengiesst. Das Gemisch nimmt sogleich eine dunkelrothe Farbe an und setzt beim Erkalten schöne prismatische Krystalle ab, welche im durchgelassenen Lichte violette Farbe, im reflectirten Lichte einen bronzefarbenen Metallglanz, ähnlich dem der Flügeldecken vieler Coleopteren besitzen.

Verdünnte Ameisensäure, welche bei der Bereitung des Thymoylols in reichlicher Menge destillirt, wirkt auf dasselbe ebenfalls wie ein reducirender Körper und verwandelt es in Thymoylol, zum Theil mit Thymoyl verbunden. Dieselbe Verbindung bildet sich in der ersten Phase der Einwirkung von schwefliger Säure auf Thymoyl, so wie von oxydirenden Agentien auf Thymoylol.

Die Analysen vorstehender Verbindungen sind bis jetzt noch nicht veröffentlicht. Es ist nicht zu erklären, auf welche Weise sich diese Körper durch Oxydation des Thymols, dessen Molekül nur C_{20} enthält, bilden können.

Gechlorte Derivate des Thymols.

§ 1869. Lässt man auf Thymol im diffusen Lichte Chlorgas einwirken, so entwickelt sich Salzsäure und man erhält eine gelbliche, zähe Flüssigkeit von sehr anhaltendem Camphergeruche. Nach Lallemand enthält dieses Product $C_{20} H_8 Cl_6 O_2$.

Anhang zum Thymyloxydhydrat.

§ 1870. Kümmelöl [1]). Das ätherische Oel des Kümmelsamens (*Carum Carvi*) ist ein Gemenge zweier Substanzen, die eine derselben, das Carven, ist isomer mit dem Terpentinöl (§ 1886), die andere, das Carvol, ist mit dem Thymyloxydhydrat isomer.

Das spec. Gewicht des Kümmelöles = 0,938. Sein Siedepunkt ist nicht constant; es beginnt gegen 190° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber nach und nach bis auf 245°.

Durch wiederholtes Fractioniren gelingt es, die beiden Substanzen, aus denen das Kümmelöl besteht, von einander zu trennen; die Anwendung chemischer Mittel ist aber vortheilhafter, wenn es sich darum handelt, das Carvol oder den sauerstoffhaltigen Antheil rein darzustellen.

Varrentrapp isolirt das Carvol durch Darstellung der krystallisirten Verbindung desselben mit Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung wird durch Digestion mit weingeistiger Kalilösung zerstört; Wasser scheidet aus dem Gemisch ein Oel aus, das man über Chlorcalcium trocknet und rectificirt.

Dieses Oel siedet über 250° (Varrentrapp; nach Völckel siedet es zwischen 225 und 228°; dieser Siedepunkt steigt aber allmälig in Folge theilweiser Zersetzung des Oeles unter dem Einflusse der Wärme). Sein spec. Gewicht = 0,953 bei 15°.

---

1) Völckel, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 308; LXXXV. p. 246; Berzelius' Jahresber. XXI. p. 346; Liebig und Kopp's Jahresber. 1843 p. 511; Schweizer, Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 257; Berzelius' Jahresber. XXII. p. 322; Varrentrapp, Handwörterbuch der Chemie Bd. IV. p. 686.

Die Zusammensetzung ist $C_{20} H_{14} O_2$.

	Varrentrapp.	*Völckel.*			*Theorie.*
Kohlenstoff	79,80	80,04	80,17	80,22	80,00
Wasserstoff	9,31	9,45	9,54	9,38	9,33
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	10,67
					100,00.

Das Carvol wird durch Schwefelsäure heftig angegriffen und durch Salpetersäure verharzt.

Es verbindet sich mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

Schwefelwasserstoffsaures Carvol (Carvolsulfhydrat), $2 C_{20} H_{14} O_2$, $2 SH$ wird auf folgende Weise erhalten: Man mischt den weniger flüchtigen Theil des Kümmelöles (den über 190° siedenden Antheil) mit einem gleichen Volumen Alkohol, der mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff frisch gesättigt worden ist; das Gemenge erwärmt sich nach kurzer Zeit, trübt sich und gesteht zu einer gelblichen Krystallmasse. Man bringt sie nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf ein Filter, lässt die Masse abtropfen und wäscht sie schnell mit kaltem Alkohol aus, bis sie völlig weiss erscheint. In kochendem Alkohol ist die auf dem Filter bleibende weisse, seidenartig glänzende, krystallinische Masse nur bei längerem Sieden in grösserer Menge löslich, krystallisirt aber beim langsamen Erkalten dann oft in mehr als zolllangen, $^1/_2$ Linie breiten, atlasglänzenden weissen Nadeln, die schmelzbar, bei vorsichtigem Erhitzen zum grössten Theile unzersetzt flüchtig sind und mit hellleuchtender, stark russender, nach schwefliger Säure riechender Flamme verbrennen.

Schwefelwasserstoffsaures Sulfocarvol (Sulfocarvolsulfhydrat), $2 C_{20} H_{14} S_2$, $2 HS$ zeigt die vorstehende Zusammensetzung, in welcher der Sauerstoff des Carvols durch Schwefel ersetzt worden ist. Diese Verbindung bildet sich, wenn man in in Alkohol aufgelöstes oder darin suspendirtes Carvolsulfhydrat Schwefelwasserstoffgas leitet. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein sehr zähes, schweres, etwas gelbliches Oel am Boden des Gefässes aus, welches zuletzt dicker und zäher als Terpentin ist. Das Product ist in Aether löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkohol in weissen Flocken gefällt, die sich bei längerem Stehen zu einer harzigen Masse zusammenballen. Nach dem Trocknen erscheinen sie als eine sehr spröde, leicht pulverisirbare Masse.

Die ätherische Lösung des Sulfocarvolsulfhydrates fällt eine

ätherische Lösung von Quecksilberchlorid weiss, der Niederschlag hat aber keine constante Zusammensetzung. Eben so ist es mit dem Niederschlage, der sich in einer Lösung von Platinchlorid bildet.

Salzsaures Carvol (Carvolchlorhydrat), $C_{20}H_{14}O_2$, HCl ist ein Oel, das man erhält, wenn man durch reines Carvol zuerst einen Strom salzsaures Gas, dann einen Luftstrom leitet.

Cyanwasserstoffsäure wird gleichfalls von dem Carvol in beträchtlicher Menge absorbirt; ein Luftstrom verjagt aber diese Säure wieder.

§ 1871. Schweizer bezeichnet mit dem Namen Carvacrol ein Oel, das sich beim Behandeln von Kümmelöl mit Kali oder glasiger Phosphorsäure bildet. Nach Gerhardt ist dieses Oel nur eine isomere Modification des Carvols.

Mengt man Kümmelöl mit gepulvertem Kalihydrat, so bräunt es sich und man erhält bei der Destillation nur reines Carven. Sobald der Rückstand in der Retorte dick zu werden beginnt, fährt man fort mit Wasser zu destilliren. Man löst den Rückstand in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Das Carvacrol scheidet sich mit einer Harzsubstanz gemischt ab. Man reinigt es durch Rectification.

Glasige Phosphorsäure bewirkt dieselbe Umwandlung; Schweizer zieht selbst dieses Agens dem Kali vor.

Man erhält ferner das Carvacrol beim Behandeln von Kümmelöl mit Jod. Letzteres löst sich in dem Kümmelöl in reichlicher Menge unter Erwärmen auf; wenn man die Lösung destillirt und wiederholt cohobirt, so lange als sich noch Jodwasserstoffsäure entwickelt, und das Destillat mit Kali wäscht, so erhält man ein öliges Product, das sich wie ein Gemenge von Carvacrol und Carven verhält.

Endlich findet sich noch Carvacrol (Campherkreosot) unter den Producten der Einwirkung des Jods auf den Campher der Laurineen[1]; die Reaction ist wahrscheinlich folgende:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Campher.}} + J_2 = 2\,HJ + \underbrace{C_{20}H_{14}O_2}_{\text{Carvacrol.}}.$$

Nach Völckel[2] scheint es, dass das Carvol schon durch

1) Schweizer, Journ. für prakt. Chem. XXVI. p. 118.

2) Völckel, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXV. p. 249.

bloses Erhitzen bis zum Kochen in geringer Menge in Carvacrol übergeht.

Im reinen Zustande ist das Carvacrol farblos und dickflüssig, besitzt einen dem Kreosot ähnlichen Geruch und Geschmack, löst sich wie dieses in Kalilauge, unterscheidet sich aber von dem Kreosot dadurch, dass es leichter als Wasser ist. Es löst sich darin in kleiner Menge auf.

Es siedet bei 232°; seine Dämpfe greifen die Respirationsorgane an. Es brennt mit leuchtender, stark russender Flamme.

Zusammensetzung [1]: $C_{20} H_{14} O_2$ [2]).

	Schweizer.		*Theorie.*
	a.	b.	
Kohlenstoff	80,34	80,72	80,00
Wasserstoff	9,61	9,66	9,33
Sauerstoff	,,	,,	10,67
			100,00

Das Carvacrol absorbirt Ammoniakgas, giebt es aber beim Erwärmen zum grössten Theile wieder ab.

Salpetersäure greift es lebhaft an und verharzt es. Mit Kalihydrat gemischt, bräunt sich das Carvacrol sofort unter Erhitzen; das Gemenge verdickt sich und verharzt, wenn man die Reaction durch Erwärmen begünstigt.

In der Kälte wirkt das Kalium nur sehr langsam auf das Carvacrol ein; wenn man aber erhitzt, findet lebhafte Zersetzung unter Wasserstoffentwickelung statt. Die Masse verdickt sich, wird braun und beim Erkalten vollständig fest; Wasser scheidet daraus von Neuem das Carvacrol mit etwas Harz gemengt ab.

---

1) Schweizer nimmt die Formel $C_{40} H_{22} O_3$ an. *a* war mit Kalihydrat, *b* mit glasiger Phosphorsäure dargestellt. Der Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff rührt wahrscheinlich von einer Beimengung von Carven her.

2) Völckel (a. a. O., p. 250) nimmt für das Carvacrol die Formel $C_{20} H_{20} O_2$ an, welche erfordert:

Kohlenstoff	83,33
Wasserstoff	9,26
Sauerstoff	7,41
	100,00.

Er geht aber bei Aufstellung derselben von Schweizer's, nach dem *älteren* Atomgewicht des Kohlenstoffs berechneten Analysen aus.

Thymyl-Schweflige Säure.

Syn.: Sulfocymolsäure, Sulfocamphinsäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}S_2O_6 = C_{20}H_{13}O, HO, S_2O_4$.

§ 1872. Diese Säure bildet sich beim Auflösen von Cymol in rauchender Schwefelsäure. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf; vermindert man alle Erhitzung, so entwickelt sich keine schweflige Säure und man erhält eine rothbraune Flüssigkeit. Man verdünnt sie mit Wasser und sättigt sie in der Wärme mit koblensaurem Baryt oder Bleioxyd.

Die thymyl-schweflige Säure lässt sich durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Lösung im Vacuum darstellen.

Sie bildet kleine zerfliessliche Krystalle.

Das *Barytsalz*[1]), $C_{20}H_{13}BaS_2O_6 + 4$ Aq. setzt sich beim Abdampfen in stark glänzenden Schuppen ab. Es krystallisirt sehr leicht und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; sein Geschmack ist bitter, hintennach süsslich und ekelerregend. Es enthält 4 At. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Seine Lösung kann bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sie sich zersetzt. Sie fällt Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd etc. nicht.

Cahours und Gerhardt erhielten einmal unter nicht genau ermittelten Bedingungen ein Barytsalz, welches $C_{40}H_{27}BaS_2O_6$ zu enthalten schien und einer Säure entsprach, welche 2 At. Cymol $= 2C_{20}H_{14}$, S_2O_6 enthielt. Dieses Salz erschien als eine verworrene Masse, die nichts Regelmässiges zeigte und in Wasser und Alkohol unendlich leichter löslich war, als das vorstehende Salz. Es enthielt 15,5 Proc. Baryum (das vorstehende getrocknete Salz enthält im getrockneten Zustande 24,3 Proc. Baryum).

Das *Bleisalz*, $C_{20}H_{13}PbS_2O_6 + 4$ Aq. erscheint in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 120° 10,3 Proc. = 4 At. Krystallwasser verlieren.

---

1) Gerhardt und Cahours (1840), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 106.

Thymyl-Schwefelsäure.

Syn.: Thymolschwefelsäure, Sulfothymolsäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}S_2O_8 = C_{20}H_{13}O, HO, S_2O_6$.

§ 1873. Diese Säure[1]) bildet sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Thymol, d. i. den sauerstoffhaltigen Antheil des Thymianöles. In der Wärme löst sich das Thymol in dieser Säure auf und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer in Wasser sehr leicht löslichen Krystallmasse.

Die Lösung der Thymyl-Schwefelsäure giebt nach dem Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd oder Baryt beim Abdampfen Krystallkrusten, die sich in absolutem Alkohol auflösen. Vermittelst eines dieser Salze lassen sich leicht die übrigen thymyl-schwefelsauren Salze darstellen.

Diese Salze enthalten $C_{20}H_{13}MO_2, S_2O_6$.

II. *Die Terpentingruppe.*

§ 1874. Diese Gruppe umfasst das Terpentinöl $C_{20}H_{16}$, die zahlreichen mit demselben isomeren Körper und seine Derivate. Diese Substanzen schliessen sich durch die Metamorphose des Borneols (festen Borneocamphers), welches durch wasserentziehende Agentien in einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff verwandelt wird, an die Camphersäuregruppe an; sie sind ferner durch das Toluidin (§ 1820) mit der Toluylgruppe verknüpft, insofern diese Base sich durch Oxydation des Terpentinöles bildet.

Terpentinöl und damit isomere Körper.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

§ 1875. Dieser, schon im achten Jahrhundert von Marcus Grächus[2]) beschriebene Körper wird durch Destillation des Terpintins, d. h. eines Gemenges von Harz und ätherischem Oel, das aus den Bäumen der Familie der Coniferen ausfliesst, entweder für sich oder mit Wasser, gewonnen. Der Rückstand der Destillation bildet das Colophonium.

---

1) Lallemand (1853), a. a. O.

2) Kopp, Geschichte der Chemie Bd. IV. p. 392.

Das im Handel vorkommende Terpentinöl ist durch die Einwirkung der Luft immer etwas harzhaltig geworden. Um es rein zu erhalten, wird es nochmals mit Wasser rectificirt. Oft enthält es auch Ameisensäure[1]).

Im rectificirten Zustande ist es wasserhell, sehr dünnflüssig, von durchdringendem balsamischem Geruch und von 0,86 spec. Gewicht; seine Dampfdichte = 4,76 (4 Volumen); es siedet bei 160° und löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. In Wasser ist es fast unlöslich, theilt diesem aber seinen Geruch mit. Es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes ab.

Das käufliche Terpentinöl ist in seinen physikalischen Eigenschaften und besonders in dem Rotationsvermögen etwas modificirt; diese Modificationen haben ihren Grund theils in der Einwirkung von Substanzen, mit denen das Terpentinöl im Terpentin sich findet, theils aber auch in der Einwirkung der Wärme während der Destillation des Terpentins.

Will man sich reines, nicht verändertes Terpentinöl verschaffen, so muss man die in dem Terpentin enthaltenen Säuren vorher sättigen und sodann im Vacuum destilliren. Nach Berthelot ist das Oel, das man durch Destillation des französischen Terpentins im leeren Raume im Wasserbade erhält, nur ein Kohlenwasserstoff. Sein spec. Gew. = 0,864 bei 15°; sein Siedepunkt liegt zwischen 159 und 163°[2]). Sein Rotationsvermögen ist = — 36,5° nach links. (Wenn man die Destillation des Terpentinöles aus einem Oelbade bei 150—180° fortsetzt, so destillirt ein Gemenge über, dessen letzte Antheile bis zu 3,9 Proc. Sauerstoff enthalten.) Das nach dem nämlichen Verfahren dargestellte englische Terpentinöl lenkt merkwürdigerweise die Polarisationsebene nach rechts ab.

---

1) Blanchet und Sell, Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 260; Poggend. Annal. XXIX. p. 133; Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L. p. 230; Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 245; Poggend. Annal. XXVI. p. 530; Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. Janv. 1840 p. 1; Deville, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 37; Journ. für prakt. Chem. XXII. p. 81, 158; Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 223; XL. p. 5; Compt. rend. XXXV. p. 735; XXXVI. p. 425; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 342; LXXXIV. p. 350; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 224; LIX. p. 137; Pharm. Centralbl. 1853 p. 529; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 621; 1853 p. 519.

2) Das Rotationsvermögen des Terpentinöls wird durch fortgesetztes Sieden bei gewöhnlichem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre nicht verändert.

Das französische Terpentinöl des Handels scheint zugleich links und rechts ablenkende Kohlenstoffe zu enthalten. Die ersteren machen den hauptsächlichsten Theil davon aus und sieden gegen 160°; ihnen verdankt das Oel seine Haupteigenschaften. Die letzteren sind nur in kleiner Menge vorhanden und verflüchtigen sich erst gegen 250°.

Das feuchte Oel enthält oft eine krystallinische Substanz, $C_{20} H_{16}, 4 HO + 2 Aq.$ (*Hydrat*, § 1902), das man beliebig darstellen kann, wenn man ein Gemenge von Terpentinöl, Salpetersäure und Alkohol einige Zeit lang sich selbst überlässt.

An der Luft verharzt das Terpentinöl nach und nach, wird dick und verwandelt sich in ein saures Harz (§ 1915). Dabei bildet sich auch Ameisensäure [1]). Das käufliche Oel verdankt dieser Säure häufig eine saure Reaction.

Man erhält die Ameisensäure direct bei der wiederholten Destillation des Terpentinöls mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und Schwefelsäure; es bildet sich zugleich eine Harzsäure (*Teretinsäure*), wenn man Terpentinöl mit Bleioxyd erhitzt. (Siehe *Oxydationsderivate* § 1911.)

Das Terpentinöl löst Schwefel auf (die Hälfte seines Gewichtes) und Phosphor. Es löst auch Kautschuk; diese Eigenschaft nimmt zu, wenn man das Oel zuerst wiederholt über freiem Feuer über Ziegelstein destillirt. (Es erleidet dabei eine physikalische Modification, in deren Folge das Rotationsvermögen abnimmt, Bouchardat [2]).)

Bei einer eigenthümlichen Zersetzung des Terpentinöls durch Wärme erhielten Gay-Lussac und Larivière einige andere Oele, von denen einige flüchtiger waren als das Oel selbst, andere weniger flüchtig. Die genannten Chemiker haben ihr Verfahren nicht veröffentlicht [3]).

Nach Sobrero absorbirt feuchtes Terpentinöl unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoffgas und bildet einen krystallisirten Körper $C_{20} H_{16} O_2, 2 HO$ (§ 1912).

Chlor wirkt heftig und unter grosser Wärmeentwickelung auf das Terpentinöl ein, so dass zuweilen Entzündung stattfindet; bei langsamer Einwirkung erhält man ein gechlortes Derivat (§ 1910).

---

1) Weppen, Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. p. 294 und Laurent, Journ. für prakt. Chem. XXVII. p. 316. Vergl. die Anmerkung Bd. I. p. 260.

2) Bouchardat, Compt. rend. XX. p. 1836.

3) Gay-Lussac und Larivière, Compt. rend. XII. p. 125.

Bei der Destillation von Chlorkalk und Wasser findet stürmische Einwirkung statt, es entwickelt sich Kohlensäure in reichlicher Menge und man erhält bei der Destillation Chloroform [1]).

Brom bildet mit Terpentinöl unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein vierfach gebromtes Derivat (§ 1911).

Abgekühltes Terpentinöl löst Jod unter Grünfärbung auf. In der Wärme und bei Anwendung von überschüssigem Jod entwickelt sich Jodwasserstoffsäure und zugleich geht eine schwärzlich zähe Flüssigkeit über, welche durch Kali entfärbt wird.

Die Quantität Salzsäure, welche vom Terpentinöl absorbirt wird, richtet sich je nach den Umständen, unter denen diese Absorption vor sich geht. Je langsamer sie geschieht, je mehr Säure wird absorbirt. Lässt man das Gas direct auf das Terpentinöl einwirken, so erhält man ein Monochlorhydrat (*künstlicher Campher* § 1905); geht dagegen die Sättigung in einigen Wochen mittelst wässriger Salzsäure vor sich, so verwandelt sich der grösste Theil des Oeles in Bichlorhydrat (§ 1906).

Bromwasserstoffsäure verbindet sich gleichfalls mit dem Terpentinöl (§ 1908).

Fluorwasserstoffsäure scheint sich nicht damit verbinden zu können; Kieselflusssäure wirkt eben so wenig ein.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, erhitzt sich das Terpentinöl bedeutend, wird roth und verwandelt sich nach und nach in zwei optisch unthätige, isomere Modificationen (§ 1876); erhitzt man das Gemisch, so entwickelt sich schweflige Säure in reichlicher Menge.

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet das Terpentinöl.

Salpetersäure wirkt energisch auf das Terpentinöl ein; die Producte variiren je nach der Concentration der Säure und der Menge der angewendeten Substanzen. Gewöhnlich erhält man Harzsubstanzen, Oxalsäure und Terpentinsäure (§ 1914).

Condensirt man die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sich bildenden Dämpfe, so erhält man eine Flüssigkeit,

---

1) Chautard, Compt. rend. XXXIII. p. 671; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 117; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 501.

welche kleine Mengen von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure enthält[1]). Zuweilen erhält man auch Blausäure.

Salpetrige Säure verwandelt das Terpentinöl in ein schwarzes harziges Product; während dieser Reaction, bei welcher sich die Temperatur bedeutend steigert, destillirt eine rothe Flüssigkeit über, deren Geruch sehr an bittere Mandeln und etwas Terpentinöl erinnert.

Glasige Phosphorsäure färbt das Terpentinöl ein wenig roth, wirkt aber ausserdem nur wenig ein.

Kohlensäure wirkt in der Kälte auf das Terpentinöl nicht ein, bei einer Temperatur aber, welche die Dunkelrothglühhitze nicht erreicht, bildet sich ein sehr dünnflüssiges Oel, das Brenzproducte enthält, während sich zugleich Kohlenoxydgas und Wasser entwickelt. Das rectificirte Oel scheint die Formel $C_{20}H_{14}$ zu haben (Deville).

Man hat übrigens:

$$C_{20}H_{16} + C_2O_4 = C_{20}H_{14} + C_2O_2 + 2\,HO.$$

Krystallisirbare Essigsäure verbindet sich weder in der Kälte noch in der Wärme mit dem Terpentinöl. Destillirt man ein Gemenge von geschmolzenem essigsaurem Kali, Terpentinöl und Schwefelsäure, so erhält man Essigsäure, Schwefelsäure und inactives Oel (Tereben und Colophen).

Kali verbindet sich nicht mit dem Terpentinöl; es hinterlässt jedoch, wenn es über Kali destillirt wird, einen flockigen und schwärzlichen Rückstand.

§ 1876. Modificationen des Terpentinöls. Das Terpentinöl kann in seinen physikalischen Eigenschaften eine Veränderung erleiden, ohne dabei seine Zusammensetzung zu verändern. Bald sind diese Veränderungen von Einfluss auf das polarisirte Licht, bald nicht.

A. *Active Modificationen*[2]). Das Terpentinöl beginnt schon sich zu verändern, wenn man es in Glasröhren eingeschmolzen bis 240

---

1) F. C. Schneider (1849), Wien. Akad. Ber. 1849 Nov. und Dec. 337; Ann. der Chem. und Pharm. LXXV. p. 101; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 447.

2) Berthelot (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXIX. p. 5; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 347; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 141; Pharm. Centralbl. 1853 p. 531; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 522.

—250° erhitzt. Wasser, Chlorcalcium und Chlorstrontium, Salmiak und vor Allem Fluorcalcium beschleunigen diese Umwandlung.

Bei 100° verändern schwache Mineralsäuren (Borsäure), organische Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure) und Chlorzink, sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur inactive Körper, gleichfalls das Terpentinöl. Diese veränderliche Einwirkung, je nach der Natur der angewendeten Säuren, findet statt, ohne dass diese Agentien in Lösungen eingehen; sie braucht zu ihrer Vollendung mehrere Stunden und geht nur in verschlossenen Gefässen vor sich.

Das Isoterebenthen und das Metaterebenthen sind die beiden activen Modificationen, die man beim Ueberhitzen des Terpentinöls erhält.

α) *Isoterebenthen.* Berthelot stellt diese Modification auf folgende Weise dar: Man erhitzt englisches Terpentinöl zwei Stunden lang bis auf 300° und destillirt es sodann. Das unter 250° Uebergehende wird für sich aufgefangen, das Destillat rectificirt und das bei 176 und 178° Uebergehende gesammelt.

Das Isoterebenthen ist eine leicht bewegliche, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, nach alten Citronenschaalen riechend. Sein spec. Gew. = 0,8432 bei 22°. Es siedet zwischen 176 und 178°. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Eben so wie das nicht modificirte Oel giebt es ein krystallisirtes Hydrat und zwei Chlorhydrate. Auch durch Säuren wird es in derselben Art wie das gewöhnliche Terpentinöl modificirt.

β) *Metaterebenthen.* Die in der Retorte nach der Abscheidung des Isoterebenthens zurückbleibende Flüssigkeit enthält ein Gemenge mehrerer Körper mit verschiedenem Siedepunkte. Destillirt man das Gemenge, bis die Temperatur 360° überschritten hat, so bleibt in der Retorte eine eigenthümliche Flüssigkeit, das Metaterebenthen zurück und zwar in um so grösserer Menge, je länger und stärker das Terpentinöl über seinen Siedepunkt erhitzt worden ist.

Das Metaterebenthen ist gelblich und zähflüssig, riecht namentlich beim Erwärmen stark und unangenehm, hat ein spec. Gew. von 0,913 bei 20°, verflüchtigt sich über 360° ohne bemerkliche Zersetzung, dreht die Polarisationsebene schwach nach links, absorbirt reichlich Sauerstoff unter Annahme der Consistenz des Colophoniums. Es absorbirt gleichfalls salzsaures Gas.

B. *Inactive Modificationen.* Man erhält dieselben entweder

durch Behandeln des Terpentinölmonohydrates (künstl. Campher) mit Kalk, oder durch Behandeln des Terpentinöls selbst mit concentrirter Schwefelsäure.

α) *Tereben.* Deville befolgt für die Darstellung des Terebens und Colophens folgenden Gang. Man bringt in einen Ballon, der in einer Kältemischung steht, Terpentinöl und sehr wenig Schwefelsäure ($^1/_{20}$ vom Gewicht des Terpentinöls), so viel jedoch, dass das Product nach starkem Umschütteln dunkelroth und zähe erscheint. Man lässt 24 Stunden lang absetzen, decantirt die obere Schicht und findet auf dem Boden des Ballons einen schwarzen, sehr sauren Rückstand. Beim Erhitzen der rothen zähen Flüssigkeit bemerkt man, dass nach schwacher Entwickelung von schwefliger Säure die Flüssigkeit farblos wird; sie wandelt sich dabei in ein Gemenge von Tereben und Colophen um. Das Tereben geht zuerst über; sobald nichts übergeht, erhitzt man stärker, damit auch das Colophen übergehe. Wann das so dargestellte Tereben sein (stets sehr schwaches) Drehungsvermögen beibehalten hat, so entzieht eine einmalige Rectification über Schwefelsäure die Spuren von Oel, denen es noch Drehungsvermögen verdankt.

Das Tereben ist flüssig wie Terpentinöl, sein Geruch ist aber angenehmer und an Thymian erinnernd. Es siedet bei der nämlichen Temperatur, wie das Terpentinöl und besitzt dieselbe Dampfdichte (4,812) und dasselbe specifische Gewicht (0,864 bei 8°); es ist aber weit weniger veränderlich und widersteht oxydirenden Agentien besser.

Es verbindet sich mit salzsaurem Gase zu einer Flüssigkeit, welche $2\,C_{20}H_{16}$, HCl (Sub-Chlorhydrat) enthält.

Chlor greift das Tereben lebhaft an unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung eines vielfachen gechlorten Derivates. Die Einwirkung des Broms ist ähnlich. Nicht dasselbe gilt vom Jod: bringt man dasselbe mit Tereben zusammen und erhitzt, so findet einfach Auflösung statt, ohne dass sich Jodwasserstoffsäure entwickelt, und es bildet sich eine dunkelgrüne Flüssigkeit. Mit überschüssigem Jod erhält man Jodwasserstoffsäure und ein sehr veränderliches dickflüssiges Product.

Beim Behandeln von Tereben mit rauchender Schwefelsäure und Sättigen des Productes mit kohlensaurem Baryt, erhielt Gerhardt eine

gewisse Menge eines löslichen Salzes, welches $C_{20}H_{15}BaS_2O_6$ zu enthalten schien.

β) *Colophen*. Es ist das weniger flüchtige Oel, das man bei der Darstellung des Terebens erhält. Um es vollkommen rein zu erhalten, destillirt man es über eine Legirung von Kalium und Antimon.

Es bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Colophonium.

Das Colophen ist im durchfallenden Lichte farblos, in jeder andern Richtung des Lichtes betrachtet dunkelblau. Sein spec. Gew. = 0,940 bei 9°; sein Siedepunkt ist nahe bei 310 oder 315°. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{40}H_{32}$ ausgedrückt; es ist demnach mit dem Tereben polymer.

Es absorbirt salzsaures Gas unter Erhitzen und Bildung eines dunkelblauen Productes (*salzsaures Colophen*).

Chlorgas wird unter Erhitzung absorbirt und es bildet sich, ohne dass Gasentwickelung stattfindet, ein dem Colophonium ähnliches Harz. Das Product setzt sich aus Alkohol in kleinen spiessigen Krystallen ab, welche $C_{40}H_{32}$, 2 Cl_2 zu enthalten scheinen.

γ) Camphen (Dumas; *Dadyl*, Blanchet und Sell; *Tereben*, Soubeiran und Capitaine; *Camphilen*, Deville). Diese Verbindung wurde zum ersten Male von Oppermann dargestellt und bildet sich, wenn man Dämpfe von festem Terpentinölmonochlorhydrat durch ein stark erhitztes, mit gebromtem Kalk gefülltes Rohr leitet.

Es ist ein dem Tereben durchaus ähnliches Oel[1]), das sich aber von dem Tereben dadurch unterscheidet, dass es mit salzsaurem Gase einen flüssigen und festen Campher $C_{20}H_{16}$, HCl bildet, der kein Drehungsvermögen besitzt (Soubeiran und Capitaine).

Mit rauchender Salzsäure zusammengebracht, wird es gleichfalls in festes Monochlorhydrat (mit etwas flüssigem imprägnirt) verwandelt. Mit Brom erstarrt es. Mit einem Gemenge von Alkohol und Salpetersäure giebt es krystallisirtes Hydrat.

Zersetzt man die flüssige Modification des Monochlorhydrates durch Kalk, so erhält man ein Oel (*Peucyl*, Blanchet und Sell;

---

1) Nach Deville erhält man das Camphen nach diesem Verfahren immer mit Colophen gemengt.

Terebilen, Deville), das dem Campher ähnlich ist und ein spec. Gew. von 0,843 bei 21° besitzt (Deville).

§ 1877. Terpentin. So heisst das Weichharz, welches von selbst oder in Folge gemachter Einschnitte aus mehreren Pinusarten ausfliesst. Seine physikalischen Eigenschaften wechseln, wie es scheint, nach der Art, dem Alter des Baumes, der Zeit der Einsammlung und dem Klima.

Die Gewinnung des Terpentins beginnt im Frühjahr und endigt im Oktober. Während des Winters läuft aus den Einschnitten immer noch Terpentin; derselbe erhärtet aber zu gelblichweissen, undurchsichtigen Krusten und führt den Namen Galipot.

Aus dem vom Harz befreiten Holze erhält man durch eine Art von abwärts gehender Destillation (das Theerschwelen) den Theer. Durch Destillation desselben mit Wasser erhält man ein Gemenge von Terpentinöl mit brenzlichem Oel und Harz, das braun ist und stark und unangenehm riecht. Es wird Pechöl genannt. In der Destillirblase bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten erhärtet und Pech genannt wird. Letzteres wird indessen gewöhnlich durch Einkochen des Theers in offenen Kesseln bei gelinder Wärme bereitet.

Die im Handel vorkommenden Terpentinsorten sind:

a) *Gemeiner Terpentin* (*Terebinthina communis*) von *Pinus sylvestris* und *Pinus Abies.* Er ist dickflüssig, zähe, unklar, graugelb, schmeckt bitter, brennend und besitzt nur einen schwachen Geruch. Man gewinnt ihn in den Fichtenwaldungen Deutschlands, in Thüringen, auf dem Schwarzwalde etc.

b) *Venetianischer Terpentin* (*Terebinthina veneta*). Er wird von *Pinus Larix* gewonnen und kommt aus Tyrol, der Schweiz, aus Steyermark und Ungarn. Er ist klar, durchsichtig, farblos oder schwach gelblich und von Honigconsistenz; sein Geruch ist stark und unangenehm, sein Geschmack bitter und brennend.

c) *Französischer Terpentin,* von *Pinus maritima* in der Gegend von Bordeaux in grosser Menge gewonnen.

d) *Strassburger Terpentin* von *Pinus picea.*

e) *Karpathischer und Ungarischer Terpentin,* der erstere von *Pinus cembra* und der letztere von *Pinus Mughos.*

f) *Canadischer Terpentin* (*Balsamum canadense*) von *Pistacea Terebinthus;* er ist gelb, grünlich oder blaugrün, durchscheinend,

zähe und consistent wie Honig, riecht gut, zumal auf glühenden Kohlen und schmeckt weniger scharf als alle vorhergehenden Sorten.

Der Terpentin ist ein Gemenge von ätherischem Oele (§ 1875) und einem Harze (§ 1915). Er liefert gegen 25 Proc. Oel. Wird der Rückstand in der Destillirblase geschmolzen und durch Stroh geseiht, so erhält man das Burgunder Pech, welches, wenn es bis zur Entfernung aller Wässrigkeit geschmolzen wird, den Namen Colophonium oder Geigenharz führt.

Die Terpentinsorten äussern gegen das polarisirte Licht eine verschiedene Wirkung [1]). So lenkt der französische Terpentin gewöhnlich nach links ab, eben so wie das daraus durch Destillation gewonnene Terpentinöl. Der venetianische Terpentin lenkt nach rechts ab; das daraus gewonnene Oel nach links, aber nicht mit gleicher Intensität. Der im englischen Handel vorkommende Terpentin von *Pinus Tada* lenkt nach links ab, das Oel daraus nach rechts.

Die Anwendung des Terpentins und Terpentinöls in der Technik und in der Medicin ist bekannt.

Mit dem Terpentinöl isomere ätherische Oele.

§ 1878. Eine grosse Anzahl ätherischer Oele, die man durch Destillation von Blüthen und anderen Pflanzentheilen mit Wasser gewinnt, sind Gemenge sauerstoffhaltiger Oele mit Kohlenwasserstoffen, welche letztere mit dem Terpentinöl isomer sind. Diese Kohlenwasserstoffe, gewöhnlich *Camphene* genannt, sind sich in chemischer Beziehung äusserst ähnlich; sie verbinden sich sämmtlich mit salzsaurem Gase zu flüssigen oder festen Verbindungen (*künstlichem Campher*). Unter gewissen Bedingungen nehmen sie die Elemente des Wassers auf und bilden Stearoptene, welche dem Terpentinölhydrate oder dem Laurineencampher ähnlich sind. Mehrere darunter sind chemisch identisch und unterscheiden sich nur durch einige physikalische Eigenschaften, namentlich durch ihr Drehungsvermögen von einander. Diese Unterschiede sind aber zu wenig hervorstechend, als dass diese Oele als besondere und einem jeden ätherischen Oel eigenthümliche Bestandtheile betrachtet werden könnten.

---

1) Biot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 11, 191; Compt. rend. XXI. p. 1.

Mit Berücksichtigung der Dampfdichte und des Siedepunktes der Camphene lassen sich dieselben in zwei Abtheilungen bringen.

Das Molekül der einen Abtheilung wird wie z. B. das Terpentinöl durch $C_{20}H_{16}$, das der anderen wie das Copaivaöl und Cubebenöl durch $C_{30}H_{24}$ repräsentirt.

§ 1879. Athamântaöl[1]). Das frische Kraut von *Athamanta Oreoselinum* liefert ein Oel, dessen Geruch an Wachholder erinnert. Dieses Oel siedet bei 163°, hat ein spec. Gew. von 0,843 und ist dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt. Es enthält nur eine sehr geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Oeles. Mit salzsaurem Gas gesättigt, verwandelt sich das Athamantaöl in ein flüssiges Chlorhydrat $C_{20}H_{16}$, HCl, das wahrscheinlich mit dem flüssigen Terpentinölcamphen identisch ist.

§ 1880. Basilicumöl[2]). Man erhält es durch Destillation des Basilicumkrautes (*Ocymum Basilicum*) mit Wasser. Mit der Zeit setzt es prismatische Krystalle ab, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Terpentinölhydrates besitzen.

Der flüssige Theil des Basilicumöles ist noch nicht analysirt worden.

§ 1881. Bergamottöl[3]). Durch Auspressen der Schalen der Früchte von *Citrus Limetta* erhält man ein ätherisches Oel, welches ein Gemenge zweier Körper zu sein scheint, von denen der eine die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ hat; es ist aber schwierig, letzteren durch einfache Destillation zu isoliren. Das rectificirte Oel hat ein spec. Gew. von 0,869; sein Drehungsvermögen ist $= +25°$ nach rechts. Gewöhnlich reagirt es sauer in Folge der Anwesenheit einer kleinen Menge von Essigsäure. Es siedet bei etwa 183°; der Siedepunkt ist aber nicht constant.

Der am wenigsten flüchtige Theil des Oeles enthält Sauerstoff; er gab bei der Analyse:

---

1) Schnedermann und Winkler, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 336; Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 39.

2) Dumas und Peligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 334; Ann. der Chem. und Pharm. XIV. p. 75; Journ. für prakt. Chem. IV. p. 386.

3) Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. 1840 Janv. p. 1; Févr. p. 65; Aout p. 509; Ohme, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 316; XXXVII. p. 197; Mulder, ibid. XXXI. p. 70.

	Soubeiran u. Capitaine.
Kohlenstoff	72,1
Wasserstoff	10,8
Sauerstoff	17,1
	100,0.

Bringt man das rectificirte Oel mit wasserfreier Phosphorsäure zusammen, so findet Erhitzung statt und man erhält sodann bei der Destillation ein Oel, welches dem Tereben ähnelt. Es enthält genau $C_{20}H_{16}$. Der Rückstand der Destillation scheint eine gepaarte Verbindung (*Phospho-Bergamsäure*) zu enthalten, wenigstens bildet er mit Kalk und Bleioxyd lösliche Verbindungen (Soubeiran und Capitaine).

Aus dem rohen Oel setzt sich oft eine campherartige Substanz (*Bergapten*) ab, die in Nadeln krystallisirt, bei 206° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist; diese Krystalle sind geruchlos und lösen sich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie roth; Salpetersäure greift sie an, ohne Oxalsäure zu bilden. Sie gaben bei der Analyse:

	Mulder.		*Ohme.*		C_2HO.
Kohlenstoff	66,1	66,1	66,3	66,3	66,7
Wasserstoff	3,9	3,9	3,8	3,8	3,7
Sauerstoff	30,0	30,0	29,9	29,9	29,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Atomenverhältnisse C_2HO sind die einfachsten, die aus den vorstehenden Zahlen deducirt werden können, das Atomgewicht der Substanz ist aber nicht bestimmt.

Nach Vohl[1]) bildet sich bei der Einwirkung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Bergamottöl, Ameisensäure und Essigsäure und der mit dem 4—5fachen Volumen Wasser verdünnte Rückstand hinterlässt beim Filtriren einen unlöslichen, harzähnlichen Körper, der durch Lösen in Kali, Fällen mittelst Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, weiss und krystallinisch ist und sich unzersetzt verflüchtigen lässt. Vohl nennt diese Säure Limettsäure und giebt ihr die Formel $C_{22}H_8O_6$.

§ 1882. Borneoöl, Borneen, flüssiger Borneocampher,

1) Vohl (1853), Archiv der Pharm. (2) LXXIV. p. 16; Pharm. Centralbl. 1853 p. 318; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 516.

Dryabalanops Camphora, scheidet ein campherartiges Gemenge aus, welches hauptsächlich aus zwei Substanzen besteht, von welchen die eine $C_{20}H_{16}$ flüssig ist und einen festen Campher (§ 1942) aufgelöst enthält. Das Borneoöl ist im Orient sehr gesucht, wo man es seit langer Zeit äusserlich gegen Rheumatismen anwendet. Nach der Rectification besitzt es einen eigenthümlichen Geruch, welcher nicht campherartig ist und sich sehr dem Terpentinöl nähert. Es ist leichter als Wasser, darin fast unlöslich und siedet gegen 165°. Es absorbirt die nämliche Menge salzsaures Gas wie das Terpentinöl. Es lenkt die Polarisationsebene ebenso wie das Terpentinöl nach links ab, aber weit weniger intensiv (Biot). In schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, scheint es sich zu oxydiren.

Der feste Borneocampher giebt bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure gleichfalls einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$.

§ 1883. Birkenöl [1]), Deggut, Doggert, Dagget. In nördlichen Ländern, namentlich in Russland gewinnt man aus der Rinde der weissen Birke durch absteigende Destillation einen dünnen Theer, der zum Einschmieren des Juchtenleders gebraucht wird. Dieser Theer liefert bei der Destillation eine braune, saure, stark riechende Flüssigkeit. Erhitzt man diese von Neuem bis auf 100°, so destillirt ein saures, hellgelbes Oel von angenehmem Geruche, dessen Sauerstoffgehalt mit der Dauer der Destillation von 1,05 bis 7 Proc. anwächst. Durch Waschen mit Kalilauge, Destillation bei 100°, Behandeln des Productes mit Kalkwasser, nochmalige Destillation und wiederholte Rectification in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhält man endlich ein farbloses, nach Terpentinöl riechendes Oel. Es siedet bei 156°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur wenig in Wasser und hat ein spec. Gewicht von 0,847 bei 20°. Von salzsaurem Gas absorbirt es nach und nach 32 Proc., ohne eine krystallisirbare Verbindung zu geben. Durch Salpetersäure wird es verharzt.

Bei einer Temperatur von — 16° trübt es sich etwas und scheidet eine kleine Menge einer weissen Substanz ab.

An der Luft absorbirt es nach und nach Sauerstoff, färbt sich und verwandelt sich mit der Zeit in eine harzähnliche Substanz.

---

1) Sobrero, Journ. de Pharm. (3) II. p. 207; Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 121.

§ 1884. Kamillenöl [1]). Die römischen Kamillen (*Anthemis nobilis*) liefern eine kleine Menge eines ätherischen Oeles, das ein Gemenge ist von Angelylhydrür (§ 913) und einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff. Beim Behandeln des Oeles mit festem Kali oder weingeistiger Kalilösung wird das Angelylhydrür fixirt und der Kohlenwasserstoff frei gemacht. Um letzteren rein zu erhalten, muss man ihn über Kalium rectificiren, da das Chlorcalcium sich darin in kleiner Menge auflöst und eine krystallinische Verbindung bildet, welche durch Wasser zersetzt wird. Es riecht angenehm citronenartig und siedet bei 175°. Mit Schwefelsäure geht es keine gepaarte Verbindung ein.

§ 1885. Kautschuköl [2]). Wenn man nach Himly die Producte der trocknen Destillation des Kautschuk fractionirt, so erhält man zwischen 140 und 200° ein Oel (*Kautschin*, *Caoutchin*), welches nach dem Rectificiren bei 171° siedet; sein spec. Gewicht = 0,842; seine Dampfdichte = 4,461. Dieses Oel enthält $C_{20}H_{16}$ und giebt mit salzsaurem Gas ein flüssiges Monochlorhydrat; es verbindet sich gleichfalls mit Schwefelsäure.

§ 1886. Kümmelöl [3]). Es ist ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$ und eines sauerstoffhaltigen Oeles (§ 1854). Man erhält den Kohlenwasserstoff durch fractionirte Destillation. Es ist ein angenehm riechendes Oel, das bei 173° siedet, ziemlich dieselbe Dampfdichte besitzt wie das Citronenöl und Terpentinöl und mit salzsaurem Gase ein festes, strahlig krystallisirtes Bichlorhydrat von schwächerem Geruche und Geschmacke liefert.

Dieses Bichlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser; seine Lösung wird aber in der Wärme zersetzt. Es schmilzt bei 50,5° und erstarrt erst wieder bei 41°. Es lässt sich nicht unzersetzt sublimiren.

§ 1887. Citronenöl [4]). Man gewinnt es aus den Schalen

---

1) Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 96; Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 235; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 321; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 719.

2) Himly, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 41.

3) Schweizer, Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 257.

4) Soubeiran und Capitaine (a. a. O.); Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XL. p. 36; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 342; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 137; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 521.

der Früchte von *Citrus medica* entweder einfach durch Auspressen, oder durch Destillation der Rinde mit Wasser. Es besteht grösstentheils aus einem Kohlenwasserstoff, der dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte (4,87—4,81) wie das Terpentinöl besitzt, aber etwas höher siedet (bei 173°). Es lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

In physikalischer Hinsicht unterscheidet man zwei Modificationen in dem Kohlenwasserstoff, welcher das Oel bildet. Wenn man das Oel im leeren Raume destillirt, so besitzen die ersten (bei 55° aufgefangenen) Antheile ein spec. Gewicht von 0,8514 bei 15° und ein Drehungsvermögen (α) $= + 56,4°$. Mit salzsaurem Gase gesättigt, geben sie ein festes und ein flüssiges Bichlorhydrat. Die darauf folgenden (bei etwa 80° aufgefangenen) Antheile haben ein spec. Gewicht von 0,8506 bei 15° und ein Rotationsvermögen (α) $= + 72,5°$. Beide Antheile verwandeln sich fast vollständig in krystallisirtes Bichlorhydrat; sie enthalten ferner nicht unbedeutende Mengen sauerstoffhaltiger Antheile [1]) (Berthelot).

Das Citronenöl widersteht weit besser als das Terpentinöl der Einwirkung höherer Temperatur und verändert sich physikalisch erst, sobald es Gase zu entwickeln beginnt. Dieser Unterschied in dem Verhalten beider Oele gestattet nach Berthelot eine betrügerische Vermischung des Citronenöls mit Terpentinöl nachzuweisen. Es genügt zu diesem Zwecke, das Rotationsvermögen des verdächtigen Gemenges zu bestimmen, es eine oder zwei Stunden lang bei 300° zu erhitzen und hierauf von Neuem das Drehungsvermögen zu ermitteln. Das Drehungsvermögen verändert sich nur dann, wenn das Oel verfälscht war. Enthält das Citronenöl französisches Terpentinöl beigemengt, so ist die Differenz durchaus charakteristisch und besteht in einer Zunahme des Drehungsvermögens, was bei unvermischtem Oel nicht der Fall ist.

Mit Alkohol und Salpetersäure gemischt und ruhig stehen gelassen, giebt das Citronenöl das nämliche krystallisirte Hydrat wie das Terpentinöl.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, erleidet es gleichfalls dieselbe Molekularveränderung und giebt Tereben und Colophen.

---

1) Gerhardt hat schon seit langer Zeit die Gegenwart sauerstoffhaltiger Antheile in dem Citronenöl angegeben (siehe Précis de Chim. organ. I. p. 161).

Bei der Destillation des festen Citronenölbichlorhydrates über Kalihydrat oder Aetzkalk erhält man eine Flüssigkeit (*Citren*, *Citronyl*) von 0,8569 spec. Gewichte, welche bei 165° siedet und überhaupt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Citronenöls besitzt; es absorbirt salzsaures Gas und bildet von Neuem eine krystallisirbare Verbindung; es ist aber ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Bei der Rectification des Citronenöles findet man in dem Rückstand eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz, dieselbe, die sich auch zuweilen aus dem Terpentinöl absetzt; die Analysen stimmen aber keineswegs überein:

	Mulder [1].	*Berthelot.*
Kohlenstoff	54,8	58,0
Wasserstoff	9,2	7,5
Sauerstoff	36,0	34,5
	100,0	100,0.

Nach Berthelot sind diese Krystalle farblos, flüchtig, schmelzen erst über 100° (nach Mulder schon bei 46°) und sind unlöslich in Wasser, welchem sie entschiedenen Dichroismus ertheilen. Alkohol löst in der Wärme nur Spuren davon auf und erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte; in angesäuertem Wasser sind die Krystalle etwas löslich und werden beim Neutralisiren wieder gefällt.

§ 1888. Copaivabalsamöl [2]. Bei der Destillation von Copaivabalsam mit Wasser erhält man ein farbloses, ätherisches Oel von eigenthümlich aromatischem Geruche und 0,878 spec. Gewichte. Dieses Oel siedet bei 260° und färbt und verändert sich bei der Destillation. Es löst sich in 25 bis 30 Th. Alkohol von 0,85 und in $2^1/_2$ Th. absolutem Alkohol. Mit alkoholfreiem Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Es lenkt das polarisirte Licht nach links ab.

Es gab bei der Analyse:

	Blanchet.		*Theorie.*
Kohlenstoff	86,5	87,3	88,2
Wasserstoff	11,7	11,8	11,8
			100,0.

1) Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 69.

2) Blanchet, Ann. der Chem. und Pharm. VII. p. 156; Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. Janv. et Févr. 1840 p. 1 und 65; Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 321.

Kalium bleibt in dem Copaivabalsam unverändert. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt ihm eine rothe Farbe und Harzconsistenz; das Gemenge erwärmt sich beträchtlich. Schwache Salpetersäure verwandelt es in eine Harzsubstanz; concentrirte Säure greift es heftig unter Entwickelung rother Dämpfe an. Mit Alkohol und Salpetersäure gemischt, färbt sich das Copaivabalsamöl stark und giebt erst nach langer Zeit eine kleine Menge Krystalle (Deville).

Setzt man das Oel in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aus, so wird es zähe, färbt sich gelb oder grün und an den Wänden des Gefässes setzen sich Krystalle ab.

Leitet man salzsaures Gas in rectificirtes Copaivabalsamöl, so verdickt es sich und verwandelt sich in eine Krystallmasse, die mit einem syrupartigen Producte gemischt ist. Man presst sie aus und krystallisirt sie aus Alkohol um. Man erhält auf diese Weise kurze, rectanguläre, farblose, bei 77° schmelzende Prismen, die sich schon vor dem Sieden zersetzen; zwischen 140—150° entwickeln sie viel Salzsäure. Ihre weingeistige Lösung zersetzt sich auch beim Abdampfen zum Theil.

Das Chlorhydrat scheint $C_{30}H_{24}$, 3 H Cl zu enthalten; es gab bei der Analyse:

	Blanchet.	*Soubeiran u. Capitaine.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	57,2	57,8	57,8	57,4
Wasserstoff	8,7	8,5	8,6	8,6
Chlor	33,0	33,3	,,	34,0
				100,0.

Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es in der Wärme.

Beim Erhitzen mit Schwefelblei erhält man ein Oel, das stark nach Knoblauch riecht[1]).

§ 1888a. Corianderöl[2]). Man erhält es durch Destillation

1) Posselt (Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 67) beschrieb ein dickes, von dem gewöhnlichen etwas verschiedenes Copaivabalsamöl. Dieses Paracopaivabalsamöl ist dick, von 0,91 spec. Gewicht und siedet bei 252°; der Siedepunkt erhöht sich aber nach und nach, wobei die Substanz gänzlich zersetzt wird. Mit Salzsäure giebt es keine krystallisirbare Verbindung. Salpetersäure verwandelt es in ein saures Harz und eine krystallisirbare Säure.

Dieses Oel war von einem Balsam gewonnen worden, dessen Harze sich nicht als Säuren verhielten.

2) Kawalier (1852), Wien. Akad. Ber. IX. p. 313; Journ. für prakt. Chem.

der zerstossenen Früchte von *Coriandrum sativum* mit Wasser. Das auf dem destillirten Wasser schwimmende Oel ist blassgelblich, beinahe farblos und besitzt im hohen Grade den Geruch und Geschmack des Corianders. In sehr verdünntem Zustande ist der Geruch dieses Oeles dem der Pomeranzenblüthen ähnlich. Spec. Gewicht bei 14° = 0,871, der Siedepunkt = 150°, er ist aber nicht constant.

Kawalier fand in zwei Proben des Oeles von verschiedener Darstellung:

	a.		*b.*	
Kohlenstoff	77,62	78,01	85,67	85,47
Wasserstoff	11,64	11,69	11,58	11,59
Sauerstoff	10,74	10,30	2,75	2,94
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung *a* scheint der Formel eines Terpentinölhydrates $C_{20}H_{16} + 2HO$ (Kohlenstoff 77,92, Wasserstoff 11,69) zu entsprechen; die Zusammensetzung *b* lässt sich durch $4C_{20}H_{16} + 2HO$ wiedergeben (Kohlenstoff 85,41, Wasserstoff 11,74); sie ist aber augenscheinlich ein Gemenge.

Wird das Corianderöl über wasserfreie Phosphorsäure wiederholt destillirt, so erhält man ein gelbliches, widerlich riechendes Oel von der Zusammensetzung des Terpentinöls.

Wird in das durch Eis abgekühlte Oel salzsaures Gas geleitet, so erhält man kein festes Chlorhydrat; das mit kohlensaurem Natron gewaschene flüssige Product enthält:

Analyse $C_{20}H_{16}$, HCl (?).

Kohlenstoff	67,51	,,	69,3
Wasserstoff	10,50	9,52	9,8
Chlor	20,40	,,	20,8.

§ 1889. Cubebenöl[1]). Bei der Destillation der Cubeben (*Piper Cubeba*) mit Wasser, erhält man ein farbloses Oel von cam-

LVIII. p. 226; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 351; Pharm. Centralbl. 1852 p. 746; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852 p. 624.

1) Müller, Ann. der Chem. und Pharm. II. p. 90; Blanchet und Sell, ibid. VI. p. 294; Winckler, ibid. VIII. p. 203; Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. Janv. und Févr. 1840 p. 1 und 65; Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 311; Aubergier, Revue scient. IV. p. 220; Brooke, Annals of philos. New Ser. V. p. 450.

pherartigem, gewürzhaftem Geschmack und aromatischem Geruch. Dieses Oel ist dickflüssig, von 0,929 spec. Gewichte und siedet zwischen 250 und 260°. Bei der Destillation verändert es sich immer etwas. An der Luft nimmt seine Consistenz zu und es verharzt nach und nach. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Bei der Analyse gab es:

	Soubeiran und Capitaine.		*Theorie.*
Kohlenstoff	87,13	87,56	88,23
Wasserstoff	11,59	11,83	11,77
			100,00.

Das Cubebenöl scheint mit Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung zu bilden. Destillirt man es über Schwefelsäure, so wird es eben so wie das Terpentinöl physikalisch verändert; das dabei entstehende isomere Oel (*Cubeben*) hat ein weit schwächeres Drehungsvermögen als das nicht veränderte Oel.

Leitet man in das rectificirte Cubebenöl salzsaures Gas, so färbt es sich braun und erstarrt zu einer Krystallmasse, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren reinigt. Man erhält dadurch geschmack- und geruchlose, in Alkohol leicht lösliche, bei 131° schmelzende Prismen, welche das polarisirte Licht nach links ablenken.

Sie enthalten $C_{30} H_{24}$, 2 H Cl.

	Soubeiran und Capitaine.		*Theorie.*
Kohlenstoff	64,3	64,2	64,9
Wasserstoff	9,3	9,4	9,3
Chlor	,,	,,	25,8
			100,0.

§ 1890. Aus dem mit Wasser rectificirten Cubebenöl setzt sich oft eine Art Campher (*Cubebenhydrat*) ab, der mit den letzten Antheilen bei der Destillation des Oeles übergeht.

Die Krystalle dieses Camphers gehören dem rhombischen Systeme an [1]). Gewöhnliche Combination P . O P ∞ P. Beide erstere Flächen sind vorherrschend. Neigung der Flächen P : P an der Base = 145°; am Scheitel 115° 40′ und 75° 24′; Rhombenwinkel an der Base

1) v. Kobell, Ann. der Chem. und Pharm. VIII. p. 204.

= 112° 8′. Dimension der Pyramide, die halbe Diagonale der Base = 1 gesetzt a : b : c = 1,7704 : 1 : 0,6728. Spaltbarkeit vollkommen, parallel O P.

Der Cubebencampher schmilzt bei 68° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarrt. Er siedet bei etwa 150° und destillirt unverändert über. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Die alkoholische Lösung wirkt auf das polarisirte Licht.

Er scheint $C_{30} H_{24}$ zu enthalten.

Bei der Analyse gab er:

	Blanchet und Sell.		*Aubergier.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	80,4	80,6	76,57	77,33	81,08
Wasserstoff	11,7	11,5	11,90	11,79	11,71
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	7,21
					100,00.

Der Cubebencampher löst sich in kleiner Menge in siedender Kalilösung auf. Er löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und bildet damit eine gepaarte Verbindung.

Salpetersäure verwandelt ihn in ein braunes Harz.

Chlor führt es in eine dickflüssige Substanz über.

§ 1891. Elemiöl[1]). Die Oelmengen, die man aus dem Elemiharz darstellen kann, sind ausserordentlich verschieden. Die besten Sorten Harz geben bis zu 13 Proc. Oel. Das rectificirte Oel hat ein spec. Gewicht von 0,849 bei 15°, lenkt die Polarisationsebene stark nach links ab, siedet bei 174° und hat dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte wie das Terpentinöl.

Mit salzsaurem Gas bildet es ein flüssiges und ein festes Bichlorhydrat. Die Menge Salzsäure, welche von dem Elemiharz absorbirt wird, ist eine ausserordentlich grosse: um den krystallisirten Campher zu erhalten, muss man das Hindurchleiten des Gases weit über den Sättigungspunkt hinaus fortsetzen; die Substanz ist sodann flüssig, der feste Campher setzt sich aber leicht ab, sobald die überflüssige Säure bei dem Zutritt der Luft entwichen ist. Dieser Campher besitzt kein Drehungsvermögen.

Fenchelöl. Siehe § 1641.

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 304; Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVII. p. 88.

§ 1892. Gaultheriaöl[1]). Das ätherische Oel der *Gaultheria procumbens* ist ein Gemenge von salicylsaurem Methyloxyd und einer kleinen Menge eines Kohlenwasserstoffes (*Gaultherilen*), der isomer ist mit dem Terpentinöl. Man isolirt diesen Kohlenwasserstoff, indem man das Oel in einer Retorte mit concentrirter Kalilauge kocht; es geht dadurch ein Gemenge von Holzgeist, Wasser und Kohlenwasserstoff über. Man wäscht das Product mit alkalischem, dann mit reinem Wasser, trocknet es und rectificirt es über Kalium.

Dieser Kohlenwasserstoff erscheint als eine farblose, dünnflüssige, bei 160° siedende Flüssigkeit, deren ziemlich angenehmer Geruch an Pfefferöl erinnert. Seine Dampfdichte = 4,92. Mit Salpetersäure giebt er eine harzähnliche Masse; mit Chlor und Brom klebrige Producte.

§ 1892a. Wachholderbeeröl[2]). Die Wachholderbeeren (*Juniperus communis*) geben bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte wie das Terpentinöl besitzt.

Es siedet bei 160°, lenkt das polarisirte Licht nach links ab, weniger stark aber, als das Terpentinöl. Es ist in gewöhnlichem Weingeist nur sehr wenig löslich.

Mit salzsaurem Gas zusammengebracht, giebt es keinen festen Campher; nach der vollständigen Absorption des Gases hat man eine Flüssigkeit, welche $3\ C_{20}H_{16}$, $2\ HCl$ zu enthalten scheint.

Aus nicht getrocknetem und altem Oel setzen sich Krystalle ab, welche mit dem Terpentinölhydrat identisch zu sein scheinen. Es ist sauer und enthält Ameisensäure[3]).

Bei der Destillation unreifer Wachholderbeeren mit Salzwasser erhielt Blanchet ausser vorstehendem Oel ein anderes erst bei 205° siedendes, das übrigens die nämliche Zusammensetzung zu haben schien.

§ 1892b. Ingweröl. Man erhält es durch Destillation der

1) Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. (3) X. p. 358.

2) Zaubser, Buchn. Repert. XXII. p. 415; Buchner, ibid. XXII. p. 425; Blanchet, Ann. der Chem. und Pharm. VII. p. 165; Dumas, Journ. de Chim. méd. Juin 1835; Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. Févr. 1840 p. 65.

3) Aschoff, Archiv der Pharm. XL. p. 272.

Ingwerwurzel (*Zingiber officinalis*) mit Wasser. Es ist gelb gefärbt, besitzt den Geruch des Ingwers in hohem Grade und schmeckt brennend und gewürzhaft. Sein spec. Gewicht = 0,893. Sein Siedepunkt = 246°.

Papousek [1]) fand darin:

Kohlenstoff	81,03
Wasserstoff	11,58
Sauerstoff	7,39
	100,00.

Diese Zusammensetzung deutet ein Gemenge ($4\ C_{20}H_{16} + 5\ HO$) an. Destillirt man das rohe Oel wiederholt über wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man ein gelbliches Oel von der Zusammensetzung des Terpentinöls.

Salzsaures Gas scheint eine ähnliche Entwässerung zu bewirken, denn man erhält ein Oel, welches enthält Kohlenstoff 73,39, Wasserstoff 10,36 ($4\ C_{20}H_{16}$, $3\ HCl$? das Chlor wurde nicht bestimmt).

§ 1893. Nelkenöl [2]). Das durch Destillation der Gewürznelken (die Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) erhaltene ätherische Oel ist ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Oeles (Eugensäure, § 1998) und eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung des Terpentinöls. Letzterer geht bei der Destillation des Oeles mit Kalilauge mit den Wasserdämpfen über. Der Kohlenwasserstoff bricht das Licht stark, hat ein spec. Gewicht von 0,918 bei 18° und siedet bei 142—143°. Durch Alkalien wird es nicht angegriffen. Es absorbirt viel salzsaures Gas, ohne jedoch eine krystallinische Verbindung zu bilden.

§ 1894. Gomartöl [3]). Der Gummibaum oder Gomart (*Bursera gummifera*), ein auf den Antillen wachsender Baum, giebt ein Harz, aus welchem man durch Destillation mit Wasser das Gomartöl gewinnt, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte mit der des

---

1) Papousek, Wien. Akad. Ber. IX. p. 315; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 228; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 352; Pharm. Centralbl. 1852 p. 766; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 624.

2) Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 68.

3) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 90; Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 348; Journ. für prakt. Chem. XLVIII. p. 64; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 448.

Terpentinöls übereinstimmt. Der Geruch des Oels hält die Mitte zwischen Elemiharz und Terpentinöl.

Das Gomartöl giebt mit salzsaurem Gase ein Gemisch von flüssigem Campher und festem, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden. Letzterer ist Bichlorhydrat.

§ 1895. Hopfenöl[1]). Das ätherische Oel der weiblichen Blüthen der Hopfenpflanze (*Humulus lupulus*) ist von hellbräunlichgelber Farbe, besitzt einen starken, aber keineswegs betäubenden Geruch nach Hopfen und einen brennenden, schwach bitteren, etwas an Thymian und Origanum erinnernden Geschmack. Das spec. Gew. = 0,908. An der Luft wird es sauer und verharzt endlich. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Es beginnt bei 125° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber nach und nach bis über 225—235°. Bei — 17° erstarrt es noch nicht.

Das Hopfenöl ist ein Gemenge eines mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$ mit einem sauerstoffhaltigen Oele von der Formel $C_{20}H_{18}O_2$. Letzteres gab bei der Analyse:

	Wagner.	*Theorie.*
Kohlenstoff	78,19	77,92
Wasserstoff	12,00	11,69
Sauerstoff	,,	10,39
		100,00.

Dieses sauerstoffhaltige Oel ist in dem rohen Oele in fortwährender Oxydation begriffen und trocknet, auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt, zuletzt zu einer klebrigen Masse ein. Mit geschmolzenem Chlorzink behandelt und destillirt, erhält man den Kohlenwasserstoff:

$$C_{20}H_{18}O_2 - 2\,HO = C_{20}H_{16}.$$

Lässt man das sauerstoffhaltige Oel auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so bildet sich unter heftiger Wasserstoffentwickelung das Kalisalz einer flüchtigen Fettsäure. (Personne hält den sauerstoffhaltigen Antheil des durch Destillation aus dem Lupulin gewonnenen Oeles für Valerol, § 1061 b, und die beim Behandeln des Oeles mit Kali sich bildende Säure für Valeriansäure.)

---

1) R. Wagner (1853), Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 351; Pharm. Centralbl. 1853 p. 249; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 515; Personne, Compt. rend. XXXVIII. p. 311; Pharm. Centralbl. 1854 p. 220; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 654.

Der Kohlenwasserstoff riecht dem Thymianöl sehr ähnlich und scheint in der Wärme eine Molekularcondensation zu erleiden.

Imperatoriaöl[1]). Das durch Destillation der Meisterwurzel (*Imperatoria ostruthium*) mit Wasser erhaltene ätherische Oel beginnt gegen 170° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber schnell. Es ist ein Gemenge eines mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffes und eines sauerstoffhaltigen Oeles, welches Angelylhydrür (Aldehyd der Angelicasäure) zu sein scheint, wenigstens erhält man Angelicasäure durch Oxydation des letzteren Oeles (Wagner).

Lorbeeröl[2]). Nach Christison erhält man es aus einer Ocoteaart (Familie der Laurineen) durch freiwilliges Ausfliessen. Es gleicht dem Terpentinöl, riecht aber weit angenehmer. Sein spec. Gewicht = 0,864 bei 13°.

Nach Stenhouse[3]) hat es die Zusammensetzung des Terpentinöls. Es enthält auch eine flüchtige Säure, welche Silbersalze reducirt (Ameisensäure?).

Beim Behandeln mit Salpetersäure und Alkohol bildet es ein in rhombischen Säulen krystallisirendes Hydrat, das bei 150° schmilzt und die Zusammensetzung des Terpentinölhydrates $C_{20}H_{16}$, $4HO + 2Aq$. zeigt.

§ 1896. Neroliöl. Man erhält es durch Destillation der Orangenblüthen mit Wasser. Frisch dargestellt ist es fast farblos, am Lichte wird es aber bald roth. Nach Soubeiran und Capitaine besteht es aus zwei Oelen, von denen das eine sehr angenehm riecht und sich in Orangeblüthenwasser in reichlicher Menge löst; das andere dagegen ist fast unlöslich in Wasser. Das erste wird durch Schwefelsäure geröthet und theilt dem Oel diese Eigenschaft mit.

Nach Döbereiner bildet das Neroliöl mit Platinmohr zusammengebracht eine eigenthümliche Säure.

Salpetersäure färbt das Neroliöl braun.

Nach Boullay und Plisson kann man aus dem Neroliöl durch Behandeln desselben mit Alkohol von 90 Proc. eine feste, bei

---

1) H. Hirzel (1848), Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 292; Pharm. Centralbl. 1849 p. 37; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 724; R. Wagner (1854), Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 280.

2) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 309; L. p. 155.

3) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 309; L. p. 155.

50° schmelzende, in Wasser unlösliche, in absolutem siedendem Alkohol wenig, in Aether sehr wenig lösliche Substanz darstellen. Sie scheint nur Kohlenstoff und Wasserstoff zu enthalten (nach B. und P. 83,76 Kohlenstoff, 15,09 Wasserstoff, 1,15 Sauerstoff).

Pomeranzenöl. Das durch Destillation der Pomeranzenschalen mit Wasser erhaltene Oel verhält sich eben so wie das Citronenöl; seine Dampfdichte ist die nämliche; mit salzsaurem Gas bildet es einen flüssigen und einen festen Campher, welche mit den Bichlorhydraten identisch sind, die das Citronenöl liefert (Soubeiran und Capitaine).

§ 1897. Petersilienöl. Bei der Destillation des Petersiliensamens (*Apium petroselinum*) mit Wasser erhält man ein Gemenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffes mit einer anderen, noch nicht näher untersuchten Substanz, welche man von dem ersteren durch nochmalige Rectification trennen kann. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 160° und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl (Löwig und Weidmann).

Bei der Rectification des Petersilienöls erhält man einen harzähnlichen amorphen, geruch- und geschmacklosen Rückstand. Dieses Product enthält[1]:

	Löwig und Weidmann.	
Kohlenstoff	70,82	70,27
Wasserstoff	7,88	7,94
Sauerstoff	21,30	21,59
	100,00	100,00.

Löwig und Weidmann drücken die Zusammensetzung des Oeles durch die Formel $C_{24}H_{16}O_6$ aus.

Nach Blanchet und Sell besteht das Petersilienöl aus einem leichten und aus einem schweren Oele, welches mit Wasser zusammengebracht, bald zu einer aus feinen sechsseitigen Nadeln bestehenden Masse erstarrt (Gerhardt liess Petersilienöl ein Jahr lang mit Wasser in Berührung, ohne Krystalle zu erhalten). Die Krystalle schmelzen bei 30° und erstarren erst bei 21° wieder. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 300°; sie werden braun, wenn man sie kochen lässt, sublimiren aber nicht.

1) Diese Analysen sind nach dem älteren Atomgewichte des Kohlenstoffes berechnet.

Bei der Analyse gaben sie:

	Blanchet und Sell.	
Kohlenstoff	65,03	64,67
Wasserstoff	6,35	6,41
Sauerstoff	28,62	28,92
	100,00	100,00.

Blanchet und Sell deduciren aus diesen Zahlen die Formel $C_{12} H_7 O_4$ (?).

§ 1898. Pfefferöl[1]. Der schwarze Pfeffer (*Piper nigrum*) giebt ein bei 167,5° siedendes Oel, das dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt ist. Sein spec. Gewicht = 0,864, seine Dampfdichte 4,73.

Das Pfefferöl absorbirt salzsaures Gas in reichlicher Menge, ohne einen festen Campher zu bilden.

Das Sadebaumöl[2]. Die Beeren des Sadebaumes (*Juniperus Sabina*) geben ein ätherisches Oel von der Zusammensetzung des Terpentinöls, das auch bei derselben Temperatur siedet.

§ 1899. Toluol[3]. Durch Destillation des Tolubalsams mit Wasser, öfteres Cohobiren und Rectificiren des Destillates über Kali, erhält man ein Oel (Tolen), das bei etwa 160° siedet und ein spec. Gewicht von 0,837 besitzt. Es schmeckt beissend und etwas pfefferähnlich; sein Geruch erinnert entfernt an Elemi und ist von dem des Tolubalsams gänzlich verschieden.

Bei der Analyse gab es:

	Deville.		*E. Kopp.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	88,58	88,62	88,21	88,58	88,2
Wasserstoff	11,35	11,30	11,44	11,46	11,8
					100,0.

In einem vollkommen verschlossenen Gefässe aufbewahrt, wird es mit der Zeit zähe, ohne sich zu färben, und verwandelt sich endlich in ein weiches, zähes, sauerstoffhaltiges Harz.

§ 1900. Thymianöl[4]. Es ist ein Gemenge eines sauer-

1) Dumas, Journ. de Chim. méd. Juin 1835; Soubeiran u. Capitaine, Journ. de Pharm. Févr. 1840 p. 65.

2) Dumas, a. a. O.; Laurent, Revue scientif. X. p. 127.

3) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) III. p. 154; E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 145.

4) Lallemand, Compt. rend. XXXVII. p. 498.

stoffhaltigen Oeles mit einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff. Letzterer ist in den flüchtigsten Theilen des Oeles enthalten; durch Schütteln derselben mit concentrirter Kalilauge löst sich das sauerstoffhaltige Oel (§ 1868) auf, das bei der Destillation mit übergerissen worden ist; der oben aufschwimmende Kohlenwasserstoff wird sodann decantirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Destilliren über Kali.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff (*Thymen*) ist farblos und von angenehmem Thymiangeruch; er siedet bei 165°. Er hat dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte wie das Terpentinöl und ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Er verbindet sich mit Salzsäure zu einem flüssigen Chlorhydrat: $C_{20}H_{16}$, HCl.

§ 1901. Valerianöl[1]). Wenn man die Producte der Destillation des Valerianöls fractionirt und die zuerst übergehenden Antheile mit schmelzendem Kali behandelt, so nimmt dasselbe Valerol (§ 1061 b) auf, während ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ bei der Destillation übergeht. Letzterer scheint mit dem flüssigen Borneocampher identisch zu sein. Seine Dampfdichte = 4,60; sein Siedepunkt = 160°. Er absorbirt salzsaures Gas und bildet damit eine krystallisirte Verbindung. Einige Zeit lang unter Wasser aufbewahrt, besonders bei Gegenwart von Kali, scheint er Wasser aufzunehmen und sich in festen Borneocampher zu verwandeln.

Hydrate des Terpentinöls.

§ 1902. Terpentinölhydrat[2]) oder Terpin, $C_{20}H_{16}$, $4HO + 2Aq$. Diese Verbindung gleicht äusserlich dem Campher und bildet sich oft in feuchtem Terpentinöl, besonders wenn dasselbe starker Kälte ausgesetzt wird.

Wiggers giebt ein Verfahren an, nach welchem das erwähnte

1) Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 40; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 278.

2) Buchner, Buchn. Repert. IX. p. 276; 1820; Boisserot und Persoz, Ann. de Chim. et de Phys. XLI. p. 434; Blanchet und Sell, Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 267; Dumas und Péligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVII. p. 334; Wiggers, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIII. p. 358; LVII. p. 247; Poggend. Annal. LXVII. p. 410; Deville, Revue scient. XV. p. 66; Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVIII. p. 80; List, Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 362.

Hydrat beliebig dargestellt werden kann, es besteht darin, ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure einige Zeit lang sich selbst zu überlassen. Die besten Verhältnisse sind nach Deville[1]: 4 Liter gewöhnliches Terpentinöl, 3 Liter Alkohol von 36° und 1 Liter gewöhnliche käufliche Salpetersäure. Nach Verlauf von 4—6 Wochen, besonders im Sommer, kann man schon 250 Gr. reine Krystalle erhalten; später setzt sich nach und nach mehr als ein Kilogramm ab. List fand, dass die Bildung dieser Krystalle durch das Sonnenlicht bedeutend befördert wird.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und krystallisirbarer Essigsäure sich selbst überlässt; die so erhaltenen Krystalle unterscheiden sich von den aus salpetersaurem Alkohol abgeschiedenen nur durch ihre Form.

Nach Deville bilden sich dieselben Krystalle beim Behandeln von Citronenöl oder Bergamottöl mit Salpetersäure. Stenhouse erhielt sie auch mit dem Lorbeeröl.

Die aus Basilicumöl und feuchtem Cardamomöl sich abscheidenden Krystalle besitzen endlich nach Dumas und Peligot gleichfalls dieselbe Zusammensetzung.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Terpentinölhydrat erscheint in geraden rectangulären Prismen, die vollkommen klar und häufig ziemlich voluminös sind. Sie gehören dem rhombischen Systeme an und zeigen die Combination[2]: ∞P. P. $\infty \bar{P}$. ∞. (Neigung der Flächen ∞P. $\infty P = 77^0\ 44'$; $P : \infty P = 127^0\ 2'$.)

---

1) Bei der Behandlung des Terpentinöls mit salpetersäurehaltigem Alkohol verwandelt sich nicht alles Terpentinöl in Krystalle. Der flüssig bleibende Antheil enthält, ungeachtet er länger als zwei Jahre mit der sauren Flüssigkeit in Berührung geblieben war, immer noch unverändertes Terpentinöl, von dessen Gegenwart man sich durch die Destillation überzeugen kann. Jedoch ist noch ein anderes dichtes Product vorhanden, das gegen 220° siedet, eigenthümlich riecht und zusammengesetzt ist aus:

	Deville.
Kohlenstoff	76,4
Wasserstoff	11,6
Sauerstoff	12,0
	100,0.

2) List, a. a. O.; Rammelsberg, Poggend. Annal. LXIII. p. 570.

Die Krystalle lösen sich in 200 Th. kaltem und 22 Th. siedendem Wasser; 100 Th. Alkohol von 85 Proc. lösen 14,49 Th. bei 100°. Sie lösen sich in der Wärme auch in Terpentinöl, Aether und fetten Oelen.

Ihre Lösung ist auf das polarisirte Licht ohne Einwirkung.

Terpentinölhydrat schmilzt bei 103°, wobei etwas Wasser entweicht, und erstarrt bei 91°; es erträgt keine höhere Temperatur, ohne Wasser zu verlieren.

Nachdem es geschmolzen worden ist, erstarrt es nicht sogleich gänzlich wieder, sondern es bleibt fadenziehend und wird erst nach und nach fest. Erhitzt man die Krystalle plötzlich, so verlieren sie 2 At. Krystallwasser; Aussetzen in dem leeren Raume bewirkt dasselbe, die Substanz nimmt aber an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol ihr Krystallwasser wieder auf.

Das so getrocknete Hydrat $C_{20}H_{16}$, 4 HO schmilzt bei 150° und siedet bei 254° constant; jedoch sublimirt es schon vor dem Sieden; es ist unzersetzt flüchtig; seine Dampfdichte = 6,257 = 4 Vol.

Salpetersäure löst in der Kälte die Krystalle auf, ohne sie zu verändern; in der Wärme findet Zersetzung statt.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe auf; beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich eine harzähnliche Substanz ab.

Essigsäure löst die Krystalle selbst in der Kälte leicht auf; Salzsäure löst sie erst beim Erwärmen. Erhitzt man sie mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so verwandeln sie sich in Terpinol.

Behandelt man die Krystalle mit salzsaurem Gase, so verlieren sie Wasser und verwandeln sich in ein festes Bichlorhydrat $C_{20}H_{16}$, 2 HCl, das dieselbe Zusammensetzung hat wie der künstliche Citronencampher.

Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt sie in ein Oel, das durch Destillation in Tereben und Colophen zerfällt.

Concentrirte Lösungen von Kali und Natron scheinen in keinerlei Weise die Krystalle zu zersetzen; im verdünnten Zustande lösen sie aber die Krystalle auf.

§ 1903. Terpinol. Setzt man zu der Lösung der Terpentinölkrystalle in warmem Wasser eine kleine Menge Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit milchig und nimmt bei stärkerem

Erhitzen einen unangenehmen Geruch an. Es geht sodann mit den Wasserdämpfen eine eigenthümliche Oelsubstanz über. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthält keine Spur Krystalle mehr; bei Anwendung von Schwefelsäure findet man darin auch keine gepaarte Verbindung. Gewisse organische Säuren und selbst saure Salze bewirken dieselbe Umwandelung wie die Schwefelsäure oder Salzsäure.

Das so erhaltene Oel besitzt einen Geruch, welcher an den der Hyacinthen erinnert; sein spec. Gewicht = 0,852; sein Siedepunkt[1]) liegt bei 168°.

Zusammensetzung: $2\,C_{20}H_{16},\ 2\,HO = C_{40}H_{34}O_2$.

	Wiggers.			*List.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	83,16	83,03	82,65	82,95	83,01	82,75
Wasserstoff	11,66	11,70	11,58	11,75	11,78	11,72
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	5,53
						100,00.

Mit salzsaurem Gase erhält man dasselbe Chlorhydrat $C_{20}H_{16}$, $2\,HCl$ wie mit dem Terpentinöl.

Destillirt man es mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, so erhält man Essigsäure.

Salzsaure (jod- und bromwasserstoffsaure) Derivate des Terpentinöls.

§ 1904. Das Terpentinöl, verändertes sowohl als unverändertes, kann mit Salzsäure drei verschiedene Verbindungen eingehen:

Monochlorhydrat	$C_{20}H_{16},\ HCl$,
Bichlorhydrat	$C_{20}H_{16},\ 2\,HCl$,
Sub-Chlorhydrat	$2\,C_{20}H_{16},\ HCl$.

Die Brom- und die Jodwasserstoffsäure geben ähnliche Verbindungen.

§ 1905. Monochlorhydrat des Terpentinöls, künstlicher Terpentinölcampher, $C_{20}H_{16},\ HCl$. Leitet man salzsaures Gas in Terpentinöl, so erhält man bald eine Masse, bald auch nur eine rauchende Flüssigkeit, welche Krystalle suspendirt enthält. Krystalle und Flüssigkeit besitzen dieselbe Zusammensetzung und

1) Dieser Siedepunkt liegt dem des Terpentinöls so nahe, dass man unwillkürlich auf den Gedanken geführt wird, dass ungeachtet der Uebereinstimmung der analytischen Resultate das Terpinol von Wiggers und List nur ein unvollständig getrockneter, mit dem Terpentinöl isomerer Körper sei.

dieselben chemischen Eigenschaften. Die Bildung des flüssigen Chlorhydrates wird durch Wärme begünstigt; operirt man bei 0°, so erhält man ein Product, das mehr als die Hälfte seines Gewichtes an festem Chlorhydrat enthält; bei 100° bildet sich nur flüssiges Chlorhydrat. Letzteres ist also das Resultat einer Molekularveränderung, welche der ursprünglich in dem Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff erleidet.

Das feste Monochlorhydrat scheint auch in kleiner Menge in der Flüssigkeit enthalten zu sein, welche das Bichlorhydrat nach der Sättigung des Citronenöls mit salzsaurem Gase begleitet (Berthelot).

α) *Festes Monochlorhydrat*, salzsaurer Campher oder Dadyl. Diese von Kindt[1]) entdeckte Verbindung lässt sich isoliren, indem man das dicke Gemenge, das bei der Sättigung des Terpentinöls mit salzsaurem Gase entsteht, abtropfen lässt und die Krystalle auspresst. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man sie rein. Man kann sie auch nach dem Waschen mit kaltem Alkohol mit gepulvertem Aetzkalk mischen und sie im Wasserbade sublimiren.

Das Terpentinölmonochlorhydrat sublimirt als krystallinisches Pulver. Aus Alkohol setzt es sich in durchsichtigen, oft voluminösen Krystallen ab. Es schmilzt bei 115° und siedet bei 165°, wobei es sich verflüchtigt und salzsaure Dämpfe ausstösst. Es ist löslich in 3 Th. Alkohol, leicht löslich auch in Aether. Es löst sich auch in Terpentinöl und den fetten Oelen.

Das Drehungsvermögen des festen Monochlorhydrates variirt je nach dem Terpentinöl, aus welchem es dargestellt worden war. Das mit — 36,5° links ablenkendem Terpentinöl erhaltene Monochlorhydrat besitzt ein Drehungsvermögen = — 23,9°. Die nach rechts ablenkenden Terpentinölsorten geben ein Monochlorhydrat, das nach rechts ablenkt. Der im Handel vorkommende künstliche Campher ist ein Gemenge mehrerer isomerer Monochlorhydrate mit verschiedenem Drehungsvermögen. (Das Rotationsvermögen des festen Monochlorhydrates wird weder durch Zusammenbringen mit rauchender Salpetersäure, noch durch Auflösen in krystallisirbarer Essigsäure verändert.)

Das feste Monochlorhydrat brennt mit grüngesäumter Flamme unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen.

---

1) Kindt (1804), Trommsdorff's Journ. XI. p. 2, 132.

Von rauchender Salpetersäure wird es kaum angegriffen. Diese Eigenschaft lässt sich zur Reindarstellung des festen Monochlorhydrates benützen, indem die anderen ähnlichen Verbindungen durch rauchende Salpetersäure zerstört werden; operirt man in einer Retorte, so sublimirt das Monochlorhydrat in den Hals und in die Vorlage (Berthelot).

Durch die längere Einwirkung von siedender Salpetersäure wird es zersetzt, wobei Salzsäure frei wird.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; erhitzt man es, so findet Verkohlung statt unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Durch weingeistige siedende Kalilösung wird es nicht angegriffen. Das Ammoniakgas sublimirt es unverändert.

Seine weingeistige Lösung wird weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor verwandelt es sich in vierfach gechlortes Oel (γ Modification).

Leitet man seine Dämpfe über erhitzten Kalk, so setzt sich Kohle ab und man erhält die inactive Modification γ (Camphen) des Terpentinöls.

β) *Flüssiges Monochlorhydrat*, salzsaures Peucyl oder Terebenbichlorhydrat. Es bildet sich zugleich mit dem festen Monochlorhydrat in Folge einer Molekularveränderung, welche das Terpentinöl durch das salzsaure Gas erleidet.

Es ist eine zähe Flüssigkeit von 1,017 spec. Gewichte, die durch weingeistige Kalilösung nicht angegriffen wird und sich eben so wie die feste Modification verhält, wenn man ihre Dämpfe über erhitzten Kalk leitet.

Nach Deville ist es alles Drehungsvermögens baar; nach Berthelot hingegen giebt das nach links ablenkende (— 36,5°) ein flüssiges Monochlorhydrat, dessen Drehungsvermögen weit stärker ist, als das des festen Monochlorhydrates.

§ 1906. *Bichlorhydrat*, Citronencampher, salzsaures Citren oder Citronyl, $C_{20}H_{16}$, 2 HCl.

Es bildet sich in zwei Modificationen mit Terpentinöl, Citronenöl, Elemiöl, Gomartöl und Kümmelöl.

α) *Festes Bichlorhydrat*. Es bildet sich nach Berthelot in reichlicher Menge, wenn man einen Monat lang eine Schicht von

Citronenöl auf einer gesättigten wässrigen Lösung von salzsaurem Gase stehen lässt.

Das nämliche Bichlorhydrat bildet sich auch beim Auflösen von Terpentinöl in Alkohol, Aether und Essigsäure und Sättigen der Lösung mit salzsaurem Gase.

Nach Deville entsteht es auch, wenn man salzsaures Gas über Terpentinölhydrat[1]) leitet.

Leitet man salzsaures Gas in Citronenöl, so bildet sich festes so wie flüssiges Bichlorhydrat.

Das feste Bichlorhydrat bildet kleine, gerade, rectanguläre, zuweilen sehr platte Prismen, die aromatisch und thymianähnlich riechen. Es schmilzt bei 41° (Blanchet und Sell; bei 44° Deville; zwischen 42 und 44° Berthelot). Es ist löslich in Alkohol; die Lösung ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Kocht man es mit Wasser oder Alkohol, so bildet sich Terpinol und Salzsäure.

Bei der Destillation entwickelt es reichlich Salzsäure; das über Kalk rectificirte Product bildet einen Kohlenwasserstoff (Citren), welcher weder mit salzsaurem Gas ein festes Chlorhydrat, noch mit einem Gemenge von Alkohol und Salpetersäure ein krystallisirtes Hydrat bildet.

Weingeistige Kalilösung zersetzt es durch fortgesetztes Sieden vollständig.

Beim Behandeln mit Kalium bildet das (aus den Terpentinölhydratkrystallen entstandene) Bichlorhydrat ein Oel, das den Geruch und die Zusammensetzung des Citronenöls zeigt. Nimmt man die Zersetzung bei der möglichst niedrigen Temperatur vor, so besitzt das Product einen Geruch, der an das Angenehme der frischen Citronenschalen erinnert; wurde dagegen die noch salzsäurehaltige Substanz öfters gekocht und die Zersetzung langsam und bei gesteigerter Temperatur ausgeführt, so ist der Geruch des Productes dem

---

1) Nach List hat die Verbindung, die man bei der Einwirkung von salzsaurem Gase auf Terpentinölhydrat erhält, nicht dieselben Eigenschaften, wie das Citronenölbichlorhydrat: nach diesem Chemiker bildet die erstere Verbindung rhombische Tafeln, die sich leicht in kaltem Alkohol lösen, bei 50° schmelzen und bei 46° erstarren, während der Citronenölcampher dünne längliche Tafeln bildet, die sich in Alkohol wenig lösen.

des Kohlenwasserstoffs gleich, der durch die Einwirkung von Kalk auf das Bichlorhydrat sich bildet (Deville).

Nach Berthelot ist die Flüssigkeit, die man durch Sättigen des in Alkohol oder Essigsäure gelösten Terpentinöls mit salzsaurem Gase erhält, eine bestimmte Verbindung von Monochlorhydrat mit Bichlorhydrat: $2\ (C_{20}H_{16}, HCl) + C_{20}H_{16}, 2\ HCl$. Das Monochlorhydrat verbindet sich übrigens direct mit dem Bichlorhydrat, wo letzteres flüssig wird.

β) Flüssiges Bichlorhydrat, Citrilenchlorhydrat. Es ist eine sehr veränderliche Flüssigkeit, die sich zugleich neben dem festen Bichlorhydrat bildet, wenn man Citronenöl mit salzsaurem Gase sättigt.

§ 1907. *Sub-Chlorhydrat des Terpentinöls*, salzsaures Tereben, $2\ C_{20}H_{16}, HCl$. Man erhält es, wenn man salzsaures Gas in die inactive Modification *α* (Tereben) des Terpentinöls leitet. Es ist ein dünnflüssiges Oel von 0,902 spec. Gewicht bei 20°, dessen Geruch etwas Campherartiges hat (Deville).

§ 1908. *Monobromhydrat des Terpentinöls*[1]), $C_{20}H_{16}, HBr$. Man kennt zwei Modificationen, von denen die eine fest, die andere flüssig ist.

α) Leitet man Bromwasserstoffsäure in Terpentinöl bis zur vollständigen Sättigung, wobei man bis auf 0° abkühlt, so erhält man Krystalle von Monobromhydrat (*Campherbromhydrat*), welche den Geruch, das Ansehen und die Form der Krystalle des Monochlorhydrates zeigen und das polarisirte Licht nach links ablenken.

Ihre weingeistige Lösung färbt sich an der Luft roth.

β) Die vorstehenden Krystalle schwimmen in einer Flüssigkeit (*Terebenbichlorhydrat*), die kein Rotationsvermögen und ein spec. Gewicht von 1,279 bei 21° besitzt. Es ist sehr schwierig, die Krystalle vollständig von der Flüssigkeit zu trennen.

Das flüssige Monobromhydrat bleibt an der Luft unverändert.

Sub-Bromhydrat, Terebenmonobromhydrat, $2\ C_{20}H_{16}, HBr$. Man erhält es mit bromwasserstoffsaurem Gase und Tereben; den Säureüberschuss entfernt man durch Filtriren des Productes über Kreide. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,021 spec. Gewicht bei 24° (Deville).

---

1) Deville (1837), Ann. de Chim. et de Phys. LXXV. p. 45, 54.

§ 1909. Monojodhydrat des Terpentinöles[1]), Campherjodhydrat, $C_{20}H_{16}$, HJ. Man erhält es, indem man Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl leitet; man filtrirt das Product über Kreide, um die überschüssige Säure zu entfernen. Es ist eine Flüssigkeit von 1,5097 spec. Gewicht bei 15°, welche die Polarisationsebene nach links ablenkt. Beim Abkühlen bis auf 0° setzen sich aus der Flüssigkeit keine Krystalle ab.

Das Monojodhydrat zersetzt sich schnell an der Luft, wobei es sich färbt und Jod absetzt. Kali entzieht ihm nach und nach die Säure, die Zersetzung ist aber selbst nach wiederholten Destillationen niemals vollständig.

Geringes Erwärmen reicht hin, um es zu verändern; es färbt sich dabei, entwickelt Jodwasserstoffsäure und giebt bei der Destillation eine sehr dichte Flüssigkeit.

Sub-Jodhydrat, Terebenmonojodhydrat, $2\,C_{20}H_{16}$, HJ. Man erhält es, indem man jodwasserstoffsaures Gas in Tereben leitet. Es ist eine Flüssigkeit, ohne Drehungsvermögen, die sich schnell an der Luft färbt.

Gechlorte und gebromte Derivate des Terpentinöls.

§ 1910. *Das zweifach gechlorte Derivat*, $C_{20}H_{14}Cl_2$ bildet sich bei der Destillation des vierfach gechlorten Derivates über Kalilösung. Es ist eine Flüssigkeit von 1,137 spec. Gewicht bei 20°. Für sich destillirt, zersetzt es sich und giebt flüssiges Terpentinölmonochlorhydrat, Salzsäure und einen Kohlerückstand.

Das *vierfach gechlorte Derivat*, $C_{20}H_{12}Cl_4$ bildet mehrere Modificationen.

α) Das Terpentinöl absorbirt Chlor, erhitzt sich dabei beträchtlich und entwickelt Salzsäure. Als Endproduct erhält man eine zähe Flüssigkeit, die farblos ist, eigenthümlich campherähnlich riecht und zuckerartig und zugleich bitter schmeckt; ihr spec. Gewicht = 1,36. Das Drehungsvermögen dieses gechlorten Productes ist insofern bemerkenswerth, als es nach rechts ist, und das Terpentinöl, das zu seiner Darstellung diente, nach links ablenkt.

In der Wärme zersetzt es sich, wobei sich viel festes Terpentinölmonochlorhydrat (mit demselben Drehungsvermögen als das mit

1) Deville (1837), a. a. O.

salzsaurem Gase erhaltene Monochlorhydrat), Salzsäure, zweifach gechlortes Oel bilden und ein Kohlerückstand bleibt.

β) Das Tereben erhitzt sich beträchtlich, wenn es mit Chlorgas zusammengebracht wird; kühlt man die Substanz sorgfältig ab, so erhält man eine farblose und zähe Flüssigkeit (*Chlorotereben*) von 1,36 spec. Gewicht bei 15°. Bei vorsichtigem Erwärmen schwärzt es sich, entwickelt viel salzsaures Gas und giebt eine grosse Menge, je nach der grösseren oder geringeren Schnelligkeit, einer bald farblosen, bald rosa- oder blaugefärbten Flüssigkeit ab.

Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von unveränderter Substanz, zweifach gechlortem Derivat und flüssigem Monochlorhydrat.

γ) Die Einwirkung des Chlors auf das feste Terpentinölmonochlorhydrat ist eine sehr langsame; zuerst bildet sich eine Flüssigkeit, die endlich in einen krystallisirbaren Körper, in *Chlorocamphen*, übergeht, der schwach reinettenähnlich riecht und ganz das Aussehen des angewendeten Monochlorhydrates hat; zugleich bildet sich Salzsäure in reichlicher Menge.

Die Krystalle schmelzen, ohne sich zu verflüchtigen, zwischen 110 und 115°; ihr spec. Gewicht = 1,5 bei 18°. Sie haben kein Drehungsvermögen. Erhitzt man sie allmälig, so entwickeln sie Salzsäure und geben ein Gemenge von gechlortem Oel mit festem Terpentinölmonochlorhydrat.

§ 1911. Das *vierfach gebromte Derivat*, $C_{20}H_{12}Br_4$ bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Terpentinöl und auf Tereben. Man erhält in beiden Fällen eine zähe Flüssigkeit von 1,97 spec. Gewicht bei 20°. Das vermittelst des Oeles sich bildende lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Bei der Destillation zersetzt es sich und giebt freies Brom und einen Kohlerückstand.

Oxydationsderivate des Terpentinöls.

§ 1912. Terpentinöloxyd [1]), $C_{20}H_6O_2 + 2HO$. Diese Verbindung bildet sich, wenn eine dünne Schicht Terpentinöl in einem mit Sauerstoff gefüllten und mit Wasser abgesperrten Glasballon dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, unter Absorption des Sauer-

1) Sobrero (1851); Compt. rend. XXXIII. p. 66; Ann. der Chem. u. Pharm. LXXX. p. 106; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 517.

stoffs und setzt sich an den Wandungen des Ballons in Nadeln ab, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser reinigt.

Diese Substanz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in langen, sternförmig gruppirten Prismen, ist geruchlos und zersetzt sich beim Sieden mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, unter Bildung eines flüchtigen Körpers, dessen Geruch an den des Terpentinöls und des Camphers erinnert[1]).

§ 1913. Teretinsäure[2]), $C_{18} H_{14} O_{10}$ (?). Erhitzt man Terpentinöl gelind mit Bleiglätte, so färbt es sich unter Absorption von Sauerstoff; nach und nach entfärbt es sich wieder und man findet dann auf dem Boden des Gefässes einen gelben, voluminösen Niederschlag. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und erschöpft ihn mit siedendem Alkohol, bis die Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird; man trocknet den Niederschlag und zersetzt ihn sodann mit Schwefelwasserstoff. Alkohol zieht nun aus dem Product einen harzähnlichen Körper aus, dessen Lösung sauer reagirt und beim freiwilligen Verdunsten in der Sonne kleine Gruppen weisser und zarter Krystalle abscheidet.

Dampft man zu schnell ab, so erhält man nur eine braune, zähe Masse ohne Anschein von Krystallisation.

Die Krystalle gaben bei der Analyse:

	Kolbe.		$C_{18} H_{14} O_{10}$.
Kohlenstoff	54,32	53,26	53,46
Wasserstoff	6,97	6,93	6,93
Sauerstoff	,,	,,	39,61
			100,00.

Die weingeistige Lösung der Krystalle fällt die meisten Metalllösungen; sie wird durch Wasser gefällt; überschüssiger Alkohol löst die Niederschläge auf.

Ueber den vorstehenden Krystallen bildet sich bei der Einwirkung der Bleiglätte auf Terpentinöl auch Ameisensäure. Demnach scheint es, als spalte sich das Terpentinöl auf folgende Weise:

---

1) Nach Pelouze oxydirt sich der flüssige Borneocampher, der dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Terpentinöl, sehr schnell, wenn man ihn in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, und verwandelt sich dabei in einen Körper $C_{20} H_{16} O_4$. Dieses Product ist vielleicht mit den Krystallen von Sobrero identisch?

2) Weppen und Kolbe, Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 294.

$$\underbrace{C_{20}H_{16}}_{\text{Terpentinöl.}} + 7\,O_2 = \underbrace{C_{18}H_{14}O_{10}}_{\text{Teretinsäure.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}}.$$

§ 1914. **Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl.** Die Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl ist eine sehr heftige.

Wenn man nach Rabourdin 500 Gr. Salpetersäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt worden ist, auf etwa 200 Gr. Terpentinöl einwirken lässt, so erhält man ein gelbes Harz, Oxalsäure, vierfach oxalsaures Ammoniak und einen braunen, syrupartigen Rückstand. Mit concentrirter käuflicher Salpetersäure ist die Einwirkung äusserst stürmisch und man muss sich wohl hüten, mehr als kleine Mengen des Oeles auf einmal zuzusetzen, da ausserdem Explosionen stattfinden könnten; die Producte sind: ein gelbes Oel, Oxalsäure und Terebinsäure (§ 1922), die sich in der Mutterlauge findet [1]).

E. Kopp fand [2]), dass das Terpentinöl besonders dann viel Oxalsäure bilde, wenn die Salpetersäure, die man zur Oxydation anwendet, Salzsäure enthält; eine solche unreine Säure liefert fast keine Terebinsäure.

Nach den Versuchen von Gerhardt [3]) besteht das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sich bildende Product aus zwei Körpern, von denen der eine sich in Ammoniak vollständig und mit rother Farbe auflöst und aus dieser Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird.

Bei der Analyse dieses Harzes [4]) erhielt man:

Kohlenstoff	58,73—58,32
Wasserstoff	5,65— 5,88
Stickstoff und Sauerstoff	35,62—35,80.

Der andere Körper ist unlöslich in Ammoniak und den nicht flüchtigen Alkalien. Beide Harze scheinen die Elemente der Unter-

---

1) Ueber die flüchtigen Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl siehe F. C. Schneider, Wien. Akad. Ber. 1849 p. 337; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849 p. 447.

2) E. Kopp, Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 153.

3) Gerhardt, Liebig's organ. Chemie, franz. Ausgabe II. p. 316.

4) Dieses Harz scheint Azomarinsäure zu sein (§ 1921).

salpetersäure zu enthalten. Nach Chautard geben sie bei der Destillation mit Kali Toluidin.

Cailliot[1]) giebt an, dass man durch Kochen von kleinen Mengen Terpentinöl mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, erhielte: eine Harzsubstanz, die aus drei stickstofffreien Harzen besteht, die sich von einander durch ihre Löslichkeit in Wasser und Ammoniak unterscheiden; eine saure Mutterlauge, welche Terephtalsäure $C_{16}H_6O_8$, eine weisse pulverförmige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, mit der Phtalsäure isomere Säure enthält; die Terebenzinsäure, $C_{14}H_7O_4$ (?), welche bei 169° schmilzt und wie die Benzoësäure sublimirt werden kann, und die Terechrysinsäure, $C_{12}H_6O_8$, ein orangegelber, nicht krystallisirbarer, in Wasser äusserst löslicher Körper. Die Versuche, auf welche sich diese Angaben stützen, scheinen keineswegs zuverlässig zu sein und bedürfen der Wiederholung.

Es ist wahrscheinlich, dass das Terpentinöl, ehe es diese Producte bildet, zuerst in Harz $C_{40}H_{30}O_4$ (Colophonium) übergeht; letzteres bildet wenigstens ähnliche Producte. Siehe § 1921; *Oxydationsderivate der Harze des Terpentins.*

Harze des Terpentins.

Zusammensetzung: $C_{40}H_{30}O_4 = C_{40}H_{29}O_3, HO$.

§ 1915. Das in dem Terpentin enthaltene Harz[2]) ist das Product einer Oxydation des in dem Terpentin enthaltenen Terpentinöls; es besitzt die Eigenschaften einer Säure:

---

1) Cailliot, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXI. p. 27; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 233; Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 376; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 727; 1849 p. 446.

2) Ueber Terpentinharz und ähnliche Harze siehe: Bouillon Lagrange und A. Vogel, Ann. de Chim. LXXII. p. 72; Pelletier, Journ. de Phys. LXXIX. p. 275; Ann. de Chim. LXXIX. p. 90; LXXX. p. 38; Bullet. de Pharm. III. p. 481; IV. p. 502; Braconnot, Ann. de Chim. LXVIII. p. 19 u. 66; Bonastre, Journ. de Pharm. IX. p. 178; X. p. 1; XII. p. 492; Unverdorben, Poggend. Ann. VIII. p. 40 und 407; XI. p. 28, 230 und 293; XIV. p. 116; Berzelius, ibid. X. p. 252; XII. p. 419; XIII. p. 78; Blanchet und Sell, Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 269; H. Trommsdorff, Ann. der Chem. und Pharm. XIII. p. 169; Liebig, ibid. XIII. p. 174; H. Rose, Poggend. Annal. XXIII. p. 33; XLVIII. p. 61; LIII. p. 365; Ann. der Chem. und Pharm. XIII. p. 174; XXXII.

$$\underbrace{2\,C_{20}H_{16}}_{\text{Terpentinöl.}} + 3\,O_2 = \underbrace{C_{40}H_{30}O_4}_{\text{Terpentinharz.}} + 2\,HO.$$

Nach Laurent wird das saure Harz, das sich im natürlichen Zustande in dem Terpentin von *Pinus maritima* findet, in der Wärme etwas verändert, ohne seine Zusammensetzung zu verändern; es unterscheidet sich durch einige Eigenschaften von den aus dem Colophonium entstehenden Harzen.

Laurent nennt die natürliche Harzsäure Pimarsäure; Unverdorben versteht unter den Benennungen Sylvinsäure und Pininsäure zwei isomere Harze, aus denen das Colophonium besteht.

Da diese drei isomeren Harze sich nicht durch ihre chemischen Eigenschaften von einander unterscheiden, so scheint es vorzüglicher, sie durch die griechischen Buchstaben α, β und γ zu bezeichnen; wir nennen daher

α *Harz*, Pininsäure oder amorphes Colophoniumharz,
β *Harz*, Sylvinsäure oder krystallisirbares Colophoniumharz,
γ *Harz*, Pimarsäure oder natürliches krystallisirbares Harz des Terpentins.

§ 1916. α *Harz*, Pininsäure, amorphe Pimarsäure. Dieses Harz bildet den Hauptbestandtheil des Colophoniums. Es bildet sich mit der Zeit in Folge einer Andersgruppirung der Moleküle, welche das γ Harz unter dem Einflusse des Sonnenlichtes erleidet (Laurent).

Man gewinnt das α Harz aus dem Colophonium durch Behandeln desselben in der Kälte mit Alkohol von 72 Proc., in welchem sich vorzugsweise das α Harz auflöst. Der in kaltem Alkohol gelöste Theil wird mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt, wodurch sich ein Salz bildet, aus welchem man das α Harz leicht mit irgend einer Säure abscheiden kann. Das essigsaure Kupferoxyd fällt keine Spur des nicht sauren Harzes, welches ausser den sauren α und β Harzen in dem Colophonium enthalten ist.

Das α Harz ist amorph und dem Colophonium durchaus ähn-

---

p. 297; XL. p. 307; H. Hess, Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 135; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXV. p. 324; ibid. (3) XXII. p. 459; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 61.

lich. Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Es schmilzt in der Wärme und zersetzt sich bei höherer Temperatur. (Das Colophonium giebt bei der trocknen Destillation Wasser, Colophen, ein anderes flüchtigeres Oel (Tereben?), brenzliche Producte und einen Kohlerückstand (Deville).)

Das α Harz gab bei der Analyse:

	Blanchet und Sell [1].		*Laurent.*	*Theorie*
Kohlenstoff	78,9	78,2	78,5	79,47
Wasserstoff	10,0	10,2	9,6	9,93
Sauerstoff	,,	,,	,,	10,60
				100,00.

In der Wärme treibt das α Harz die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus, sie scheidet auch die fetten Säuren aus der Lösung ihrer Seifen in Alkohol ab.

§ 1917. *β Harz*, Sylvinsäure, Pyromarinsäure [2]). Es bildet sich bei der Einwirkung der Wärme auf das γ Harz.

---

1) Colophonium (Gemenge von α und β Harz) aus Aether abgeschieden.

2) Baup (Ann. de Chim. et de Phys. XXXI. p. 108) hat aus dem französischen Colophonium eine *Pininsäure* dargestellt, die in dreieckigen Schuppen krystallisirt, welche sich in 4 Th. Alkohol lösen, und aus dem Harz von *Pinus Abies* eine *Abietinsäure*, welche in viereckigen, in 7,5 Th. Alkohol von 88 Proc. bei 14° löslichen Tafeln krystallisirt. Wahrscheinlich sind diese Verbindungen mit dem β Harz des Terpentins identisch.

Dasselbe gilt jedenfalls auch von der Abietinsäure von Cailliot.

Letzterer Chemiker bezeichnet (Journ. de Pharm. XVI. p. 436) mit dem Namen *Abietin* ein neutrales Harz, das von ihm aus dem Strassburger und canadischen Terpentin dargestellt worden war. Dieser Terpentin wurde mit Wasser destillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt; aus der so erhaltenen Flüssigkeit schied sich das Abietin bei freiwilligem Verdunsten in länglichen Pyramiden ab. Alkohol giebt auch eine gewisse Menge Abietinsäure aus. Um diese beiden Körper zu trennen, verdampft man die weingeistige Lösung bis zur Trockne, lässt den Harzrückstand mit dem doppelten Gewichte einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, decantirt die alkalische Flüssigkeit und rührt den aus Abietin und abietinsaurem Kali bestehenden Rückstand mit der 30fachen Menge Kali an. Das Abietin scheidet sich dann krystallinisch aus, während das abietinsaure Kali in Lösung bleibt.

Das Abietin ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in siedendem, löslich in starker Essigsäure, Aether und Steinkohlentheeröl, aus welchem es sich krystallisirt abscheidet. Es schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Kali ist ohne Einwirkung darauf.

Das Abietin ist nicht analysirt worden.

Wenn man in einer mit Vorlage versehenen Retorte etwa 10 Gramme γ Harz erhitzt und den Apparat luftleer macht, so geht das β Harz über, das zum grossen Theile in der Retorte erstarrt; bei dieser Operation verändert das γ Harz seine Zusammensetzung nicht, es wird aber leichter löslich in Alkohol. Es lassen sich schöne Krystalle erhalten, wenn man das im Vacuum destillirte Harz in siedendem Alkohol auflöst; beim Erkalten, oder besser noch beim freiwilligen Verdunsten in einem flachen Gefässe, setzen sich Gruppen von Krystallen ab von der Gestalt von Tafeln oder dreieckigen Schuppen, deren Seitenlänge 2 oder 3 Linien beträgt. (Bei der Darstellung dieser Säure ist es nach Laurent nicht erforderlich, die Destillation im Vacuum vorzunehmen, man kann bei gewöhnlichem Drucke arbeiten, das Product ist aber dann mit etwas Oel (Colophen?) verunreinigt, dessen Menge um so grösser ist, je mehr Substanz man angewendet hatte.)

Das β Harz lässt sich auch aus dem Colophonium gewinnen, indem man dasselbe zerreibt und wiederholt mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wäscht, um das nicht krystallisirbare α Harz zu entfernen. Der Rückstand wird mit Alkohol gekocht und die Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt; man erhält so Krystalle mit einem gelblichen Syrup gemischt, welchen man durch schnelles Schütteln des Productes mit Alkohol beseitigt.

Nach Trommsdorff krystallisirt das β Harz aus einer mittelconcentrirten Lösung in grossen, gewöhnlich sehr dünnen Tafeln. Nach Unverdorben giebt es rhombische, vierflächig zugespitzte Prismen. Nach Laurent endlich, der diese Krystalle sorgfältig prüfte, bildet das β Harz keine vierseitigen, sondern dreiseitige Tafeln; zuweilen sind die Seiten dieser Tafeln 2—3 Linien lang; die Fläche, welche der Seite des Dreieckes entspricht, ist geneigt; die beiden anderen Seiten des Dreieckes sind durch zwei Flächen ersetzt; der Scheitelwinkel ist etwas abgestumpft.

Das β Harz ist farblos, durchsichtig, bei 125° etwa schmelzend [1]), unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, löslich in 8—10 Th. Alkohol. Es löst sich ferner in starker Essigsäure,

---

1) Nach Wöhler (Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 155) schmilzt die krystallisirte Sylvinsäure bei 140° und verwandelt sich durch das Schmelzen in eine Modification, welche nach dem Erstarren schon zwischen 90 und 100° schmilzt.

Steinöl und Terpentinöl. Nach dem Schmelzen verhält es sich zu Alkohol wie das γ Harz, d. h. es löst sich zuerst in dem gleichen Gewicht Alkohol und scheidet sich dann nach einigen Sekunden wieder aus.

Es gab bei der Analyse:

	H. Trommsdorff.		*Liebig.*	*H. Rose.*		
Kohlenstoff	78,56	78,88	78,65	78,0	78,2	78,9
Wasserstoff	9,81	9,79	9,82	9,9	10,0	10,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Laurent.		$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	78,5	78,4	79,47
Wasserstoff	9,9	9,9	9,93
Sauerstoff	,,	,,	10,60
			100,00.

Nach Laurent kann man das β Harz wiederholt destilliren, ohne dass es sich bedeutend verändert.

Lässt man eine weingeistige Lösung des β Harzes einige Wochen ruhig stehen, so giebt sie beim Abdampfen eine klebrige, nicht krystallisirbare, im Wasserbade schmelzende Masse [1]).

Die weingeistige Lösung des β Harzes wird durch wässriges Ammoniak nicht getrübt; letzteres löst das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällte Harz auf. Wässriges Kali verhält sich eben so; da aber das harzsaure Kali in überschüssigem Kali wenig löslich ist, so scheidet sich das Salz auf Zusatz einer grösseren Menge Kali und Wasser zu der Kalilösung des Harzes wieder aus.

§ 1918. γ *Harz*, Pimarsäure. Zu ihrer Darstellung behandelt man Galipot in der Kälte mit einem Gemenge von 6 Th. Alkohol und 1 Th. Aether, um den grössten Theil des ätherischen Oeles zu beseitigen, löst den Rückstand in siedendem Alkohol und lässt die Lösung ruhig stehen. Nach zwei bis drei Tagen bildet sich am Boden des Gefässes eine Rinde, deren Dicke nach und nach zunimmt; sie muss entfernt werden, bevor alle Säure sich absetzt; man wäscht

---

1) Ein ähnliches Product (*Oxysylvinsäure*), im leeren Raume getrocknet, gab bei der Analyse:

	H. Rose.	
Kohlenstoff	73,8	73,4
Wasserstoff	8,9	8,8
Sauerstoff	,,	,,

sie mit kaltem Alkohol und löst sie dann in siedendem Alkohol auf. Das γ Harz setzt sich dann in reiner Gestalt ab. Die weingeistigen Mutterlaugen scheiden den Rest der Säure in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers ab.

Diese Harzsäure lässt sich auch mittelst des Colophonium von Bordeaux darstellen; man pulverisirt es, behandelt es in der Kälte mit Alkohol und löst den Rückstand in siedendem Alkohol.

Sie bildet knollig-krystallinische, blendend weisse Massen oder Rinden. Lässt man auf dem Objectträger des Mikroskopes einen Tropfen der Lösung der Säure in einer grossen Menge Alkohol krystallisiren, so sieht man anfänglich Ellipsen sich bilden, die nach und nach in Achtecke oder Vierecke übergehen, die an den Enden etwas abgestumpft sind; endlich hat man nur noch Vierecke oder quadratische Prismen, die zuweilen in sechsseitige Prismen übergehen (Laurent). Sie ist sehr leicht löslich in Aether; Alkohol löst bei etwa 18° den zehnten Theil seines Gewichtes auf; ist der Alkohol siedend, so löst er wenigstens sein gleiches Gewicht. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser gefällt.

Sie schmilzt erst gegen 125°, die Temperatur kann aber bedeutend erniedrigt werden, ohne dass vollständige Erstarrung stattfindet; so ist sie bei 120° zähe, bei 90° sehr dick, bei 80° weich, bei 70° lässt sie sich noch zusammendrücken, bei 68° endlich ist sie fest. Setzt man das Schmelzen fort, ohne die Temperatur zu erhöhen, so färbt sich die Substanz und wird braun.

Nach dem Schmelzen verhält sich diese Säure gegen Alkohol auf eigenthümliche Weise; reibt man einen Gramm davon in einem Mörser und giesst dazu einen Gramm Alkohol von 17 bis 18° unter fortwährendem Reiben, so löst sich die Harzsäure schleunig auf. Giesst man darauf die Lösung in ein Glas, so sieht man sie nach einigen Augenblicken sich trüben, indem kleine elliptische Krystalle des γ Harzes sich abscheiden. Diese Erscheinung hat nicht in dem Verdampfen von Alkohol ihren Grund, denn, wenn man, sobald die Lösung abgedampft ist, das 3—4 fache Volumen Alkohol zufügt, so fährt die Harzsäure fort zu krystallisiren, und man bedarf zu ihrer Auflösung etwa das Zehnfache an Alkohol. Daraus ist ersichtlich, dass durch das Schmelzen die Harzsäure in eine isomere Modification übergeht, dass sie aber leicht in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann.

Das γ Harz gab bei der Analyse:

	Laurent.	$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	78,57	79,47
Wasserstoff	9,72	9,93
Sauerstoff	,,	10,60
		100,00.

Bei der Destillation im Vacuum verwandelt sich das γ Harz in β Harz (Sylvinsäure).

Mit Kali, Natron oder Ammoniak bildet das γ Harz in Alkohol lösliche Salze.

Seine weingeistige Lösung giebt mit weingeistigen Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlormagnesium keinen Niederschlag; derselbe bildet sich erst auf Zusatz von Ammoniak.

Giesst man die weingeistige siedende Lösung des Harzes in weingeistige und siedende Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd, Bleioxyd oder Silberoxyd, so bildet sich nicht sogleich ein Niederschlag, nach und nach aber trübt sich die Flüssigkeit und scheidet unkrystallinische Salze ab.

§ 1919. Trockne Destillation der Terpentinharze [1]). Destillirt man Colophonium über freiem, etwas lebhaftem Feuer, so erhält man nach Deville Wasser, reichliche Mengen von Colophen [2]) und einen anderen, flüssigeren Kohlenwasserstoff (Tereben?), während in der Retorte ein Kohlerückstand bleibt. Das rohe Product der Destillation ist noch mit Colophonium und brenzlichen Producten verunreinigt.

Sehr hohe Hitze bildet mit den Terpentinharzen verschiedene Producte.

Destillirt man Colophonium in der Rothglühhitze, wie es in den Gasfabriken bei der Darstellung des Harzgases der Fall ist, so geht ausser den gasförmigen Kohlenwasserstoffen, etwa 30 Proc. eines braunen, schwarzen Oeles, Harzöl genannt, über. Dieses Product giebt bei der fractionirten Destillation mehrere Kohlenwasserstoffe;

---

1) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 1; Pelletier u. Walter, ibid. LXVII. p. 269; Deville, ibid. (3) LXXV. p. 69.

2) Das Resineïn von *Frémy* ist wahrscheinlich derselbe Körper, aber ungereinigt.

zwischen 130 und 160° erhält man ein Product, welches die französischen Fabrikanten *vive essence* nennen; bei 160° bleibt die Destillation einige Zeit lang still stehen, plötzlich steigt der Siedepunkt bedeutend und bei 280° beginnt die Destillation wieder. Das hierbei erhaltene Product ist ein Oel, das die Fabrikanten *huile fixe* nennen, wohl wegen der geringeren Flüchtigkeit im Vergleich mit der *vive essence*. In dem Zwischenraum, der zwischen der Bildung dieser beiden Producte liegt, sublimirt eine gewisse Menge Naphtalin (§ 1697); derselbe Körper findet sich auch in den letzten Antheilen des ersten Productes gelöst und setzt sich aus den letzten Antheilen des letzteren Productes ab, wenn man dasselbe der Kälte aussetzt. Während der Destillation des zweiten Productes steigt die Temperatur bis auf 350°. Es geht bei dieser Temperatur eine schwärzlichbraune oder bläuliche fette Substanz über, welche in der Vorlage erstarrt; in der Retorte bleibt endlich blos Kohle zurück.

Nach Pelletier und Walter ist das erste Product (*vive essence*) ein Gemenge zweier Oele. Es enthält einen Kohlenwasserstoff, die *Retinaphta* $C_{14} H_8$, welche bei 108° siedet und die schon unter dem Namen *Toluol* (§ 1811) beschriebene Substanz. Sie enthält ferner *Retinyl* $C_{18} H_{12}$, das bei 150° siedet und mit dem Cumol (§ 1835) isomer ist.

Das zweite Product (*huile fixe*) giebt durch zahlreiche Rectificationen einen dritten Kohlenwasserstoff, das *Retinol*, der ölartig, ohne besonders hervortretenden Geruch und Geschmack, ein spec. Gewicht von 0,9 besitzt und auf dem Papier Fettflecke macht. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei etwa 238°; seine Dampfdichte = 7,11.

Es gab bei der Analyse:

	Pelletier u. Walter.		$C_{64} H_{32}$ (?).
Kohlenstoff	91,22	91,15	92,3
Wasserstoff	7,76	8,11	7,7
	98,98	99,26	100,0.

Pelletier und Walter geben diesem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{64} H_{32}$, welche der Bestätigung bedarf. (Die berechnete Dampfdichte = 7,29, d. h. grösser als die durch den Versuch gefundene Zahl.)

Das Retinol löst in der Wärme Schwefel und Jod auf. Es absorbirt mehrere Gase, namentlich schwefligsaures Gas, von welchem

es mehrere Volumen aufnimmt. Durch die Alkalien wird es nicht angegriffen. Chlor verwandelt es in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure in eine dicke Masse. Salpetersäure greift es in der Wärme an und bildet damit eine ölartige Flüssigkeit.

Die bei der trocknen Destillation des Colophoniums zuletzt übergehende fette Substanz besteht wesentlich aus Metanaphtalin (§ 1725 b), das sich in Retinol zum Theil gelöst, zum Theil suspendirt befindet.

Metallderivate der Terpentinharze. Resinate.

§ 1920. Die Terpentinharze sind eine einbasische Säure; die neutralen Resinate enthalten:

$$C_{40}H_{29}MO_4 = C_{40}H_{29}O_3, MO.$$

Man erhält die Resinate durch Auflösen der Harze in den Alkalien; durch Fällen der weingeistigen Lösung der essigsauren Salze vermittelst einer weingeistigen Harzlösung, Lösen des Niederschlages in Aether und Fällen der Lösung mit Alkohol von 80 Proc., welcher die überschüssige Harzsäure in Lösung zurückhält; durch Fällen endlich eines harzsauren Alkalis durch eine Metalloxydlösung.

Die Resinate sind im Allgemeinen löslich in Aether.

Das *Kalisalz* des α Harzes ist amorph und löslich in Wasser; es löst sich auch in Alkohol; es ist unlöslich in Terpentinöl und Olivenöl. Seine wässrige Lösung wird durch überschüssiges Aetzkali gefällt.

Das Salz des β Harzes bildet nach Unverdorben wollige Nadeln, die sich in Wasser wenig, wenig auch in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem lösen.

Das *Natronsalz* α gleicht dem Kalisalz; das β Salz ist krystallisirbar.

Das *Barytsalz* α bildet sich in Gestalt eines gelblichen Pulvers beim Mischen einer Lösung von Cholrbaryum und einer wässrigen Lösung des harzsauren Kalis α; es schmilzt im Wasser zu einer pflasterähnlichen Masse; es ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Das β *Salz* bildet weisse Flocken, die sich in absolutem siedendem Alkohol lösen.

Das *Strontiansalz* α ähnelt dem Barytsalz.

Das *Kalksalz* α ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht

löslich in Aether und Terpentinöl. Das β Salz bildet krystallinische und glänzende Körper, die sich in absolutem Alkohol lösen.

Das *Magnesiasalz* α wird beim Mischen von schwefelsaurer Magnesia mit einer Lösung von harzsaurem Kali erhalten. Es ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Das β *Salz* ist harzähnlich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl.

Das *Thonerdesalz* α bildet sich, wenn man Alaun zu harzsaurem Kali setzt; es ist schmelzbar, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

Das *Zinksalz* α scheidet sich beim Mischen von harzsaurem Kali mit schwefelsaurem Zinkoxyd in Gestalt von Flocken ab; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich aber in Aether.

Das β *Salz* gleicht dem harzsauren Kalk β und löst sich in Alkohol.

Das *Nickelsalz* α ist ein grüner, in Aether und Terpentinöl löslicher Niederschlag.

Das *Kobaltsalz* α ist ein blauer Niederschlag, der beim Erwärmen klebrig wird und sich in Aether auflöst.

Das *Kupfersalz* α ist ein grüner Niederschlag, den man durch Mischen von harzsaurem Kali α mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd erhält; man löst den Niederschlag in Aether und kocht ihn mit Alkohol von 80 Proc., welcher das Resinat ungelöst zurücklässt. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen.

Das β *Salz* enthält $C_{40}H_{29}CuO_4$. Mischt man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol von 60 Proc. mit einer weingeistigen Lösung des β Harzes, so dass das Kupfersalz im Ueberschusse bleibt, so bildet sich ein hellblauer, voluminöser Niederschlag, welcher bei 100° 11,2—11,8 Proc. Kupferoxyd (Trommsdorff; nach der Theorie 12 Proc.) enthält. Dieser Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Das *Eisenoxydulsalz* α ist ein weisser, in Aether leicht löslicher Niederschlag, dessen Lösung sich an der Luft schnell oxydirt. Aehnlich ist das β *Salz*.

Das *Eisenoxydsalz* α und β ist ein amorpher, in Alkohol wenig, in Aether leichter löslicher Niederschlag.

Das *Manganoxydulsalz* α ist pulverförmig und erstarrt in siedendem Wasser zu einer harzähnlichen Masse; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in Aether.

Das β Salz ist leicht löslich in absolutem Alkohol; die farblose Lösung wird an der Luft braun.

Das *Zinnsalz* (Zinnoxydsalz) α bildet gelblichgraue, in Wasser, Terpentinöl und fetten Oelen unlösliche, zum Theil in Alkohol und Aether lösliche Flocken.

Das *Bleisalz* der Harze α, β und γ enthält $C_{40} H_{29} Pb O_4$.

Die weingeistige Lösung des α Harzes giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, in Alkohol unlöslichen, in Aether wenig löslichen, in Terpentinöl und den fetten Oelen löslichen Niederschlag.

Nach Rose giebt die weingeistige Lösung des β Harzes mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen, nicht krystallinischen, in Alkohol unlöslichen, bei gelinder Wärme schmelzenden Niederschlag; Laurent giebt dagegen an, dass, wenn man eine siedende und verdünnte weingeistige Lösung des β Harzes in eine siedende und verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst, nicht sogleich ein Niederschlag sich bildet; nach und nach aber setzen sich sehr feine, lange Nadeln ab, welches vierseitige, in Pyramiden sich oxydirende Säulen sind. (Dadurch unterscheidet sich nach Laurent das β Harz von dem α Harz.)

Das harzsaure Bleioxyd ist weiss; es schmilzt wie ein Harz und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, durchscheinenden Masse. Bei der Destillation giebt es Wasser und ein dickes, in Kali zum Theil lösliches Oel. Der unlösliche Theil ist flüssig.

Die drei harzsauren Bleisalze gaben:

	H. Rose.			*Laurent.*		*Theorie.*
	α.	β.	β.	β.	γ.	
Bleioxyd	27,31	27,42	26,0	26,5	26,5	„

Das *Silbersalz* α ist ein gelbliches, im Sonnenlichte sich schwärzendes Pulver; es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether und Terpentinöl. Kocht man die Lösung des harzsauren Salzes in Terpentinöl, so scheidet sich ein blaues, metallisch glänzendes Pulver ab.

Das β Salz enthält $C_{20} H_{29} Ag O_4$. Die weingeistige Lösung des

β Harzes wird durch eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt, auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht aber ein Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak wieder auflöst. Er ist nicht so krystallinisch wie das Silbersalz des Copaivaharzes, er ist aber nicht unlöslich in Alkohol.

Er enthält:

	H. Rose.	*Theorie.*
Silberoxyd	27,95	28,3.

Das *Quecksilberoxydulsalz* α bildet weisse, in Aether lösliche Flocken.

Das *Quecksilberoxydsalz* β ist ein gelbrother, bei gelinder Wärme schmelzender, in Aether löslicher Niederschlag.

Das *Goldsalz* α ist ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen und am Lichte schwarz wird.

Oxydationsderivate der Terpentinharze [1]).

§ 1921. Azomarinsäure, Nitromarinsäure [2]), $C_{40}H_{22}(NO_4)_2O_8$ (?). Wenn man Colophonium längere Zeit mit einer grossen Menge Salpetersäure kocht, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine feste, gelbe, harzähnliche, leicht zerreibliche Masse, die aus Azomarinsäure besteht. Um sie zu reinigen, kocht man sie wiederholt mit Wasser, um die anhängende Salpetersäure zu entfernen, pulverisirt sie und trocknet sie langsam bei 100°.

Diese Säure ist ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches Pulver; sie ist nicht krystallisirbar. Die weingeistige Lösung röthet Lakmus.

Sie gab bei der Analyse:

	Laurent.	*Theorie.*
Kohlenstoff	57,4	57,4
Wasserstoff	5,4	5,2
Stickstoff	7,2	6,7
Sauerstoff	„	30,7
		100,0.

Auf einer Glasplatte erhitzt, schmilzt die Azomarinsäure, wobei sie sich zersetzt und einen reichlichen Kohlerückstand hinterlässt.

1) Siehe auch § 1911.

2) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXXII. p. 397; ibid. XXII. p. 459; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 63.

Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe giebt sie eine kleine Menge Oel ab.

Schwefelsäure löst sie auf; Wasser fällt sie aus dieser Lösung in Flocken.

Das *Ammoniaksalz*, *Kalisalz* und *Natronsalz* sind löslich.

Das *Barytsalz* ist unlöslich.

Das *Bleisalz* ist ein gelblicher Niederschlag, den man erhält, wenn man eine weingeistige Lösung von Azomarinsäure in eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst; langsam erhitzt, zersetzt es sich plötzlich. Es enthält 36,4 Proc. Bleioxyd.

Das *Silbersalz* ist ein gelblicher Niederschlag.

§ 1922. Terebinsäure[1]), $C_{14}H_{10}O_8$. Wenn man das Product der fortgesetzten Einwirkung von siedender Salpetersäure auf Colophonium oder auf Terpentinöl bis zur Syrupsconsistenz abdampft und dann ruhig stehen lässt, so findet man nach einigen Wochen kleine Krystalle, die man mit kaltem Wasser wäscht und auf Fliesspapier ausbreitet. Nach Bromeis sind diese Krystalle zuweilen ziemlich regelmässig; ihre Seitenflächen oft stark glänzend; unter der Lupe betrachtet, findet man sie aus vierseitigen Prismen, mit schiefer Endfläche bestehend. Diese Säure schmilzt nur schwierig, raucht etwas beim Erwärmen, aber sublimirt nicht und zersetzt sich unter geringem Aufblähen. Sie fällt basisch essigsaures Silberoxyd nicht; ihr neutrales Ammoniaksalz fällt weder Chlorcalcium, noch essigsaures Bleioxyd, noch salpetersaures Silberoxyd.

Rabourdin giebt dieser Säure (*Terebylsäure*) dieselbe Formel, schreibt ihr aber etwas verschiedene Eigenschaften zu. Diesem Chemiker zufolge ist die Säure wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen, blumenkohlähnlichen Krystallen abscheidet. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht und scheiden sie beim freiwilligen Verdunsten in geraden, rectangulären Prismen mit langer, vierseitiger Zuspitzung oder in keilähnlichen Oktaëdern aus. Ihr Geschmack ist rein sauer, ohne Nachgeschmack.

Die Analyse der Terebinsäure gab folgende Zahlen:

---

1) Bromeis (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 297; Rabourdin, Journ. de Pharm. (3) VI. p. 185; Cailliot, l'Institut. 1849 p. 353; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849 p. 446.

	Bromeis.	Rabourdin.			Theorie.
Kohlenstoff	53,20	53,18	53,00	52,90	53,16
Wasserstoff	6,76	6,25	6,46	6,58	6,32
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	40,52
					100,00.

Salpetersäure wirkt auf die Terebinsäure selbst in der Siedehitze nicht ein.

Die *terebinsauren* Erden und Alkalien sind leicht löslich und krystallisiren nur schwierig.

Das *Bleisalz* enthält $C_{14} H_9 Pb O_8$. Durch Sättigen einer wässrigen Lösung der Terebinsäure mit Bleiglätte und Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme, erhält man eine Krystallkruste von terebinsaurem Bleioxyd. Dieses Salz ist weiss und leicht löslich in Wasser; es löst Bleioxyd auf und geht dadurch in ein basisches Salz über (Rabourdin).

Das *Silbersalz*, $C_{14} H_9 Ag O_8$, durch Zersetzen von terebinsaurem Ammoniak mit einem geringen Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd, Abdampfen und Erkaltenlassen der neutralen Lösung erhalten, bildet nach Bromeis schöne, seidenglänzende, büschelförmige Krystalle, welche sich leichter in warmem als in kaltem Wasser lösen und eine hohe Temperatur ertragen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Langsam erhitzt, bläht sich das Silbersalz weder auf, noch schmilzt es, sondern hinterlässt das metallische Silber genau in der Form des angewendeten Salzes.

Es gab bei der Analyse:

	Bromeis.	Rabourdin.	Theorie.
Kohlenstoff	,,	31,93	31,69
Wasserstoff	,,	3,44	3,39
Silber	41,20	40,87	40,75.

§ 1923. Wenn man die Terebinsäure der Destillation unterwirft, so schmilzt sie gegen 200°, ohne an Gewicht abzunehmen, und beginnt bald darauf zu sieden. Zugleich entwickelt sich Kohlensäure und es geht eine farblose Flüssigkeit über, welcher Rabourdin den Namen Pyroterebylsäure (Brenzterebinsäure) giebt. In der Retorte bleibt kein Rückstand.

Die Pyroterebylsäure ist ölartig, hat ein spec. Gewicht von 1,01, bricht das Licht stark und besitzt einen an Buttersäure erinnernden Geruch und einen beissenden Geschmack. Sie ist bei

— 20° noch flüssig und siedet bei 200°. 1 Th. Säure löst sich in 25 Th. Wasser; in Alkohol und Aether ist sie leichter löslich.

Sie gab bei der Analyse:

	Rabourdin.		*Theorie.*
Kohlenstoff	62,90	63,18	63,09
Wasserstoff	8,77	8,80	8,76
Sauerstoff	,,	,,	28,15
			100,00.

Die Pyroterebylsäure bildet Salze, die nur schwierig krystallisiren; die Alkalisalze fällen verdünnte Metalllösungen nicht, in concentrirten Silber- und Bleilösungen erzeugen sie einen weissen Niederschlag.

Rabourdin giebt der Pyroterebylsäure die Formel $C_{12}H_{10}O_4$; demzufolge wäre sie homolog mit der Angelicasäure und Oelsäure und würde sich durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure spalten:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_4}_{\text{Pyroterebyl-säure.}} + 2\,(KO,\,HO) = \underbrace{C_8H_7KO_4}_{\text{Buttersaures Kali.}} + \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + H_2.$$

Terpentinähnliche Harze.

§ 1924. Copal und Anime [1]). Dieses Harz wird von mehreren Arten von *Hymenaea*, Bäumen aus der Familie der Leguminosen, gewonnen und gelangt besonders aus Madagascar, Bombay, Calcutta und China zu uns. Es findet sich in verschiedener Gestalt, je nachdem es auf den Bäumen selbst gesammelt oder durch Zusammensuchen auf dem Erdboden u. s. w. gewonnen worden ist.

Die gesuchteste Sorte ist der harte Copal, der freiwillig aus *Hymenaea verrucosa* ausfliesst. Dieses Harz findet sich theils in Gestalt grosser farbloser, oder schwach gelblich gefärbter, äusserlich undurchsichtiger und im Innern klarer Stücke, theils auch ist es bräunlichgelb und schliesst Insecten und seltener Pflanzenreste ein. Bei gewissen Copalsorten ist die Oberfläche der Stücke mit kleinen, runden Vertiefungen oder Grübchen bedeckt, daher auch der

1) Unverdorben, Jahrbuch der Chem. und Pharm. XXIX. p. 460; Filhol, Journ. de Pharm. (3) I. p. 301, 507; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 314; Paoli, Trommsdorff, Journ. N. Reihe IX. p. 40, 41.

Name Gänsecopal für diese Sorte, wegen der Aehnlichkeit mit Gänsehaut.

Der Copal ist sehr hart, von muschligem Bruche, fast geruchlos und geschmacklos. In der Wärme wird er weich und elastisch, ohne sich jedoch in Fäden ziehen zu lassen. Bei höherer Temperatur schmilzt er, zersetzt sich aber dabei zum Theil und verbreitet beim Sieden aromatisch riechende Dämpfe. Sein spec. Gewicht = 1,045—1,139.

Der Copal ist dem Bernstein sehr ähnlich, liefert aber bei der trocknen Destillation keine Bernsteinsäure.

Im natürlichen Zustande ist er in absolutem Alkohol wenig löslich; kocht man ihn aber damit, so schwillt er an und geht in eine zähe, elastische Substanz über. Wenn man gepulverten Copal einige Wochen lang an der Luft liegen lässt, so erleidet er eine Oxydation, welche besonders durch Schmelzen befördert wird, und ist dann in Alkohol löslicher. In Aether schwillt er an und löst sich endlich darin vollständig auf; die gequollene Masse löst sich auch leicht in siedendem Alkohol. Siedendes Terpentinöl löst ihn weniger leicht als Rosmarinöl. Die verschiedenen Copalsorten zeigen übrigens auch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse [1]).

Dumas [2]) fand bei einer Analyse einer sehr schönen Probe harten Copals:

Kohlenstoff	80,00
Wasserstoff	10,40
Sauerstoff	9,69
	100,00.

Filhol erhielt folgende Resultate:

	Copal von Bombay.	*Copal von Madagascar.*	*Copal von Calcutta.*
Kohlenstoff	79,70	79,80	80,66
Wasserstoff	9,90	10,78	10,57
Sauerstoff	10,40	9,42	8,77
	100,00	100,00	100,00.

Copal von Calcutta in sehr schönen, weissen und flachen Stücken gab:

---

1) Ueber das verschiedene Verhalten des Copals zu den Lösungsmitteln siehe Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterbuch, 2. Aufl. 1854 Bd. I. p. 796.

2) Dumas, Handb. der angewandten Chemie Bd. VII. p. 396.

Kohlenstoff	80,34	80,29
Wasserstoff	10,32	10,52
Sauerstoff	9,14	9,19
	100,00	100,00.

Ammoniak und Kali lösen den Copal in der Kälte nicht auf; wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so sammelt sich das Harz auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt einer schwammigen Masse aus, die selbst durch vollständiges Sieden nicht aufgelöst wird. Die Masse ist eine Verbindung des Harzes mit den Alkalien und ist löslich in reinem Wasser, aber unlöslich in einer Flüssigkeit, welche die geringste Menge von freiem Alkali enthält (Filhol).

Filhol unterscheidet in dem indischen Copal fünf verschiedene Harze:

α) *Weiches Harz*, schmilzt im Wasserbade, ist löslich in Alkohol von 72 Proc., in Aether und Terpentinöl, und giebt mit den Basen in Aether lösliche und (mit Ausnahme des harzsauren Kalis) in Alkohol unlösliche Resinate.

β) *Weiches Harz*, durchsichtig, weit unter 100° schmelzbar, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Terpentinöl, bildet Resinate, die sich in Aether, nicht aber in wasserfreiem Alkohol auflösen.

γ) *Weisses Harz*, löslich in absolutem Alkohol und Aether, weniger leicht schmelzbar, als die vorstehende Verbindung, bildet Resinate, die sich weder in Alkohol, noch in Wasser auflösen.

δ) *Weisses Harz*, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in weingeistiger Kalilösung, sehr wenig schmelzbar.

ε) *Gallertartiges Harz* in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich; an der Luft oxydirt es sich und wird dadurch auflöslich.

Die Analyse dieser verschiedenen Harze gab Filhol:

	α.	α.	β.	β.
Kohlenstoff	76,91	76,76	76,85	77,04
Wasserstoff	10,13	10,12	10,08	10,09
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,
	γ.	γ.	ε.	ε.
Kohlenstoff	80,70	80,82	81,16	81,08
Wasserstoff	10,43	10,66	10,54	10,43
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,

Die Bleiresinate enthielten:

	α.	α.	β.
Bleioxyd	26,17	26,32	25 bis 28.

Gerhardt glaubt nicht, dass die vorstehenden Analysen mit bestimmten Verbindungen ausgeführt worden seien. Die in den Bleiresinaten gefundenen Mengen Bleioxyd stimmen mit den in den Terpentinresinaten gefundenen überein; man könnte daraus schliessen, dass die Harzbestandtheile des Copals den Terpentinharzen gleich zusammengesetzt seien.

§ 1925. Das Animeharz oder der weiche Copal (auch Courbarilharz genannt) wird von dem Hülsen- oder Heuschreckenbaume (*Hymenaea Courbaril*), einem in Brasilien und Cayenne wachsenden Baume, erhalten. Es kommt in unregelmässigen Stücken von blassgelber Farbe und staubiger Oberfläche im Handel vor und schliesst oft eine solche Menge von Insekten noch lebender Species ein, dass man ihm nach diesem Umstande den Namen *animé*, belebt, nicht mit Unrecht gegeben hat. Es enthält eine geringe Menge, kaum $^1/_5$ Proc. flüchtiges Oel, von dem es einen unangenehmen Geruch hat; bei sehr vorsichtig geleitetem Erwärmen kann es bei 100° geschmolzen werden, ohne seine Farbe zu verändern; es löst sich in der Kälte vollständig in Terpentinöl, mit welchem es einen ausgezeichneten Firniss bildet. In kaltem Alkohol lösen sich nach Filhol nur Spuren auf.

Die Analyse des Animeharzes gab:

	Filhol.	
Kohlenstoff	85,30	85,36
Wasserstoff	11,50	11,53
Sauerstoff	3,20	3,11
	100,00	100,00.

Der weiche amerikanische Copal bildet nach Paoli hellgelbe Stücke mit glasigem Bruche, die im Munde weich werden und einen angenehmen Geruch besitzen, der besonders beim Erwärmen hervortritt. Er löst sich vollständig in siedendem Alkohol; kalter Alkohol spaltet ihn in zwei Harze, von denen das eine sich nur in siedendem Alkohol löst.

Das braune Harz enthält auch eine sehr kleine Menge ätherisches Oel (2,4 Proc.).

Nach Laurent scheint der in kaltem Alkohol lösliche harzige

Theil mit dem α Terpentinharz identisch zu sein. Der in siedendem Alkohol lösliche Theil setzt sich beim Erkalten in sehr leichten, aus zarten Nadeln bestehenden Flocken ab; er enthält:

	Laurent.	$C_{40} H_{32} O_2$ (?).
Kohlenstoff	83,6	83,33
Wasserstoff	11,5	11,11
Sauerstoff	4,9	4,56
	100,0	100,00.

§ 1926. Antiarharz [1]). Es wurde von Pelletier und Caventou im *Upas antiar*, dem Safte des Upas-Baumes (*Antiaris toxicaria*) entdeckt, dessen sich die Eingebornen des indischen Archipels zum Vergiften ihrer Pfeile bedienen. Es wird aus dem trocknen Safte des Upasbaumes mit Aether, auch mit siedendem Alkohol ausgezogen, aus welchem letzteren es sich beim Erkalten in weissen Flocken niederschlägt. Durch Auskochen mit Wasser und nochmaliges Auflösen in heissem Alkohol gereinigt, setzt es sich während des Abkühlens in schneeweissen Flocken ab.

Es ist geruchlos, hat bei 20° ein spec. Gew. von 1,032, lässt sich zu einem feinen Pulver zerreiben und ist bröcklig und glasartig von Bruch; in der Hand erwärmt, klebt es. Es schmilzt bei 60°, lässt sich in Fäden ziehen und bildet nach dem Erkalten eine durchscheinende, farblose Masse. Bei 225° verändert es seine Farbe noch nicht. In Wasser ist es unlöslich. Alkohol löst bei 20° $^1/_{325}$ Th.; in der Siedehitze $^1/_{44}$ Th.; Aether löst bei 20° $^2/_3$ Th.; in ätherischen Oelen ist es gleichfalls löslich; diese Lösungen röthen Lakmus nicht.

Das Antiarharz vertheilt sich in schwacher Kalilauge in lange Fäden und bildet damit beim Kochen eine Emulsion; starke Kalilauge löst nur wenig davon. Eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd fällt die alkoholische Lösung des Antiarharzes nicht, aber auf Zusatz von Wasser bildet sich ein flockiger Niederschlag, welcher 23,44 Proc. Bleioxyd enthält.

Das Antiarharz ist nicht giftig (der giftige Stoff des Upas ist das *Antiarin*, das nach Mulder die Formel hat: $C_{14} H_{10} O_5 + 2$ Aq.).

---

1) Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. Ser. I. XXVI. p. 57; Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. p. 419; Journ. für prakt. Chem. XV. p. 419.

Mulder giebt dem Antiarharz die Formel $C_{32}H_{24}O_2$ oder $C_{48}H_{36}O_3$; die Analyse gab:

Kohlenstoff	83,023	83,129
Wasserstoff	10,272	10,232
Sauerstoff	6,706	6,639.

§ 1927. Arbol à Brea-Harz [1]). Dieses Harz stammt von einem Baume (Theerbaum) aus der Familie der Terebinthaceen (nach Baup von *Canarium album*), der auf den Philippinen sich findet. Das Harz wird von den Eingeborenen zum Kalfatern der Schiffe benutzt. Es ist grünlichgrau, weich, klebrig und von starkem und angenehmen Geruch.

Es besitzt nach Bonastre folgende Zusammensetzung:

In Alkohol leicht lösliches Harz	61,29
In Alkohol wenig lösliches Harz	25,00
Aetherisches Oel	6,25
Freie Säure	0,52
Bitterer Extractivstoff	0,52
Holz und erdige Unreinigkeiten	6,42
	100,00.

Der in kaltem Alkohol wenig lösliche Theil löst sich leicht in siedendem Alkohol und in Aether und setzt sich daraus beim Erkalten in strahligen Krystallen ab.

Diese Substanz enthält [2]):

	Henri und Plisson.	*Dumas.*
Kohlenstoff	79,73	85,3
Wasserstoff	10,65	11,7
Sauerstoff	9,62	3,0
	100,00	100,0.

Henri und Plisson, so wie Dumas haben zur Analyse ein von Bonastre dargestelltes krystallisirtes Harz angewendet.

---

1) Maujean, Journ. de Pharm. IX. p. 47; Bonastre, ibid. X. p. 199; Baup, Ann. de Chim. et de Phys. XXXI. p. 108; Journ. de Pharm. (3) XX. p. 32; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 83; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 312; Pharm. Centralbl. 1852 p. 177; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 528; Dumas, Journ. de Chim. méd. 1835 p. 309; Berzelius' Jahresber. XVI. p. 256.

2) Nach dem älteren Atomgewicht des Kohlenstoffes.

Baup fand bei einer neueren Untersuchung, dass das Arbol à Brea-Harz vier verschiedene krystallisirbare Substanzen enthält:

α) *Amyrin.* Ist die in kaltem Alkohol wenig lösliche Substanz, deren Zusammensetzung eben angeführt worden ist. Baup glaubt, dass sie mit dem krystallisirten Elemiharz (§ 1934) identisch sei.

Es ist leicht löslich in Aether, aus dem es sich in atlasglänzenden Fasern abscheidet. Absoluter Alkohol löst es in der Wärme in reichlicher Menge; beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil in verfilzten Fasern aus. Etwas Wasser bringt die Lösung zum Erstarren. Das Amyrin ist unlöslich in Wasser. Terpentinöl und Mandelöl lösen es in der Wärme leichter als in der Kälte.

Es schmilzt bei 74° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten durchsichtig bleibt.

β) *Breïn.* Langsam aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt, bildet es rhombische, durchsichtige Prismen von 70 und 110°, an den Enden zugeschärft durch Flächen, welche einen Winkel von 80° bilden. Bei schnellem Erkalten gehen die Krystalle in Nadeln über.

Das Breïn ist in Wasser vollkommen unlöslich; es löst sich in 70 Th. Alkohol von 85 Proc. bei 20°; es ist in absolutem Alkohol leichter löslich; es ist endlich sehr löslich in Aether.

Es schmilzt bei 187° zu einer durchsichtigen und farblosen Flüssigkeit.

γ) *Bryoïdin.* Es krystallisirt aus Wasser in weissen, seidenartigen Fäden. Sein Geschmack ist etwas bitter und scharf oder etwas brennend. Die beim Erhitzen sich bildenden Dämpfe reizen zum Husten.

Es schmilzt bei 135° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten plötzlich zu einer warzigen, fasrigen Masse erstarrt.

Das Bryoïdin verflüchtigt sich, ehe es schmilzt, und sublimirt in sehr feinen Nadeln, die sich in verästelte Bündel gruppiren und dem Sublimat ein moosähnliches Ansehen geben (daher der Name *Bryoïdin* von βρύον, Moos, und εἶδος, Gestalt).

Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; bei 10° löst es sich in 350 Theilen; in der Wärme ist es weit löslicher und eine siedend gesättigte Lösung erstarrt fast nach dem Erkalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, Terpentinöl und fetten Oelen.

Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier; Bleizuckerlösung und Bleiessig bewirken eine Fällung.

δ) *Breïdin.* Es krystallisirt in durchsichtigen, rhombischen Prismen von 102 und 78°, welche vierflächig zugespitzt sind.

Es löst sich bei 10° in 260 Th. Wasser; in der Wärme ist es viel löslicher. Alkohol löst es leicht; in Aether ist es wenig löslich.

In gelinder Wärme werden die Krystalle des Breïdins undurchsichtig. Sie schmelzen in etwas höherer Temperatur, als der des siedenden Wassers. Sie sublimiren vollständig und ohne Zersetzung. Der Dampf ist etwas stechend und zum Husten reizend.

Es ist zu bedauern, dass die vorstehenden Angaben Baup's nicht von analytischen Belegen begleitet sind.

§ 1928. Bdellium. Es ist ein von mehreren Terebinthinaceen herrührendes Harz. Im Handel findet sich besonders das afrikanische Bdellium (von *Balsamodendron africanum*) in graurothlichen, halbdurchscheinenden, rundlichen Körnern, die wachsähnlichen Bruch, schwachen Geruch und bitteren Geschmack besitzen.

Pelletier[1]) fand es zusammengesetzt aus:

Harz	59,0
Löslichem Gummi	9,2
Schleim	30,6
Aetherischem Oel und Verlust	1,2
	100,0.

Das indische Bdellium findet sich in schwärzlichen, oft aussen mit Erde beschmutzten Stücken, die ziemlich stark riechen und scharf und bitter schmecken.

Es scheint das Product zu sein von *Amyris commiphora Roxb.* (*Balsamodendron Roxburghii*, Arnott).

Das Bdellium ist ziemlich leicht löslich in Alkohol. Nach Abzug von 0,17 Proc. Asche fand Johnston darin:

---

1) Pelletier, Bulln. de Pharm. IV. p. 241; Johnston, Philos. Transact. 1839; Jarnus, Ann. der Chemie und Pharm. XLIV. p. 328.

	Analyse.			$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	76,57	76,15	77,29	79,47
Wasserstoff	9,98	10,09	9,87	9,93
Sauerstoff	,,	,,	,,	10,60
				100,00.

§ 1929. Birkenharz [1]). Der Name *Betulin* ist einer Harzsubstanz gegeben worden, die sich in der Epidermis der weissen Birke (*Betula alba*) findet.

Man erhält diesen Körper in Gestalt weisser, wolliger Vegetationen, wenn man die Birkenrinde an der Luft erhitzt, bis sie braun geworden ist. Um sie rein zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: Man zieht die fein geschnittene und getrocknete äussere Birkenrinde mit siedendem Wasser aus, trocknet sie und behandelt sie mit siedendem Alkohol. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Betulin ab; man sammelt es auf einem Filter, presst es aus und trocknet es.

Das Betulin stellt eine weisse, pulvrige Masse dar, die unlöslich ist in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether; aus letzterer Flüssigkeit scheidet es sich krystallinisch aus. Es bildet orangenförmige Massen, die bei 200° schmelzen; die geschmolzene Substanz ist farblos und klar und verbreitet den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde. Das Betulin ist in einem Luftstrome unverändert sublimirbar. Das sublimirte Betulin ist äusserst voluminös.

Es gab bei der Analyse:

	Hess.	
Kohlenstoff	80,52	80,18
Wasserstoff	10,97	10,99
Sauerstoff	,,	,,

Das Betulin verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Alkalien.

§ 1930. Ceradiaharz. Die Pflanze, welches dieses Harz ausschwitzt, ist *Ceradia furcata*; sie sieht einer Coralle ähnlich und wächst an der afrikanischen Küste, der Insel Ichaboë gegenüber.

Das Harz hat eine bernsteingelbe Farbe und einen dem Weihrauch ähnlichen Geruch. Es löst sich zum Theil in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. Die wein-

1) Lowitz (1788), Crell's Annal. II. p. 312; Hünefeld, Journ. für prakt. Chem. VII. p. 44; Hess, Poggend. Annal. XLVI. p. 349; Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 135.

geistige Lösung reagirt etwas sauer und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Thomson fand bei der Analyse dieses Harzes:

	Analyse.	$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	80,1	79,47
Wasserstoff	9,8	9,93
Sauerstoff	„	10,60
		100,00.

Thomson[1]) deducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{20} H_{14} O_2$, welches aber nur 9,3 Wasserstoff verlangt. Die Formel $C_{40} H_{30} O_4$ (welche 9,9 Wasserstoff erfordert) drückt die Zusammensetzung des Fichtenharzes aus und scheint wahrscheinlicher zu sein.

§ 1931. Copaivabalsam und Copaivaharze. Der Copaivabalsam wird in Brasilien und auf den Antillen in Einschnitten gewonnen, die man in verschiedene Species der Gattung *Copaïfera* (*C. officinalis, C. multijuga, C. coriacea, C. Langsdorffii, C. bijuga etc.*) macht. Er besteht aus einem ätherischen Oele (§ 1888), welches ein oder zwei Harzsubstanzen, die dem Colophonium ähnlich sind, aufgelöst enthält.

Man unterscheidet im Handel drei Arten Copaivabalsam. Der gewöhnliche brasilianische Balsam ist dünnflüssig, durchsichtig, dunkelgelb, von starkem unangenehmem Geruche und scharfem, bitterem und widrigem Geschmacke; bei der Destillation mit Wasser giebt er 40—45 Proc. ätherisches Oel; er löst sich in rectificirtem Alkohol vollständig auf. Der Copaivabalsam aus Cayenne ist etwas dickflüssiger als der vorhergehende und riecht ziemlich angenehm und dem Aloëholz ähnlich. Der Balsam endlich aus Columbia, der seit einigen Jahren im Handel häufig vorkommt, ist durch einen ziemlich starken Absatz eines krystallisirten Harzes gekennzeichnet, der sich in den Fässern, in denen der Balsam aufbewahrt wird, bildet (siehe § 1932).

Das Harz[2]), welches nach der Verflüchtigung des ätherischen Oeles mit Wasser zurückbleibt, ist nicht ein einziger Körper; es besteht aus einem krystallisirbaren Antheile (Copaivasäure) und

1) Thomson (1846), Phil. Magaz. XXVIII. p. 422; Pharm. Centralbl. 1846 p. 559.

2) Schweitzer, Poggend. Annal. XVII. p. 487; XXI. p. 172; H. Rose, a. a. O.; Hess, a. a. O.

einer zähen Substanz, welche das Product einer Veränderung des ersteren zu sein scheint; beide Stoffe verbinden sich leicht mit den Alkalien [1]).

Um das krystallisirbare Harz zu gewinnen, löst man das Harz in wässrigem Ammoniak und lässt die Lösung an einem kühlen Orte stehen; die sich absetzenden Krystalle werden mit Aether gewaschen und wieder in Alkohol gelöst. Der zähe Antheil bleibt in der Mutterlauge gelöst zurück.

Das reine Copaivaharz ist vollkommen farblos. In starkem Alkohol löst es sich leichter in der Wärme als in der Kälte; aus der siedend bereiteten Lösung scheidet es sich krystallisirt ab. Es krystallisirt weit leichter als das Colophonium (Sylvinsäure). Die weingeistige Lösung röthet Lakmus.

Das Harz löst sich auch in Aether, ätherischen Oelen, fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff.

Die Krystalle des Copaivaharzes gehören dem rhombischen Systeme an. Beobachtete Combination [2]) ∞P. $\infty \breve{P}n$. P. $\breve{P}\infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 90^0\ 21'$; $\infty \breve{P}n : \infty \breve{P}n = 127^0\ 9'$; $\infty \breve{P}n : \infty P = 161^0\ 36'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 125^0\ 57'$; $P : P = 131^0\ 11'$ und $130^0\ 52'$. Die Flächen ∞P sind gewöhnlich in der Richtung der Hauptaxe gestreift.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist der der Terpentinharze gleich.

Sie gaben bei der Analyse:

---

1) Posselt (Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 67) untersuchte einen Balsam, der 82 Proc. ätherisches Oel und 18 Proc. eines nicht sauren Harzgemenges enthielt.

Dieses Gemenge bestand aus einem in Alkohol löslichen Harze und einem darin unlöslichen Harze; beide waren nicht krystallisirbar. Sie waren zusammengesetzt:

	Lösliches Harz.		*Nicht lösliches Harz.*	
Kohlenstoff	59,98	60,06	81,76	82,12
Wasserstoff	8,48	8,27	10,56	10,48
Sauerstoff	31,54	31,77	7,68	7,40
	100,00	100,00	100,00	100,00.

2) G. Rose, Poggend. Annal. XVII. p. 489; Ann. der Chem. und Pharm. XIII. p. 177.

	H. Rose.	Hess.	H. Rose.			$C_{40}H_{30}O_4$.
Kohlenstoff	78,13	78,01	79,3	79,3	79,2	79,47
Wasserstoff	10,15	10,01	10,2	10,4	10,2	9,93
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	10,62
						100,00.

Das Copaivaharz verbindet sich mit den Basen. Die weingeistige Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt; das durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällte Harz ist auch in Ammoniak löslich. Weingeistige Kalilösung trübt eine weingeistige Lösung des Harzes nicht; man kann auch eine weingeistige Lösung des Harzes mit wässriger und concentrirter Kalilösung mischen, ohne dass Trübung erfolgt; auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser fällt aber *harzsaures Kali* zu Boden.

Der *harzsaure Kalk* enthält $C_{40}H_{29}CaO_4$. Eine weingeistige Harzlösung wird durch weingeistige Chlorcalciumlösung nicht gefällt, auf Zusatz von Wasser trübt sich aber das Gemenge. Um ein Resinat von constanter Zusammensetzung zu erzielen, muss man Chlorcalcium im Ueberschusse anwenden, zu dem Gemenge der beiden alkoholischen Lösungen etwas Ammoniak setzen und den Niederschlag vor der Luft geschützt, sich abscheiden lassen. Er enthält 8,82 Proc. Kalk (H. Rose; Theorie 8,7 Proc.).

Das *harzsaure Bleioxyd* enthält $C_{40}H_{29}PbO_4$. Eine weingeistige Lösung von Copaivaharz giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weissen, schmelzbaren Niederschlag, der aber weniger krystallinisch ist als der Silberniederschlag. Er gab bei der Analyse 27,62—27,42 Proc. Bleioxyd (H. Rose; Theorie 27,6 Proc.).

Das *harzsaure Silberoxyd* enthält $C_{40}H_{29}AgO_4$. Eine weingeistige Lösung des Copaivaharzes wird durch eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt; auf Zusatz von Ammoniak aber bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von harzsaurem Silberoxyd, der sich in überschüssigem Ammoniak vollkommen löst. Dieser Niederschlag ist wenig löslich in Alkohol; er wird am Lichte braun und schmilzt bei gelinder Wärme. Bei der Analyse gab er 28,25—27,40 Proc. Silberoxyd (H. Rose; die Theorie verlangt 28,3 Proc.).

§ 1932. v. Fehling [1]) hat einen krystallinischen Absatz aus Copaivabalsam untersucht und ihn von dem vorstehenden Harze verschieden gefunden. Zwischen Fliesspapier ausgepresst, in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, erhielt man schöne rhombische Prismen.

Diese Krystalle sind leicht löslich in Aether, weniger leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Reiben werden sie stark elektrisch. Sie schmelzen gegen 120°.

Sie gaben bei der Analyse:

	v. Fehling.			$C_{40} H_{32} O_6$.
Kohlenstoff	75,23	75,19	75,14	75,95
Wasserstoff	8,81	8,84	8,84	8,86
Sauerstoff	,,	,,	,,	15,19
				100,00.

Wenn man anstatt die äther-weingeistige Flüssigkeit abzudampfen, die Flüssigkeit in ein grosses Uhrglas bringt und das Abdampfen durch Umrühren befördert, so erhält man ein amorphes Pulver, das ein Hydrat des Harzes zu sein scheint.

Es gab nämlich:

	v. Fehling.			$C_{40} H_{32} O_6$, 2 H O.
Kohlenstoff	71,3	72,5	72,5	72,1
Wasserstoff	9,0	9,1	9,0	9,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	18,9
				100,0.

Dieses Hydrat ist schmelzbarer als das wasserfreie Harz; es wird schon im siedenden Wasser weich.

Die weingeistige Lösung des Harzes reagirt schwach sauer. Das Harz giebt mit Kali und Natron in Wasser lösliche Verbindungen; es löst sich auch in ammoniakalischem Wasser, beim Abdampfen der Lösung bleibt aber reines Harz zurück.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Harz schon in der Kälte. Erhitzt man es mit verdünnter Säure, so entwickelt sich Kohlensäure und salpetrige Säure, und man erhält zwei feste Producte: das eine davon ist ein gelbes, bitteres, in Alkohol und verdünnter Salpetersäure lösliches Harz, das andere bildet eine zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Säure.

---

1) v. Fehling, Ann. der Chem. und Pharm. XL. p. 110.

Diese Säure ist stickstofffrei; sie bildet mit Baryt ein schwer lösliches, mit Blei, Silber und Quecksilber unlösliche Salze.

Die *Bleiverbindung* wird von constanter Zusammensetzung erhalten, wenn man einige Tropfen Ammoniak zu einer weingeistigen Harzlösung und dann eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzusetzt und den Niederschlag nicht zu lange auswäscht.

Sie enthält:

	v. Fehling.			$C_{40} H_{27} Pb O_6$.
Kohlenstoff	56,5	56,1	56,5	57,2
Wasserstoff	6,3	6,5	6,5	6,4
Bleioxyd	26,4	26,3	26,4	26,7

Die *Silberverbindung* wird dargestellt, indem man überschüssiges salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung des Harzes in wässrigem Ammoniak setzt.

Sie enthält:

	v. Fehling.		$C_{40} H_{27} Ag O_6$.
Kohlenstoff	57,4	„	56,7
Wasserstoff	6,4	„	6,3
Silberoxyd	26,9	27,1	27,4.

§ 1933. Der Copaivabalsam findet in der Medicin häufige Anwendung.

Er kommt zuweilen bald mit Ricinusöl, bald mit Terpentin verfälscht vor. Um das Ricinusöl nachzuweisen, kocht man den zu prüfenden Balsam in einem offenen Gefässe 5—6 Stunden lang in Wasser; ist dann der zurückbleibende Theil dem Colophonium ähnlich, so ist der Balsam rein; bleibt er weich, so war er mit Ricinusöl oder überhaupt einem fetten Oele vermischt. Ein jedes fette Oel, mit Ausnahme des Ricinusöls, ist daran leicht zu erkennen, dass der damit verfälschte Copaivabalsam sich in Alkohol von 90 Proc. nicht vollständig auflöst [1]). Man kann auch 2—3 Tropfen des Balsams auf ein Blatt Papier giessen und dasselbe in einiger Entfernung über glühende Kohlen halten; war der Balsam rein, so bleibt ein durchscheinender harter Fleck zurück; war er dagegen mit fettem Oele vermischt, so ist der Harzfleck mit einem fettigen Rande umgeben.

Der mit Terpentin vermischte Copaivabalsam ist consistenter

1) Höchst wahrscheinlich lässt sich zur Prüfung des Copaivabalsams auf Ricinusöl die von Wagner (Dingl. polyt. Journ. CXXXV. und Bd. III. p. 448) zur Prüfung des Perubalsams vorgeschlagene Methode anwenden.

und riecht beim Erhitzen, z. B. auf einem heissen Eisen, nach Terpentinöl.

§ 1934. Dammarharz, Katzenaugenharz, Steinharz, Dammarpati, wird von dem Dammarbaume (*Dammara australis*), einem der höchsten der in Ostindien und den Molukken wachsenden Bäume, gewonnen. Es bilden sich bei demselben nahe über der Wurzel Auswüchse von Kopfesgrösse, an denen ein klebriger Saft ausfliesst, der nach einigen Monaten zu einem festen Harze erhärtet [1]).

Es ist weissgelb, klar, in kleinen Stücken durchscheinend, auf der Oberfläche zuweilen von weissem Pulver bedeckt, leicht brüchig, auf frischem Bruche glänzend, von gleichförmiger Structur, fast geruch- und geschmacklos in festem Zustande, in faustgrossen, auch grösseren Stücken oft Unreinigkeiten wie Holz, Rinde u. s. w. einschliessend.

Es beginnt bei 73° zu fliessen; es ist schwer verbrennlich und hinterlässt 0,215 Proc. Asche. Alkohol und Aether lösen das Harz nur theilweise, fette und ätherische Oele, so wie Schwefelsäure lösen es vollständig; letztere nimmt bei der Lösung gelbe, purpurrothe und zuletzt fast schwarze Färbung an, und aus dieser Lösung kann, wenn Erhitzung vermieden wurde, durch Zusatz von Wasser das Harz wieder weissgelb gefällt werden. Essigsäure und Salzsäure, Kali und Ammoniakflüssigkeit wirken fast gar nicht auf das Harz ein. Salpetersäure löst es unter Zersetzung.

Das Harz besteht nach Dulk aus:

Dammarylsäurehydrat	36 Proc.
Dammarylsäure	43 „
Dammaryl (einem Kohlenwasserstoff)	13 „
Unlöslichem	8 „
	100 Proc.

Für das *Dammarylsäurehydrat*, das sich aus dem Harz durch schwachen Alkohol ausziehen lässt, giebt Dulk die Formel $C_{90}H_{73}O_6$, 2 H O (?); die Analyse gab:

1) Lucanus, Schweigger's Journ. XXVI. p. 60; Bilz, Trommsdorff's neues Journ. XXI. p. 37; Brandes, Arch. der Pharm. XXX. p. 1; Thomson, Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p. 351; Berzelius' Jahresber. XXIV. p. 490; A. Dulk (1848), Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 16; Pharm. Centralbl. 1847 p. 917; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 741.

	Dulk.	Theorie.
Kohlenstoff	79,68	79,65
Wasserstoff	10,80	10,91
Sauerstoff	9,74	9,44
	100,00	100,00.

Das Säurehydrat ist nach Dulk ein sehr elektrisches Pulver, das bei 56° schmilzt; seine alkoholische Lösung röthet stark Lakmus.

Die *wasserfreie Dammarylsäure*, die bei 60° schmilzt und Lakmus stärker röthet als das Hydrat, gab bei der Analyse:

	Dulk.	Theorie.
Kohlenstoff	81,81	81,81
Wasserstoff	11,10	10,90
Sauerstoff	7,09	7,28
	100,00	100,00.

Sie wird aus dem Harze durch absoluten Alkohol ausgezogen. Dulk deducirt aus den Resultaten der Analyse die Formel $C_{90}H_{72}O_6$.

Das *Dammaryl* endlich, das aus dem Dammarharz durch Aether ausgezogen wird, ist ein weisses, amorphes, bei 145° erweichendes, bei 190° schmelzendes Pulver, welches, als es längere Zeit Wasserdämpfen von 110° ausgesetzt war, in ein Harz von der Zusammensetzung des natürlichen Dammarharzes überging.

Das Dammaryl gab bei der Analyse:

		Theorie.
Kohlenstoff	85,88	85,72
Wasserstoff	11,87	11,74
Sauerstoff	2,25	2,54.

Das Dammarharz bildet mit Terpentinöl einen sehr guten Firniss. Als besonders gut wird die Auflösung von $3^1/_2$ Th. Dammarharz in 4 Th. Terpentinöl und 2 Th. absolutem Alkohol empfohlen. Dieser Firniss trocknet gut und übertrifft selbst den Mastixfirniss in Klarheit, Farblosigkeit und Härte. Von den Malern wird es als Retouchefirniss gebraucht.

§ 1935. Elemiharz[1]). Mit dem Namen Elemi sind mehrere

1) H. Rose, Poggend. Annal. XXXIII. p. 33; XLVIII. p. 61; Ann. der Chem. und Pharm. XIII. p. 174; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 321; Hess, Poggend. Annal. XLVI. p. 319; Ann. der Chem. und Pharm. XXIX. p. 135; Marchand, Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 322; Baup, Journ. de Pharm. (5) XX. p. 321; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 92; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 312; Pharm. Centralbl. 1852 p. 177; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 530.

gelbe und riechende Harze bezeichnet worden, welche von verschiedenen Bäumen der Abtheilung Burseraceen und Amyrideen (Familie der Terebinthaceen) herrühren.

Diese Harze kommen hauptsächlich aus Brasilien, Mexico und Bengal zu uns. Das ostindische rührt her von *Amyris ceilanica*, das westindische von *Amyris elemifera*.

Das Elemiharz bildet gelbe, durchscheinende Klumpen, welche schon durch die Handwärme erweicht werden, aromatisch riechen, erwärmend und gewürzhaft schmecken und etwa $12^1/_2$ Proc. ätherisches Oel enthalten. Man gebraucht es als Zusatz zu Firnissen, welchen es eine gewisse Zähigkeit verleiht.

Die unter den Namen *Caranna, Alouchiharz, Aracouchini, Chibou* oder *Cachibou, Tacamahaca etc.* im Handel vorkommenden Harze stammen von ähnlichen Bäumen wie das Elemiharz und besitzen auch ähnliche Eigenschaften.

Das Elemiharz ist ein Gemenge von amorphem Harz, krystallisirbarem Harz und ätherischem Oele (§ 1891).

Behandelt man Elemiharz mit kaltem Alkohol und lässt sodann den Rückstand mit Alkohol sieden, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung eine reichliche Menge eines krystallisirten Harzes, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Es setzt sich auf diese Weise eine verworren krystallisirte Substanz ab, deren Menge sich etwa auf $^1/_3$ des angewendeten Harzes beläuft.

α) Das *krystallisirte Harz*, von Baup *Elemin* genannt, krystallisirt in sechsseitigen, dünnen, durchsichtigen, farblosen, sehr glänzenden Prismen, welche zugespitzt sind. Es schmilzt bei 200° etwa, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Th. Alkohol von 88 Proc.; in der Wärme ist es darin löslicher. Absoluter Alkohol löst es in noch grösserer Menge, auch in Aether ist es löslich. Das Wasser ist ohne Einwirkung darauf. Eben so wie das Brein ist es indifferent.

Das Elemiharz gab bei der Analyse:

	Rose (1835).	*Hess.*	*Rose* (1839).
Kohlenstoff	83,25—82,29	85,36—85,06	85,79—84,98
Wasserstoff	11,34—11,11	11,51—11,54	11,47—11,98
Sauerstoff	5,41— 6,60	3,13— 3,40	3,55— 2,23

	R. F. Marchand.	*Johnston.*	$C_{40} H_{32} O_2$ (?).
Kohlenstoff	85,47—85,59	85,30—85,00	84,33
Wasserstoff	11,61—11,59	11,90—11,83	11,11
Sauerstoff	„ „	„ „	4,56
			100,00.

Die weingeistige Lösung des Elemiharzes wird durch weingeistige Kalilösung nicht getrübt, wohl aber durch wässrige Kalilösung gefällt.

Ammoniak verwandelt die weingeistige Lösung des Elemiharzes in eine gallertartige Masse.

Weingeistige Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd fällen die weingeistige Lösung des Harzes nicht; setzt man zu dem salpetersauren Silberoxyd einen Tropfen Ammoniak, so wird die Lösung des Harzes nur schwach getrübt, aber kein harzsaures Silberoxyd niedergeschlagen.

Bei der trocknen Destillation bildet das Elemiharz zuerst einen bräunlichen, sauer reagirenden Balsam, der angenehm riecht; der später übergehende Balsam ist dunkelbraun und von widrigem Geruche. Bei dieser Destillation erhält man keine wässrige Flüssigkeit und in der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück.

β) Das amorphe Harz ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Bei 100° getrocknet, gab es nach Abzug von 0,1 Proc. Asche bei der Analyse:

	Johnston.			$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	78,9	78,2	78,8	79,47
Wasserstoff	10,6	10,3	10,4	9,93
Sauerstoff	„	„	„	10,60
				100,00.

	H. Rose (1841)[1].	*Schrötter*[2].
Kohlenstoff	76,80	78,717
Wasserstoff	11,89	10,710
Sauerstoff	11,31	10,573.

§ 1936. Olibanum, Weihrauch. Man war lange Zeit der Meinung, dass dieses Gummiharz von *Juniperus Lycia* und *J. thurifera,* in Kleinasien wachsenden Bäumen, herrühre; allein es ist wahrscheinlicher, dass es von einem *Balsamodendron* aus der Fa-

1) H. Rose, Poggend. Annal. LIII. p. 365.
2) Schrötter, Poggend. Annal. LIX. p. 37.

milie der Terebinthaceen herrühre. Diese Meinung wird besonders dadurch unterstützt, dass man in Bengalen einen Baum dieser Gattung entdeckte, welcher Olibanum, und zwar die beste Sorte, die man gegenwärtig im Handel trifft, liefert. Dieser Baum ist *Boswellia serrata*.

Das Olibanum wurde schon in den ältesten Zeiten in den Tempeln zu Ehren der Gottheit verbrannt; dieser, von der katholischen Kirche adoptirte Gebrauch leitet seinen Ursprung von der Gewohnheit der Alten ab, Thiere zu opfern, wodurch die Tempel mit übelen und fauligen Gerüchen erfüllt wurden, welche man durch Räuchern mit Weihrauch zu verdecken suchte.

Man findet in dem Handel afrikanischen Weihrauch, der über Marseille zu uns gelangt, und indischen, der direct von Calcutta nach Europa gebracht wird.

Der *afrikanische Weihrauch* besteht aus gelben Körnern, die mit einer grösseren Menge röthlicher Körper und rundlicher Stücke gemengt sind. Die reineren Körner sind länglich oder rund, klein, blassgelb, nicht leicht zu zerbrechen und im Bruche matt und wachsähnlich. Zwischen den Zähnen werden sie weich und zeigen einen aromatischen, etwas scharfen Geschmack. Die grösseren Stücken sind röthlich, oft mit Rindenstückchen verunreinigt, und enthalten kleine Krystalle von Kalkspath.

Der *ostindische Weihrauch* kommt in gelblichen, halbdurchsichtigen runden Körnern vor, welche im Allgemeinen grösser sind als jene des afrikanischen Weihrauchs; die grössten Körner sind kaum röthlich und enthalten wenig Unreinigkeiten. Diese Sorte besitzt einen angenehmen, aromatischen Geschmack und einen starken Geruch.

Das Olibanum löst sich nur theilweise in Wasser und Alkohol. In der Wärme schmilzt es nur unvollkommen; bei der trocknen Destillation giebt es etwas saures Wasser, das Spuren von Ammoniak enthält, brenzliches Oel in reichlicher Menge und hinterlässt einen kohligen Rückstand.

Nach der Analyse von Braconnot[1]) enthält das Olibanum:

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. p. 60; Johnston, a. a. O.

In Alkohol lösliches Harz	56,0
In Wasser lösliches Gummi	30,8
In Wasser und Alkohol unlöslichen Rückstand	5,2
Aetherisches Oel und Verlust	8,0
	100,0.

Nach Johnston besteht der grösste Theil des Olibanums aus einem sauren Harze, welches enthält:

	Johnston.				$C_{40} H_{30} O_6$.
Kohlenstoff	75,23	74,66	74,93	75,31	75,47
Wasserstoff	9,95	10,07	9,92	9,98	9,43
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	15,10
					100,00.

Stenhouse[1]) erhielt bei der Destillation des Olibanums mit Wasser 4 Proc. eines farblosen, ätherischen Oeles, das dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehm riecht und ein spec. Gewicht von 0,866 bei 20° besitzt. Dieses Oel siedet bei 162°, löst sich wenig in wässrigem Weingeist, wohl aber in allen Verhältnissen in Aether und absolutem Alkohol.

Es enthielt:

Kohlenstoff	83,83
Wasserstoff	11,27
Sauerstoff	4,90
	100,00.

Diese Zahlen drücken augenscheinlich die Zusammensetzung eines Gemenges aus.

§ 1936a. Euphorbiumharz[2]). Dieses Gummiharz wird durch Einschnitte aus *Euphorbia canariensis* und *E. antiquorum*, Sträuchern, welche im Innern von Afrika wachsen, erhalten. Es kommt in grösseren, wenig rundlichen Stücken zu uns, oft mit Löchern durchsetzt, von den Stacheln der Pflanze, um die es erstarrte, und ist äusserlich schmutziggelb oder röthlich und inwendig weiss.

Es ist leicht zu pulvern, hat keinen Geruch und schmeckt anfangs nicht, später aber so scharf, dass die Mundhöhle entzündet wird. Beim Pulvern des Harzes muss man die grösste Vorsicht anwenden, weil sonst Augen und Nase von dem Staube bald entzündet werden würden.

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 206.

2) H. Rose, a. a. O.; Johnston, a. a. O.

Das Euphorbium scheint ein Gemenge zweier Harze zu sein, wovon das eine α krystallisirbar, das andere β amorph ist. Beide unterscheiden sich von einander durch ihre Löslichkeit in Alkohol; der amorphe Antheil ist der leichter lösliche.

Das α Harz bildet kleine Krystallwarzen; es ist leichter löslich in Alkohol als das Elemiharz; die Lösung besitzt einen scharfen Geschmack. Sie röthet Lakmus nicht.

Das Harz gab bei der Analyse:

	H. Rose.	
Kohlenstoff	80,35	80,58
Wasserstoff	11,33	11,36
Sauerstoff	,,	,,

Das β Harz ist in der Kälte zerbrechlich. Nach Abzug von 1,34 Proc. Asche gab es bei der Analyse:

	Johnston.		$C_{40} H_{30} O_6$.
Kohlenstoff	75,59	75,12	75,47
Wasserstoff	9,56	9,79	9,41
Sauerstoff	,,	,,	15,12
			100,00.

Die weingeistige Lösung des α Harzes wird durch Ammoniak weisslich getrübt, es bildet sich aber keine gallertartige Masse, wie bei dem Elemiharze. Durch weingeistiges Kali wird sie nicht getrübt, durch wässriges Kali aber gefällt.

Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd fällen sie nicht; es bildet sich auch kein Niederschlag, nachdem man zu dem salpetersauren Silberoxyd einen Tropfen Ammoniak gesetzt hat.

Bei der trocknen Destillation giebt das α Harz einen braunen Balsam, der Lakmus röthet.

Das β Harz scheidet sich beim Erkalten einer weingeistigen siedenden Lösung ab.

Es gab bei der Analyse:

	H. Rose.		$C_{40} H_{30} O_6$.
Kohlenstoff	78,5	78,0	79,47
Wasserstoff	10,96	10,5	9,93
Sauerstoff	,,	,,	10,60
			100,00.

Kocht man eine weingeistige Lösung des weniger leicht löslichen Harzes einige Zeit lang, so setzt sich beim Erkalten kein Harz mehr

ab; beim Abdampfen der Lösung erhält man eine terpentinähnliche, nicht krystallisirbare Masse.

§ 1937. Gomartharz[1]). Es stammt von einem Baume aus der Familie der Terebinthaceen, der auf den Antillen unter dem Namen Gummibaum oder Gomart (*Bursera gummifera*) bekannt ist. Deville untersuchte eine Probe, welche fest und trocken, im Innern aber etwas weich war; sie hatte eine fast weisse Farbe und krystallinische Textur. Einige Höhlungen, die sich in der Masse befanden, schienen mit sehr kleinen, glänzenden Krystallen versehen zu sein. Der Geruch des Harzes hält die Mitte zwischen Elemiharz und Terpentin. Bei der Destillation mit Wasser giebt es etwa 4,7 Proc. ätherisches Oel (§ 1894).

§ 1938. Icicaharz[2]). Dieses Harz ist dem Elemiharz sehr ähnlich und rührt von der in Guyana sehr verbreiteten Gattung *Icica* aus der Familie der Burseraceen her. Es bildet kleine undurchsichtige Körper oder Massen von weisslichgelber Farbe, die mit Rindenstückchen untermengt sind. Der Geruch ist angenehm süsslich und nimmt beim Erwärmen oder Pulvern zu. Es lässt sich leicht zerreiben und hat einen weissen, mit gelblichen Adern bezeichneten Bruch. In Wasser ist es nicht löslich und giebt bei der Destillation mit demselben kein ätherisches Oel. In Alkohol löst es sich schwerer als alle anderen Harze, es braucht 55 Th. kalten und 15 Th. siedenden Alkohol und $3^1/_2$ Th. Terpentinöl. In den Alkalien ist es unlöslich. Die weingeistige Lösung fällt weder Silber- noch Bleisalze.

Es besteht aus drei neutralen Harzen, die man in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol von einander trennen kann. Zu diesem Behufe löst man das gepulverte Harz vollständig in Alkohol auf.

α) Der am wenigsten lösliche Theil, welchem Scribe den Namen *Brean* giebt, krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit heraus. Es bildet kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, ist geschmacklos, vollkommen neutral, trocken anzufühlen, brennt mit russender Flamme, ist un-

---

1) Deville (1849), Ann. der Chem. und Pharm. XXXV. p. 304; Journ. für prakt. Chem. XLVIII. p. 64; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 448.

2) Scribe (1846), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 166; Pharm. Centralbl. 1846 p. 124.

löslich in Wasser und Alkalien und schwer löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 157°, wird beim Erkalten klebrig, fadenziehend, endlich wieder fest und bernsteinähnlich.

Es gab bei der Analyse:

	Scribe.		$C_{60}H_{52}O_2$ (?).
Kohlenstoff	83,85 —	84,12	83,33
Wasserstoff	11,65 —	11,87	11,11
Sauerstoff	4,50 —	4,01	4,56
	100,00	100,00	100,00.

Bei der trocknen Destillation schmilzt es, färbt sich gelb, später braun, giebt empyreumatische Oele, eine feste, gelbe, amorphe Substanz, die sich im Halse der Retorte absetzt, und einen geringen Kohlerückstand. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe ohne Zersetzung auf; Salpetersäure entwickelt beim Kochen damit rothe Dämpfe und bildet eine gelbe, saure Substanz, die sich in Salpetersäure löst, durch Wasser aber aus dieser Lösung gefällt wird.

β) Wenn man die Mutterlauge, aus der sich das Brean abgesetzt hat, abdampft, so scheiden sich zuerst unreine Krystalle von Brean, endlich aber Krystalle von *Icican* ab. Dieser Körper verhält sich ausser seiner grösseren Löslichkeit in Weingeist, dem Brean ganz ähnlich. Es schmilzt bei derselben Temperatur, verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben und giebt bei der Destillation dieselben Producte.

Es gab bei der Analyse:

	Scribe.			$C_{50}H_{36}O_2$ (?).
Kohlenstoff	82,11	82,06	81,86	82,72
Wasserstoff	11,64	11,72	11,50	11,72
Sauerstoff	6,25	6,16	6,64	5,56
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Boussingault[1]) hat schon vor etwa zwanzig Jahren in *Ceroxylon andicola* ein Harz entdeckt, welches dieselbe Zusammensetzung hat und vielleicht mit ihm identisch ist.

γ) Aus der letzten Mutterlauge des vorstehenden Productes scheidet sich eine kleine Menge einer amorphen Substanz ab, welche

1) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. XXIX. p. 333; Journ. für prakt. Chem. V. p. 357.

Icicacolophonium genannt worden ist. Sie ist gelb, unter 100° schmelzbar und weit löslicher in Alkohol und Aether als das Breau und Icican. Ihre weingeistige Lösung röthet etwas Lakmus, löst sich aber nicht in den Alkalien auf.

Letzterer Körper gab bei der Analyse:

	Scribe.	$C_{40}H_{30}O_4$ (?).
Kohlenstoff	77,93	79,47
Wasserstoff	10,69	9,93
Sauerstoff	11,47	10,60
	100,00	100,00.

§ 1939. Ladanum [1]), Labdanum. Dieses Harz schwitzt aus den Zweigen von *Cistus creticus* und *C. cypricus*, eines in Griechenland und in der Türkei wachsenden Strauches, freiwillig aus. Es bildet braune, fast schwarze Massen, welche zwischen den Fingern leicht klebend werden, trocknet allmälig aus und wird spröde. Es riecht sehr angenehm nach Ambra und ist in Alkohol fast ganz löslich.

Eine Probe von Ladanum gab Guibourt bei der Analyse:

Harz und flüchtiges Oel	86
Wachs	7
Wässriges Extract	1
Erdsubstanzen und Haare [2])	6
	100.

Nach Johnston enthält das Ladanum:

			$C_{40}H_{30}O_4$.
Kohlenstoff	73,24	73,16	75,47
Wasserstoff	10,00	10,01	9,41
Sauerstoff	,,	,,	15,12
			100,00.

Das Ladanum des Handels ist häufig verfälscht und enthält nicht selten $^3/_4$ seines Gewichtes Sand u. s. w.

Ein in Stangen vorkommendes Ladanum wird in Portugal und Spanien, so wie im südlichen Frankreich durch Auskochen der Blät-

---

1) Pelletier, Bullet. de Pharm. IV. p. 503; Johnston, a. a. O.

2) Früher sammelte man das Ladanum, indem man die Bärthaare der Gehsen, an welche sich das Harz gehängt hatte, kämmte.

ter und Aeste von *Cistus Ladaniferus* mit Wasser gewonnen. Es sieht dem Lakritzen ähnlich und riecht angenehm [1]).

Mastix. Dieses Harz wird durch Einschnitte in den Stamm und die Aeste von *Pistacia lentiscus*, einer Terebinthacee, die auf den Inseln des griechischen Archipels, namentlich auf Chios wächst, gewonnen. Es bildet kleine, durchsichtige, runde Körner von schwachem, angenehmem Geruche, der auf glühenden Kohlen deutlich hervortritt. Es erweicht beim Kauen zwischen den Zähnen und dient den orientalischen Frauen dazu, das Zahnfleisch zu stärken und den Athem zu parfümiren. Sein spec. Gewicht = 1,074.

Nach Johnston [2]) besteht das Mastixharz aus zwei Harzen; das α Harz ist unlöslich in Wasser und besitzt saure Eigenschaften.

Es enthält:

	Johnston.			$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	79,12	79,27	79,34	79,47
Wasserstoff	10,28	10,39	10,15	9,93
Sauerstoff	,,	,,	,,	10,60
				100,00.

Das β Harz enthält:

	Johnston.	
Kohlenstoff	83,82	83,58
Wasserstoff	11,03	11,01
Sauerstoff	,,	,,

Myrrhe, Myrrhengummi. Dieses Gummiharz ist der erhärtete Saft von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien wachsenden und zu den Amyrideen gehörenden Baume, und von *B. Kataf*, einer Spielart desselben. Es dringt aus der Rinde dieser Bäume in gelblichweissen, ölähnlichen Tropfen hervor, die an der Luft dunkler, dickflüssig und endlich ganz hart werden.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten Myrrhe. Die beste Sorte (*Myrrha electa*) bildet eckige Stücke von verschiedener bis Haselnussgrösse, sie sind halbdurchsichtig, äusserlich mehr oder weniger braungefärbt und haben ein mattes bestäubtes Ansehen. Die Oberfläche ist uneben, mit Höhlungen versehen, die durch das Zusammenhaften mehrerer Tropfen gebildet werden. Die grössten Stücke zeigen im Innern weisse, halbkreisförmige Streifen, welche

1) Weppen, Handwörterbuch der Chemie Bd. IV. p. 763.

2) Johnston, a. a. O.

man mit Nägelabschnitzeln verglichen hat, weshalb diese Sorte *Myrrha unguiculata* genannt worden ist. Der Bruch ist uneben und wachsglänzend. Der Geruch ist durchdringend und eigenthümlich, der Geschmack bitter und gewürzhaft; das Pulver verursacht auf Papier einen Fettflecken.

Myrrha alba nennt Martius eine Myrrhensorte, die dem Ammoniakgummi ähnlich ist und in weisslichen, kugligen oder eckigen Stücken, die muschligen Bruch zeigen, der gewöhnlichen Myrrhe in grösserer oder geringerer Menge beigemischt sind.

Die *Myrrha naturalis* besteht aus den unreinen Stücken, die dunkler gefärbt und meist undurchsichtig sind.

Die *Myrrha indica* oder *nova* endlich bildet unregelmässige, undurchsichtige, tropfenartige Stücke, die bis zu drei Zoll dick sind. Ihre Farbe ist bräunlichweiss, grünlich oder fast schwarz, der Geschmack myrrhenartig, nur bitterer.

Die Myrrhe ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Braconnot und Brandes fanden darin:

	Braconnot.	*Brandes.*
Harze	23,0	27,8
Aetherisches Oel	2,5	2,6
Gummi	46,0	54,4
Pflanzenschleim	12,0	9,3
Salze (Kali mit Schwefel-, Benzoë-, Aepfel- und Essigsäure)	—	1,4
Verunreinigungen	—	1,6.

Ruickholdt fand in der *Myrrha nova*:

Harz	44,760
Aetherisches Oel	2,183
Gummi	40,818
Wasser	1,475
Kohlensauren Kalk und Magnesia	3,650
Verunreinigungen	4,000.

Eine weingeistige Myrrhenlösung giebt beim Concentriren durch Destillation nach dem Erkalten ein weiches, dem Terpentin ähnliches Harz. Dieses Harz ist löslich in Aether und etwas löslich in Kali. Es ertheilt der Salpetersäure und Essigsäure eine violette Färbung.

Der Alkohol hält noch ein zweites Harz zurück, das man durch

Abdampfen gewinnt; es hat den Geruch der Myrrhe, schmilzt gegen 90 und 95° und ist in Aether löslich. Wird es einige Stunden lang einer Temperatur von 168° ausgesetzt, so bläht es sich auf, giebt saure Dämpfe (Essigsäure oder Ameisensäure) von sich und hinterlässt als Rückstand eine rothbraune, durchscheinende, glänzende, geruch- und geschmacklose, in Alkohol und Aether lösliche, in kaltem Kali unlösliche, in siedendem Kali sehr wenig lösliche Masse. Dieses Product ertheilt kalter Salpetersäure eine violette Farbe und löst sich in Schwefelsäure unter rothbrauner Färbung auf.

Es gab bei der Analyse (C = 75,12):

	Ruickholdt.
Kohlenstoff	74,78
Wasserstoff	8,06
Sauerstoff	17,16
	100,00.

Das bei der Destillation des weingeistigen Extractes der Myrrhe mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist dicklich, gelblich, von scharfem Geschmack und durchdringendem Geruche. Es ist leichter als Wasser, wird an der Luft dick und braun und löst sich in Alkohol und Aether auf. Wasser fällt es aus der weingeistigen Lösung in Gestalt einer gelblichen Milch, welche Lakmuspapier röthet.

Das Myrrhenöl gab bei der Analyse:

	Ruickholdt.
Kohlenstoff	79,61
Wasserstoff	10,43
Sauerstoff	9,96
	100,00.

Sandarak [1]). Man nimmt an, dass das Sandarakharz in den warmen Ländern von selbst aus dem Wachholderstrauch, *Juniperus communis*, schwitze.

Nach Broussonet dagegen soll der wahre Sandarak von *Thuja articulata* stammen. Im Handel findet es sich in kleinen, blassgelben, durchscheinenden, harten und spröden Körnern, welche zwischen den Zähnen nicht weich werden. Der Geschmack ist bitter und balsamisch, der Geruch schwach terpentinartig. Sein spec.

1) Johnston, a. a. O.

Gewicht variirt zwischen 1,05 und 1,09. Es ist leicht schmelzbar und in Alkohol vollständig auflöslich.

Nach Unverdorben und Johnston besteht das Sandarakharz aus drei verschiedenen Harzen.

Das α Harz bildet ein weisses oder gelbes Pulver, das sich schwer in Alkohol löst und wenig schmelzbar ist. Es kommt in dem Sandarak nur in kleiner Menge vor und enthält:

	Johnston.			$C_{40} H_{30} O_4$.
Kohlenstoff	78,44	78,04	77,46	79,47
Wasserstoff	9,80	9,83	9,91	9,93
Sauerstoff	,,	,,	,,	10,60
				100,00.

Das β Harz ist hellgelb, wird bei 100° weich und löst sich in kaltem Alkohol leicht auf. Es macht $^3/_4$ des Sandaraks aus.

Es enthält:

	Johnston.			$C_{40} H_{30} O_6$.
Kohlenstoff	76,60	75,08	75,82	75,47
Wasserstoff	10,04	9,82	9,71	9,41
Sauerstoff	,,	,,	,,	15,12
				100,00.

Das γ Harz ist ein hellgelbes Pulver, in siedendem Alkohol löslich, wenig schmelzbar und wird in der Hitze zersetzt.

Es enthält:

	Johnston.		$C_{40} H_{30} O_6$.
Kohlenstoff	75,59	75,53	75,47
Wasserstoff	9,47	9,35	9,41
Sauerstoff	,,	,,	15,12
			100,00.

§ 1940. Torfharze [1]). Mulder hat aus dem Torfe mehrere Harze dargestellt, deren Zusammensetzung sich sehr der der vorstehenden Harze nähert.

Der dichte friesische Torf enthält vier Harze, von denen drei, α, β und γ in siedendem Alkohol löslich sind; das vierte δ ist nur in siedendem Steinöl löslich. Das α Harz verbindet sich mit dem Bleioxyd zu einem schwarzen Harze; das β Harz ist grün, durchscheinend, klebrig und schmilzt bei 52°; das γ Harz ist wachsähnlich,

1) Mulder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXII. p. 305; Journ. für prakt. Chem. XVII. p. 444.

schmilzt bei 74° und ist spröde; das δ Harz ist dunkelbraun und schmilzt bei 68°.

Diese Substanzen enthalten [1]):

	β.	γ.	δ.
Kohlenstoff	77,37	79,12	80,77
Wasserstoff	10,98	11,94	12,15
Sauerstoff	„	„	„

Da man immer die nämlichen Harze in den holländischen Torfen findet, obgleich dieselben ganz verschiedenen Vegetabilien ihre Entstehung verdanken, so glaubt Mulder, dass diese Harze nicht vegetabilische Producte seien, sondern dass sie sich während der Torfbildung erzeugen.

In dem leichten friesischen Torf aus hochliegenden Gegenden fand Mulder ein schwarzes α Harz, das bei 55° schmilzt, in Alkohol und Aether sich löst und sich mit Bleioxyd verbinden kann; und ein sprödes β Harz, das bei 74° schmilzt, und sich in Steinöl, Aether und einer grossen Menge siedenden Alkohols löst.

Diese Harze enthielten:

	α.	β.	β.
Kohlenstoff	76,20	80,83	80,44
Wasserstoff	10,21	12,52	12,48
Sauerstoff	„	„	„

In den grossen jütischen Torfmooren findet sich eine schwere Torfart, die man dort *Lyseklyn* nennt. Daraus stellte Steenstrup [2]) ein Harz dar, welches den vorigen Harzen sehr ähnlich war.

III. *Die Camphergruppe.*

§ 1941. Diese Gruppe, welche den Campher und seine Derivate umfasst, wird später, je nach den Radikalen, die man bei gründlicherer Untersuchung darin finden wird, in mehrere Untergruppen gebracht werden müssen.

Sie enthält folgende Verbindungen:

Borneol	$C_{20} H_{18} O_2$,
Campher	$C_{20} H_{16} O_2$,

1) Diese Analysen sind mit dem älteren Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet; die Menge desselben ist daher etwa um 1 Proc. zu hoch.

2) Steenstrup, Journ. für prakt. Chem. XX. p. 462.

Campholsäure		$C_{20}H_{18}O_4$,
Wasserfreie Camphersäure		$C_{20}H_{14}O_6$,
Camphersäure		$C_{20}H_{16}O_8$,
Amide der Camphersäure	Camphoramsäure	$C_{20}H_{17}NO_6$,
	Camphorimid	$C_{20}H_{15}NO_4$,
	Camphoramid	$C_{20}H_{18}N_2O_4$.

Es ist möglich, dass das Borneol das Aldehyd der Campholsäure ist.

Die Camphersäure und die Amide derselben enthalten ein zweiatomiges Radikal (Camphoryl, $C_{20}H_{14}O_4$) und können auf die Typen Oxyd und Ammoniak zurückgeführt werden.

Die Verbindungen der Camphergruppe schliessen sich an die Terpentingruppe durch das Borneol an, welches in eine mit dem Terpentinöl isomere Verbindung verwandelt werden kann; an die Cymolgruppe durch den Campher, der in Cymol übergehen; an die Cumolgruppe (Cuminsäurereihe) durch die Camphersäure, die in Cumol verwandelt werden kann.

Borneol.

Syn.: Fester Borneocampher.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{18}O_2$.

§ 1942. Diese Substanz [1]) findet sich in *Dryobalanops Camphora* und kommt in den hohlen Stämmen der alten Bäume vor. Die jüngeren Bäume enthalten kein Borneol, wenn man aber Einschnitte in dieselben macht, so schwitzt eine blassgrünliche Flüssigkeit aus, aus einem ätherischen Oele (§ 1882) bestehend, welches kaum 5 bis 6 Proc. eines eigenthümlichen Harzes enthält (Pelouze).

Das Borneol findet sich auch in kleiner Menge in dem feuchten Valerianöl, in welchem es durch Aufnahme von Wasser aus dem Kohlenwasserstoff entstanden zu sein scheint (Gerhardt).

Das Borneol bildet kleine, weisse, durchsichtige, leicht zerreibliche Krystalle von einem Geruche, der zugleich an gewöhnlichen Campher und an Pfeffer erinnert, und einem brennenden Geschmack, welcher jenem der ätherischen Oele ähnelt.

---

1) Pelouze (1841), Compt. rend. XI. p. 365; Ann. der Chem. u. Pharm. XL. p. 326; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 286; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 38; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 45.

Die mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Krystalle scheinen sechsseitige Prismen des Hexagonalsystemes zu sein. Ihre weingeistige Lösung lenkt das polarisirte Licht eben so wie die des gewöhnlichen Camphers nach rechts ab, aber minder stark (Biot). Das Borneol ist etwas leichter als Wasser, unlöslich darin, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Es schmilzt etwa bei 198° und siedet gegen 212°; dabei geht es unverändert über.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, giebt es einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, das Borneen $C_{20} H_{16}$ (Bd. III., S. 699):

$$C_{20} H_{18} O_2 = 2 HO + C_{20} H_{16}.$$

Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, verliert es H_2 und verwandelt sich in den Campher der Laurineen.

Chlorwasserstoff verbindet sich mit dem Borneol, ohne es flüssig zu machen; die Verbindung zersetzt sich in der Wärme.

Das Borneol gehört der Materia medica China's an.

Campher.

Zusammensetzung: $C_{20} H_{16} O_2$.

§ 1943. Der Campher kommt in drei physikalischen Modificationen vor, die bei gleichen chemischen Eigenschaften sich durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht von einander unterscheiden: der *rechts ablenkende Campher* oder der gewöhnliche Campher der Apotheken, lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; der *links ablenkende Campher* von gleichem Drehungsvermögen, aber in entgegengesetzter Richtung; der *inactive Campher*, dem alles Drehungsvermögen abgeht [1]).

1) Man findet im Handel unter dem Namen Campheröl eine flüssige Substanz, welche nach Th. Martius (Ann. der Chem. und Pharm. XXV. p. 305; XXVII. p. 44; Buchn. Repert. I. p. 541) von *Persea Camphora* Spreng. (*Laurus Camphora* Linné) herrühren soll. Nach Th. Martius und Rieker enthält dieses Oel $C_{20} H_{16} O$ und verwandelt sich durch die Einwirkung der Salpetersäure in gewöhnlichen festen Campher. Nach Gerhardt (Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 34; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 39) scheint dasselbe ein Gemenge von gewöhnlichem Campher mit dem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{16}$ zu sein. Derselben Ansicht ist auch Mulder (Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 71; Journ. für prakt. Chem. XVII. p. 106).

Der rechts ablenkende Campher bildet sich auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Borneol[1]). Man hat ferner Campher von nicht bestimmtem Drehungsvermögen erhalten beim Behandeln von Tanacetumöl, Wurmsamenöl, Valerianöl, Salbeiöl mit Salpetersäure[2]), Sassafrasöl mit Chlor[3]). Es entsteht endlich auch beim Behandeln von Bernstein mit Salpetersäure[4]), wo sich in der Vorlage eine campherhaltige Flüssigkeit verdichtet (man erhält daraus den Campher durch Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und Schütteln der Flüssigkeit mit Aether, welcher den Campher aufnimmt).

α) *Rechtsablenkender Campher.* Der Campher der Apotheken findet sich in dem Holze und der Rinde von *Laurus Camphora*, eines Baumes, der in Sumatra und Japan, auf Java und Borneo wächst[5]).

Auf Sumatra und Borneo wird der Campherbaum quer in kleine, längliche Stücke gehauen, die man mit Keilen noch mehr zerkleinert, um den in Krystallen oder Körnern zwischen den Holzfasern liegenden Campher zu gewinnen. Aus einem einzigen Baume erhält man öfter bis zu 10 Kilogr. Campher.

Die Chinesen und Japanesen verfahren auf andere Weise: Sie kochen die Wurzeln und übrigen Theile des Baumes mit Wasser in runden eisernen Gefässen, die mit irdenen, inwendig mit Geflechten von Schilf- oder Reisstroh ausgefütterten Helmen bedeckt sind. Der mit den Wasserdämpfen übergerissene Campher setzt sich an diesen Geweben als graues Pulver an, welches gesammelt und als roher japanischer Campher versendet wird. In Europa wird er durch Sublimation in halbrunden gläsernen und im Sandbade erwärmten Kolben raffinirt. Man erhält ihn so in ungefähr 1 Kilogr. schweren,

---

1) Pelouze, Compt. rend. XI. p. 305; Biot, ibid. XI. p. 375.

2) Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VII. p. 282; Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. p. 38; Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 45.

3) Faltin, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII. p. 376; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 517.

4) Döpping, Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 350.

5) Th. von Saussure, Ann. de Chim. et de Phys. XIII. p. 275; Schweigg. Journ. XXIX. p. 173; Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. IX. p. 78; Dumas, ibid. L. p. 226; Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 245; Liebig, Poggend. Annal. XX. p. 41.

auf der einen Seite concaven, auf der anderen convexen Broten, die in der Mitte mit einer kleinen Oeffnung versehen sind.

Der Campher krystallisirt durch Sublimation oder aus Alkohol in Oktaëdern oder Oktaëdersegmenten. Er ist weiss und halb durchscheinend, von 0,986—0,996 spec. Gewicht, erwärmendem, bitterem und brennendem Geschmacke und eigenthümlichem durchdringenden Geruche. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°; seine Dampfdichte = 5,317 (Dumas).

Campher allein lässt sich seiner Elasticität wegen nur schwierig zerreiben; leicht lässt er sich aber pulvern, wenn er mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet worden ist.

Er verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dampf; dieser Umstand erklärt die drehenden Bewegungen, die der Campher zeigt, wenn man kleine Stückchen davon auf Wasser wirft [1]. Seine Neigung, Dampfform anzunehmen, ist so gross, dass er in den Gefässen, in welchen er aufbewahrt wird, in kleinen, glänzenden Krystallen sublimirt.

Alkohol löst ihn leicht, eben so Aether, fette und ätherische Oele.

Wasser löst nur $^1/_{1000}$ seines Gewichtes auf, nimmt aber davon Geruch und Geschmack an. Krystallisirbare Essigsäure löst die doppelte Gewichtsmenge Campher auf. Das Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung des Camphers: $(\alpha) = +47,4$ bei einer Länge von 100 Millimetern.

Lösungen der Alkalien scheinen auf den Campher ohne Einwirkung zu sein, wenigstens lösen sie nur sehr wenig davon auf. Wenn man aber Campher bei hoher Temperatur und starkem Drucke der Einwirkung von Kalihydrat aussetzt, so bildet sich campholsaures Kali:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Campher.}} + KO, HO = \underbrace{C_{20}H_{17}KO_4}_{\text{Campholsaures Kali.}}$$

Leitet man Campherdämpfe über rothbraunglühenden Kalk, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Frémy *Camphron* [2] nennt; sie

---

1) Ueber diese drehenden Bewegungen siehe Dutrochet, Compt. rend. XII. p. 2, 29, 126, 598.

2) Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LIX. p. 16; Frémy giebt dem Camphron die Formel $C_{60}H_{44}O_2$. Er fand darin 85,0 Kohlenstoff, 10,2 Wasserstoff, 4,8 Sauerstoff.

siedet bei 75°; ihre Natur und ihr chemisches Verhalten sind noch nicht näher untersucht.

Bei noch höherer Temperatur erhielt Frémy Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffe und den zum Condensiren bestimmten Ballon mit schönen Naphtalinkrystallen erfüllt.

Als Felix d'Arcet Campherdämpfe über rothglühendes Eisen leitete, erhielt er eine ölige Flüssigkeit[1]), welche Naphtalin, so wie einen bei 140° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Benzols enthielt[2]).

Campher absorbirt salzsaures Gas und bildet damit eine Flüssigkeit, welche von Wasser sofort unter Freiwerden von Campher zersetzt wird; die Menge des salzsauren Gases, welche auf diese Weise absorbirt wird, variirt beträchtlich je nach dem Drucke und der Temperatur. Er absorbirt gleichfalls schweflige Säure und bildet damit eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser und aus welcher die schweflige Säure an der Luft unter Zurücklassung von unverändertem Campher leicht entweicht. In Stickstoffoxyd verändert sich Campher nicht, aber bei Zutritt von Sauerstoff bildet sich dieselbe Flüssigkeit, die auch durch directe Behandlung von Campher mit Untersalpetersäure entsteht. Sie ist schwach gelblich, stösst an trockner Luft röthliche Dämpfe aus, bis sie mit einer Haut von Campher überzogen ist und giebt mit Wasser die Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure und einen Niederschlag von Campher[3]).

Concentrirte Salpetersäure löst in der Kälte den Campher zu einer ölartigen Flüssigkeit auf, die durch Wasser zersetzt wird. Wendet man bei dieser Reaction Wärme an, so entwickeln sich rothe Dämpfe und der Campher geht nach und nach in Camphersäure (in rechtsablenkende) über:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Campher.}} + O_6 = \underbrace{C_{20}H_{16}O_8}_{\text{Camphersäure.}}.$$

Durch wasserfreie Phosphorsäure (Dumas) und schmelzendes

---

1) D'Arcet, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI. p. 110; Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII. p. 83; Journ. für prakt. Chem. XIII. p. 428.

2) Dieser Kohlenwasserstoff ist vielleicht Cinnamol? (§ 1661.)

3) Bineau, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 326; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 296; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 734.

Chlorzink (Gerhardt) zerfällt der Campher in Wasser und Cymol (§ 1867):

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_2}_{\text{Campher.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{20}H_{14}}_{\text{Cymol.}}.$$

Der nämliche Kohlenwasserstoff scheint sich neben anderen Producten bei der Destillation des Camphers mit concentrirter Schwefelsäure zu bilden. Der Campher löst sich in dieser Säure in grosser Menge auf; Wasser scheidet ihn zum grössten Theile daraus wieder ab. Digerirt man den Campher im Wasserbade 2 oder 3 Tage lang mit der doppelten oder dreifachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und giesst man hierauf Wasser in das Gemenge, so scheidet sich an der Oberfläche ein Oel aus, das durch Reinigung farblos wird. Es besitzt dieselbe Zusammensetzung und denselben Verdichtungsgrad wie der Campher. Unter der Einwirkung von festem Kali geht es in der That in letzteren über [1]).

Chlor greift den Campher, selbst im Sonnenlicht nur wenig an. Löst man ihn in Phosphorchlorür und leitet durch die Lösung Chlorgas, so bilden sich verschiedene gechlorte Producte (§ 1944), die nur schwierig von constanter Zusammensetzung erhalten werden können.

Brom verbindet sich mit dem Campher zu einer sehr unbeständigen Verbindung (§ 1945).

Reibt man gleiche Theile Jod und Campher zusammen, so erhält man eine braune, dicke Masse, welche bei der Destillation ausser jodwasserstoffsaurem Gase ein oder zwei Kohlenwasserstoffe und ein sauerstoffhaltiges Oel liefert [2]).

---

1) Delalande, l'Institut 1839 Nr. 307, p. 399; Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII. p. 337; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 587; XXIV p. 183.

2) Claus, Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 257.

Das Product der Destillation eines Gemenges von Jod und Campher besteht zum grössten Theile aus einer öligen, braunen und rauchenden, Jod und Jodwasserstoffsäure enthaltenden Flüssigkeit, von welcher sich beim Schütteln mit Kali eine kleine Menge eines scharfen Oeles (*Camphokreosot*) auflöst, welches nach Schweizer mit dem Carvacrol (§ 1871) identisch ist. Der in Kali unlösliche Theil besteht aus einem flüssigen Kohlenwasserstoffe, der angenehm nach Muskathlüthen und nebenbei etwas nach Terpentin riecht, zwischen 167 und 170° siedet und ein spec. Gew. von 0,827 bei 25° hat. Claus nennt diesen Kohlenwasserstoff Camphin und giebt ihm die Formel $C_{18}H_{16}$; bei Zugrundelegung des neuen Atomgewichtes des

Phosphorchlorid greift den Campher an. Nach Gerhardt bildet sich dabei Phosphoroxychlorür, so wie eine krystallinische Substanz von dem Ansehen und dem Geruch des künstlichen Camphers (§ 1905), die sich wenig in Alkohol löst und sich bei der Destillation zum Theil verändert [1]); diese Substanz [2]) enthielt $C_{20}H_{16}Cl_2$. Es bleibt in dem Oxychlorür aufgelöst und kann daraus durch Wasser abgeschieden werden; durch weingeistige Kalilösung wird sie nicht angegriffen. Ihre Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_{20}H_{16}O_2 + PCl_5 = PO_2Cl_3 + C_{20}H_{16}Cl_2.$$

Erhitzt man ein Gemenge von Campher und Quecksilberchlorid in einem Probirglase, so entweicht Salzsäure; zugleich nimmt man einen Terpentingeruch wahr und in der Retorte bleibt eine schwarzbraune Masse zurück, welche nach dem Ausziehen mit Alkohol Calomel und eine kohlige Substanz hinterlässt.

In der Wärme greift Antimonchlorid den Campher heftig unter Salzsäureentwickelung an. Schüttelt man das Product mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Alkohol aus, so löst derselbe ein weiches, riechendes, scharf schmeckendes Harz. Bei der Destillation entwickelt dieses Harz Salzsäure und Oelsubstanzen, wobei Kohle zurückbleibt.

β) Nach links ablenkender Campher [3]). Fractionirt man Matricariaöl (*Matricaria Parthenium* L.) und fängt die zwischen 200 und 220° übergehenden Antheile für sich auf, so setzt sich

---

Kohlenstoffs findet man aber, dass die Analysen von Claus einen Verlust von mehr als 1 Proc. ergeben. Es ist daher wahrscheinlich, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts als unreines Cymol $C_{20}H_{14}$ ist.

Der in Kali unlösliche Theil enthält ferner eine gewisse Menge eines dicken, im auffallenden Lichte violett erscheinenden Kohlenwasserstoffes, der nach Claus mit dem Colophen (§ 1876) identisch ist.

Das Product der Einwirkung des Jods auf Campher soll endlich eine schwarze Harzsubstanz (*Camphoresin*) enthalten.

1) Durch wiederholte Destillation erhält man ein gechlortes Oel von Terpentingeruch, welches $C_{20}H_{15}Cl$ zu enthalten scheint.

2) 0,182 Gr. Substanz gaben 0,248 Gr. Chlorsilber = 34,1 Proc. Chlor. Die Theorie erfordert 34,3 Proc.

3) Dessaignes und Chautard (1848), Journ. de Pharm. (3) XIII. p. 241; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 45; Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 342; Pharm. Centralbl. 1848 p. 505; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 723.

daraus beim Erkalten Campher oft in so grosser Menge ab, dass die Flüssigkeit erstarrt.

Dieser Campher besitzt genau dasselbe Drehungsvermögen wie der Campher der Laurineen, aber in entgegengesetzter Richtung.

Beim Behandeln mit Salpetersäure geht er in nach links ablenkende Camphersäure über.

γ) *Inactiver Campher.* Nach den Beobachtungen von Proust setzen die ätherischen Oele verschiedener Labiaten (Majoran, Lavendel, Rosmarin, Salbei) oft eine campherähnliche Substanz ab. Der Lavendelcampher hat dieselbe Zusammensetzung wie der Laurineencampher[1]; er ist aber ohne Drehungsvermögen.

Gechlorte Derivate des Camphers[2].

§ 1944. Löst man Campher in Phosphorchlorür und leitet durch die Lösung Chlorgas einige Stunden lang, so tauscht der Campher Wasserstoff gegen Chlor aus. Das Product wird mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron geschüttelt; man erhält dadurch Flocken, die man im Wasserbade trocknet. Dieses Product zeigt eine verschiedene Zusammensetzung je nach der Dauer der Einwirkung des Chlorgases. Setzt man die Reaction längere Zeit fort und unterstützt man dieselbe durch Erwärmen, so erhält man endlich ein farbloses Product von der Consistenz des weissen Wachses. Dieses Product ist sechsfach gechlorter Campher $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$; es zersetzt sich bei der Destillation.

Gebromte Derivate des Camphers.

§ 1945. Das Campherbromür[3], $C_{20}H_{16}O_2, Br_2$ ist ein krystallisirter Körper, der sich bildet, wenn man Campher mit Brom zusammenbringt. An der Luft wird es schnell flüssig, es entweicht Brom und Campher bleibt zurück. Ammoniak verwandelt es schnell in Campher. Durch Destillation wird es gleichfalls in Brom und Campher zersetzt, zu gleicher Zeit entwickelt sich aber auch etwas

---

1) Laurent (1840), Compt. rend. X. p. 532.

2) Delalande (1841), Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 120; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII. p. 337; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 387.

3) Dumas, a. a. O.

Bromwasserstoffsäure und bildet sich eine kleine Menge eines gebromten Oeles.

Campholsäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_4 = C_{20}H_{17}O_3, HO$.

§ 1946. Diese Säure [1]) bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Campher. Bei gewöhnlichem Drucke entsteht sie nur in kleiner Menge; grössere Quantitäten erhält man, wenn man ein verschlossenes Verbrennungsrohr zu der Darstellung anwendet. Wenn man die Campherdämpfe wiederholt aus dem einen Ende des Rohres in das andere über vorher erwärmten Kali-Kalk leitet, so wandelt sich endlich eine beträchtliche Menge Substanz um, so dass ein Rohr 5 bis 6 Gramme gereinigte Säure liefert.

Bei dieser Operation lässt sich nicht immer ein Reissen des Rohres vermeiden.

Um die Campholsäure zu isoliren, zersetzt man das Gemisch von der Einwirkung des Kali-Kalkes auf Campher durch eine Säure. Dadurch wird eine krystallinische Substanz ausgeschieden, die man durch Destillation reinigt.

Die Campholsäure ist weiss und krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether sehr leicht. Sie schmilzt bei 80° und siedet unverändert gegen 250°. Sie ist unlöslich in Wasser, welchem sie aber einen schwach aromatischen Geruch ertheilt. Ihre Dampfdichte = 6,058.

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, giebt sie einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ von 4,353 Dampfdichte, den Delalande mit dem Namen *Campholen* bezeichnet. Bei der Bildung dieses Kohlenwasserstoffes entwickelt sich wahrscheinlich Kohlenoxyd, denn:

$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_4}_{\text{Campholsäure.}} = C_2O_2 + 2\,HO + \underbrace{C_{18}H_{16}}_{\text{Campholen.}}.$$

(Vielleicht ist die Campholsäure mit der Acrylsäure, Angelicasäure, Oelsäure homolog. Ist dies der Fall, so wird sie beim Behandeln mit Kalihydrat in Essigsäure und Caprylsäure zerfallen:

---

1) Biot, Compt. rend. XV. p. 710.

$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_4}_{\text{Campholsäure.}} + KO, HO = \underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{C_{16}H_{15}KO_4}_{\text{Caprylsaures Kali.}} + H_2.)$$

Metallderivate der Campholsäure. Campholsaure Salze.

§ 1947. Die Campholsäure ist einbasisch.

Das *Kalksalz*, $C_{20}H_{17}CaO_4$ ist ein schneeweisses, krystallinisches Pulver, das man durch Behandeln der Campholsäure mit überschüssigem Ammoniak und Zusetzen von Chlorcalcium zu der fast siedenden Lösung erhält.

Bei der trocknen Destillation giebt der campholsaure Kalk ein Oel $C_{38}H_{34}O_2$, von Delalande *Campholon* genannt, dessen Bildung durch folgende Gleichung erklärt wird:

$$2\underbrace{C_{20}H_{17}CaO_4}_{\text{Campholsaurer Kalk.}} = 2(CaO, CO_2) + \underbrace{C_{38}H_{34}O_2}_{\text{Campholon.}}.$$

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{17}AgO_4$, durch Zersetzung des neutralen campholsauren Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, ist ein käsiger Niederschlag.

Wasserfreie Camphersäure.

Syn.: Camphersäureanhydrid.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}O_6$.

§ 1948. Man erhält sie leicht [1]) durch Destillation des Camphersäurehydrates oder der Aethyl-Camphersäure und Umkrystallisiren des Productes aus siedendem Alkohol.

Sie bildet schöne Prismen, die nicht sauer reagiren, anfangs keinen Geschmack zeigen, aber nach einiger Zeit die Kehle stark reizen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in siedendem; siedender Alkohol löst sie in grösserer Menge auf; beim Erkalten scheidet sie sich daraus in langen Krystallen ab. In

1) Bouillon-Lagrange (1799), Ann. de Chim. XXIII. p. 153; Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 207; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 287; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 135; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 151; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 32; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 294.

Aether löst sie sich noch leichter. Bei 130° sublimirt sie in schönen, weissen Nadeln; bei 217° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche über 270° siedet und destillirt, ohne Rückstand zu hinterlassen. Das spec. Gewicht der Krystalle = 1,194 bei 20,5°. Durch Reiben werden sie wie die Harze elektrisch. Ihre Lösung fällt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht.

Wasserfreie Camphersäure geht selbst durch zweistündiges Sieden mit Wasser nicht in Camphersäurehydrat über (Malaguti); wenn man jedoch das Kochen noch einige Stunden länger fortsetzt, so löst sie sich in dem Verhältnisse, als die Flüssigkeit verdampft und man erhält endlich Camphersäurehydrat (Laurent). Bei Gegenwart von Mineralbasen findet diese Umwandelung ungleich schneller statt.

Sie absorbirt kein trocknes Ammoniakgas, wässriges oder weingeistiges Ammoniak verwandelt sie in camphoramsaures Ammoniak.

Beim Erhitzen mit Anilin (Phenyl-Ammoniak) bildet sich phenylcamphoramsaures Anilin und Phenyl-Camphorimid.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bildet sie unter Entwickelung von Kohlenoxydgas Sulfocamphersäure.

Schwefelsäurederivate der wasserfreien Camphersäure.

§ 1949. Sulfocamphersäure, Campherschwefelsäure [1]), $C_{18}H_{16}S_2O_{12} + 4$ Aq. Bringt man wasserfreie Camphersäure in kleinen Portionen in überschüssige concentrirte Schwefelsäure, so erhält man eine vollkommen klare Lösung; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich alle unveränderte wasserfreie Säure aus. Erhitzt man das Gemisch bis auf 65°, so findet äusserst stürmische Entwickelung von Kohlenoxydgas ohne Beimengung von Kohlensäure und schwefliger Säure statt; sobald diese Entwickelung aufgehört hat, verdünnt man mit Wasser und lässt einige Zeit lang stehen, damit sich alle unangegriffene wasserfreie Säure absetzen könne. Aus dem Filtrat setzen sich im Vacuum bald, zuweilen grün gefärbte Krystalle ab, die man in einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen lässt und darauf zwischen Fliesspapier auspresst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol, bis sie ungefärbt erscheinen.

---

1) Ph. Walter (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) IX. p. 177; Journ. für prakt. Chem. XXX. p. 122.

Die Reaction erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{20} H_{14} O_6}_{\text{Wasserfreie Camphersäure.}} + 2\,(S O_3,\ 2\,H O) = \underbrace{C_{18} H_{16} S_2 O_{12}}_{\text{Sulfocamphersäure.}} + C_2 O_2.$$

Die Sulfocamphersäure krystallisirt in farblosen, stark bitteren, sechsseitigen Säulen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Im Vacuum verliert sie 4 At. Krystallwasser.

Sie schmilzt zwischen 160 und 165° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Salpetersäure löst sie in der Kälte langsam auf; siedende Salpetersäure löst sie schnell auf, ohne sie zu zersetzen oder rothe Dämpfe zu verbreiten. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf und verkohlt sie endlich.

§ 1950. Die *neutralen sulfocamphersauren Salze* enthalten $C_{28} H_{14} M_2 S_2 O_{12}$, da die Sulfocamphersäure eine zweibasische Säure ist [1]).

Das *Ammoniaksalz*, $C_{18} H_{14} (N H_4)_2 S_2 O_{12} + 2$ Aq. bildet sternförmig gruppirte Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen und Lakmus röthen.

Das *Kalisalz*, $C_{18} H_{14} K_2 S_2 O_{12}$ wird erhalten, wenn man eine mit Kali übersättigte wässrige Lösung von Sulfocamphersäure zur freiwilligen Verdunstung hinstellt; es krystallisirt in sehr feinen Nadeln, die metallisch und kühlend schmecken.

Dieses Salz reagirt neutral, ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Zuweilen erhält man auch blumenkohlähnliche Krystalle, welche ein saures Salz zu sein scheinen.

Das *Barytsalz*, $C_{18} H_{14} Ba_2 S_2 O_{12}$ erscheint als eine gummiartige, farblose oder gelblich gefärbte Masse, welche Lakmus schwach röthet, sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löst.

Das *Baryt-* und *Kupfersalz*, $C_{18} H_{14} Ba Cu S_2 O_{12}$ wird durch Fällen des vorhergehenden Salzes mit einer Lösung von Kupfervitriol erhalten.

Das *Bleisalz*, $C_{48} H_{14} Pb_2 S_2 O_{12}$ bildet eine amorphe Masse von zuckersüssem Geschmacke, die sich in Wasser, nicht in Alkohol löst und Lakmuspapier röthet.

---

1) Die Sulfocamphersäure derivirt nicht direct von der Camphersäure, wie etwa die Sulfobenzoësäure von der Benzoësäure. Es giebt wahrscheinlich eine einbasische Säure $C_{18} H_{16} O_6$, welche zu der Sulfocamphersäure letztere Beziehung zeigt.

Das *Silbersalz*, $C_{18} H_{14} Ag_2 S_2 O_{12}$ bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Sulfocamphersäure mit Silberoxyd. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abdampfen im Wasserbade Krystallkrusten absetzen, die sich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem lösen. Dieses Salz röthet auch Lakmus.

Camphersäure.

Zusammensetzung: $C_{20} H_{16} O_8 = C_{20} H_{14} O_6, 2 HO$.

§ 1951. Es giebt drei isomere Modificationen der Camphersäure; zwei derselben wirken auf das polarisirte Licht in entgegengesetzter Richtung; die dritte entsteht durch die Vereinigung der beiden anderen Säuren und ist ohne Drehungsvermögen. Diese drei Camphersäuren zeigen unter sich dieselben Beziehungen wie die rechte und die linke Weinsäure und die Paraweinsäure.

§ 1952. Camphersäure, $C_{20} H_{16} O_8$. Je nach der Richtung des Drehungsvermögens unterscheidet man rechte und linke Camphersäure.

α) *Rechte Camphersäure* [1]). Diese von Kosegarten gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckte Säure bildet sich durch Oxydation des Camphers der Laurineen durch Salpetersäure. Sie ist von Laurent und Malaguti untersucht und analysirt worden.

Man stellt diese Säure dar, indem man den Campher mit der zehnfachen Gewichtsmenge concentrirter Salpetersäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte behandelt. Die Destillationsproducte werden wiederholt in die Retorte zurückgegeben, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird abgedampft. Die Camphersäure krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Auflösen in kohlensaurem Kali, um den nicht oxydirten Campher auszuscheiden und fällt sodann die concentrirte Lösung

1) Kosegarten (1785), Diss. de camphora et partibus, quae ea constituunt, Goetting.; Bouillon-Lagrange, Ann. de Chim. XXIII. p. 153; XXVII. p. 19 und 224; Bucholz, Gehler's Journ. IX. p. 332; Brandes, Schweigg. Journ. XXXVIII. p. 269; Laurent, Ann. de Chim. VIII. p. 269; Ann. de Chim. et de Phys. LXIII. p. 207; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 135; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 287; Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 151; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 32; Journ. für prakt. Chem. XI. p. 294.

mit Salpetersäure. Die Camphersäure setzt sich beim Erkalten krystallisirt ab; man reinigt sie durch Umkrystallisiren.

Diese Säure krystallisirt in farblosen, durchscheinenden Blättchen oder Nadeln, die bei 70° schmelzen; sie schmeckt anfangs schwach sauer und hintennach bitter. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, besser löslich in siedendem. In Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löst sie sich leicht auf. Nach Brandes lösen 100 Th. davon auf:

1,13 Th.	bei	12,5°
1,46 Th.	bei	25°
1,63 Th.	bei	37,5°
2,46 Th.	bei	50°
5,29 Th.	bei	82,5°
10,13 Th.	bei	90°
12,00 Th.	bei	95°.

Die Lösung der Camphersäure lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; das Drehungsvermögen ist $= (\alpha) = + 38,875$; es nimmt beim Sättigen der Säure mit einem Alkali bedeutend ab [1]).

Die Lösung fällt neutrales essigsaures Bleioxyd reichlich.

Bei der trocknen Destillation zerfällt die Camphersäure in Wasser und in wasserfreie Säure; es bleibt nur ein geringer Kohlerückstand zurück.

Sie löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

§ 1952 a. Es existirt, wie es scheint, auch eine harzige Modification der Camphersäure (rechte Modification?), die man erhalten soll, wenn man die durch die Oxydation des Camphers erhaltene rohe Säure sehr stark erhitzt, um alle Salpetersäure auszutreiben. Es entsteht eine zähe Masse, aus deren Lösung in Wasser sich nach und nach kleine Krystallkörner absetzen; die Mutterlauge hinterlässt beim Abdampfen wieder eine zähe Masse. Die Lösung der Krystallkörner fällt ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd nicht, wodurch sie sich von der gewöhnlichen Camphersäure unterscheidet [2]).

§ 1953. *β) Linke Camphersäure* [3]). Chautard erhielt

---

1) Bouchardat, Compt. rend. XXVIII. p. 319.

2) Blumenau, Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 119.

3) Chautard, Compt. rend. XXXVII. p. 166; Journ. für prakt. Chem. LX.

diese Säure durch Oxydation des Matricariacamphers mit Salpetersäure.

Sie besitzt dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die gewöhnliche Camphersäure, mit dem Unterschiede, dass sie die Polarisationsebene nach links und eben so stark, als die gewöhnliche Camphersäure nach rechts ablenkt.

§ 1953 a. Paracamphersäure oder Campher-Traubensäure, $C_{20}H_{16}O_8$. Wenn man gleiche Gewichtstheile rechter Camphersäure und linker zusammenbringt, so verbinden sie sich sofort und liefern eine neue Säure, die auf polarisirtes Licht vollständig unwirksam ist (Chautard).

Metallderivate der Camphersäure. Camphersaure Salze.

§ 1954. Die Camphersäure ist eine zweibasische Säure[1]; die neutralen camphersauren Salze haben die Formel

$$C_{20}H_{14}M_2O_8 = C_{20}H_{14}O_6, 2MO.$$

Sie sind geruch- und fast geschmacklos. Die meisten derselben sind in Wasser wenig löslich. Sie werden durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zersetzt.

Das *neutrale Ammoniaksalz*, $C_{20}H_{14}(NH_4)_2O_8$ wird erhalten, indem man die Camphersäure einem Strom trocknem Ammoniakgas aussetzt und das Product mit einem trocknen Luftstrom behandelt. Es ist leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt schwach sauer, der Geschmack ist entschieden sauer.

Bringt man Krystalle von zweifach kohlensaurem Ammoniak in eine siedende Lösung der Camphersäure, so erhält man nach Malaguti ein in sehr weissen, kleinen Prismen krystallisirendes Salz, das sauer reagirt, säuerlich schmeckt, einige Grade über 100° schmilzt und sich leicht in kaltem Wasser löst. Bei 100° in einem trocknen Luftstrom getrocknet, verlor das Salz 19 Proc. Wasser. Es scheint ein *zweifach camphersaures Salz*[2]) von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}(NH_4)O_8 + 6$ Aq. zu sein.

---

p. 139; Poggend. Ann. XC. p. 622; Pharm. Centralbl. 1853 p. 636; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1853 p. 430.

1) Die in diesem Abschnitte beschriebenen camphersauren Salze beziehen sich auf die rechte Säure.

2) Malaguti giebt diesem Salz die Formel $3C_{20}H_8O_8, 4NH_3 + 18$ Aq.

Das *neutrale Kalisalz* krystallisirt in breiten, perlmutterglänzenden Blättchen, wenn man es mit dem Camphersäurehydrat darstellt. Löst man die wasserfreie Säure in Kali, so erhält man das nämliche Salz in feinen, gruppirten Nadeln (Malaguti). Nach Bucholz und Bouillon-Lagrange löst es sich in 100 Th. kaltem und in 4 Th. siedendem Wasser; es löst sich auch in Alkohol. Nach Brandes ist es etwas zerfliesslich und bedarf zu seiner Lösung nur einer sehr geringen Menge Wasser. (Diese widersprechenden Angaben haben wahrscheinlich darin ihren Grund, dass diese Chemiker mit verschiedenen Salzen arbeiteten: das schwerer lösliche Salz war vielleicht ein saures Salz.)

Das *Natronsalz* bildet wasserhelle, verworrene, etwas efflorescirende Krystalle, die sich in 200 Th. kaltem Wasser und in 8 Th. siedendem, auch in Alkohol lösen (Bouillon); nach Brandes bildet es zerfliessliche Nadeln oder blumenkohlähnliche Auswüchse, die sich in 80 Th. Wasser lösen und 24,3 Proc. Natron enthalten.

Das *Barytsalz* bildet Tafeln oder Nadeln, die sich in 600 Th. siedendem Wasser lösen (Bouillon; nach Brandes soll das Salz zu seiner Lösung nur 1,8 Proc. Wasser von 19° brauchen, in der Wärme 11,87 Proc. Krystallwasser abgeben und sodann 42,66 Proc. Baryt enthalten).

Das *Strontiansalz* bildet farblose Blättchen, die weit leichter löslich sind als das Barytsalz.

Das *neutrale Kalksalz* bildet eine nicht krystallinische, neutrale Masse, die sich nicht in kaltem Wasser, in 200 Th. siedendem, nicht in Alkohol löst und 7 Proc. Krystallwasser enthält; an der Luft zerfällt es zu Pulver.

Beim Behandeln von kohlensaurem Kalk mit Camphersäure erhält man ein sauer reagirendes, in rhombischen Prismen ($\infty P : \infty P = 120^0$) krystallisirendes Salz, welches 37,5 Proc. Krystallwasser enthält, und sich in 5 Th. kaltem Wasser löst (Bucholz, Brandes).

Durch Kochen von Kalkmilch mit wasserfreier Camphersäure

Diese Formel entspricht einer Verbindung von neutralem camphersaurem Salze und zweifach camphersaurem: $C_{20} H_{14} (N H_4)_2 O_8$, $2 C_{20} H_{15} (N H_4) O_8 + 18$ Aq. Gerhardt's Formel des trocknen Salzes erfordert 55,3 Kohlenstoff, 8,7 Wasserstoff und 6,6 Stickstoff. Malaguti erhielt 53,57 Kohlenstoff, 8,97 Wasserstoff, 8,5 Stickstoff. 6 At. Krystallwasser entsprechen beim Trocknen einem Gewichtsverlust von 19,9 Proc. Malaguti's Bestimmung gab 19 Proc.

erhielt Laurent[1]) beim Abdampfen kleine weisse Häute eines Salzes, welches 20,1 Proc. Kalk enthielt. Das aus einer sehr concentrirten Lösung abgeschiedene Salz schien durch Behandeln mit siedendem Wasser unlöslich geworden zu sein. Nach längerem Kochen wurde filtrirt und von Neuem abgedampft; obgleich die Flüssigkeit sehr concentrirt war, schied sich dennoch beim Erkalten nichts ab; Alkohol aber verursachte darin einen weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher 19,7 Proc. Kalk enthielt.

Bei der trocknen Destillation zerfällt das neutrale Kalksalz in kohlensauren Kalk und in Phoron (§ 1836).

Das *Magnesiasalz* bildet in 6,5 Th. Wasser von 2,5° und in 59 Th. Alkohol von 3,7° lösliche Prismen.

Das *Thonerdesalz* ist weiss, reagirt sauer, von zusammenziehendem Geschmack, löslich in 200 Th. kaltem und in einer geringeren Menge siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Das *Zinksalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Nickelsalz* ist ein apfelgrüner, in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Das *Kupfersalz*, $C_{20}H_{14}Cu_2O_8$ (bei 100°), durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Mit Ammoniak bildet es eine krystallisirbare Verbindung.

Das *Eisenoxydsalz* erscheint als ein voluminöser, hellbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn man ein camphersaures Alkali mit einem Eisenoxydsalz versetzt.

Das *Manganoxydulsalz* bildet leicht lösliche Krystallblättchen, die man erhält, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in Camphersäure der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Manganoxydulsalze werden durch camphersaure Alkalien nicht gefällt.

Das *Uranyloxydsalz* ist ein gelblicher Niederschlag.

Das *Zinnoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, schmelzbarer, am Lichte sich färbender Niederschlag.

---

1) Laurent, Compt. rend. des trav. de Chim. 1843 p. 149.

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Das *Platinsalz* ist ein weisser (?), in Wasser wenig löslicher Niederschlag, den man beim Mischen von camphersaurem Natron mit Platinchlorid erhält.

Methyl-, Aethylderivate der Camphersäure. Camphersaure Aether.

§ 1955. Methyl-Camphersäure[1]), Camphomethylsäure, $C_{22}H_{18}O_8 = C_{20}H_{15}(C_2H_3)O_8$. Man erhält sie auf dieselbe Weise wie die Aethyl-Camphersäure, nur dass man anstatt des Holzgeistes Alkohol anwendet. Nach der dritten Destillation enthält die Retorte eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die zur Entfernung der zugleich mit entstandenen Methyl-Schwefelsäure mit Wasser gewaschen wird; der Rückstand verwandelt sich in eine krystallinische Masse, wenn man ihn einige Tage lang unter Wasser oder an der Luft stehen lässt. Wenn man die zwischen Fliesspapier ausgepressten Krystalle mit Wasser kocht, so erhält man am Boden eine farblose saure Flüssigkeit und an der Oberfläche einige Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit in deutliche, glänzende und farblose Krystalle übergehen.

Diese Krystalle sind die Methyl-Camphersäure. Sie erscheinen bald als Nadeln von einigen Centimetern Länge, die um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirt sind, bald in kleinen sechsseitigen oder vierseitigen Tafeln. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich bei langsamem Verdunsten sehr deutliche Prismen aus, welche dem rhombischen Systeme angehören. Combination $P.\infty P.\infty \breve{P}\infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 106^0\,30'$; $\infty \breve{P}\infty : \infty P = 126^0\,45'$; $\infty \breve{P}\infty = 115^0\,25'$ und $66^0\,4'$; $P : P = 160^0\,30'$; die vierseitigen Tafeln sind hemiëdrisch: $\frac{P}{2}\infty \breve{P}\infty$, Spaltbarkeit senkrecht zu $\infty \breve{P}\infty$.

---

1) Loir (1853), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVIII. p. 483; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 307; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 278; Pharm. Centralbl. 1852 p. 710; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 464; 1853 p. 431.

Die Methyl-Camphersäure ist sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Lösungen sind stark sauer und lenken das polarisirte Licht nach rechts ab; Drehungsvermögen für 100 Millimeter, $(\alpha) = +51^0,4$.

Sie schmilzt bei etwa 68° und bleibt nach dem Erkalten lange Zeit zähe. Bei der Destillation giebt sie wasserfreie Camphersäure, eine zähe Flüssigkeit und hinterlässt etwas Kohle.

Mit Kali gekocht, entwickelt sie Holzgeist und verwandelt sich in camphersaures Salz.

Wässrige und weingeistige Lösungen der Methyl-Camphersäure geben mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, krystallinischen, in überschüssigem essigsaurem Bleioxyd löslichen Niederschlag, mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünlichen, krystallinischen. Sie trüben Barytwasser; die Trübung verschwindet auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure. Auf Kalkwasser und lösliche Barytsalze sind sie ohne Einwirkung; mit salpetersaurem Silberoxyd geben sie eine geringe Trübung; das Silberoxyd wird reducirt und es bildet sich ein schwärzlicher Absatz.

§ 1956. Aethyl-Camphersäure[1]), Campher-Weinsäure, $C_{24}H_{20}O_8 = C_{20}H_{16}(C_4H_5)O_8$. Kocht man ein Gemenge von 10 Th. Camphersäure, 20 Th. absolutem Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure, wobei mehre Mal cohobirt wird, so erhält man einen Rückstand, der beim Verdünnen mit Wasser einen öligen Absatz von Aethyl-Camphersäure bildet.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie von Syrupsconsistenz, durchsichtig, farblos, von eigenthümlichem Geruche und sehr angenehmem bitterem, nicht saurem Geschmacke. Sie ist sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Ihr spec. Gewicht = 1,095 bei 20,5°.

Mit Lakmuspapier zusammengebracht, röthet sie dasselbe erst nach einiger Zeit. Sie löst sich in alkalischen Flüssigkeiten, aus welchen sie durch Säuren gefällt wird; durch Sieden aber findet Zersetzung statt. Wasser bewirkt durch längeren Contact oder durch längere Zeit fortgesetztes Sieden dieselbe Spaltung.

Bei der trocknen Destillation giebt die Aethyl-Camphersäure

---

1) Malaguti (1837), Ann. de Chim. et de Phys. XLIV. p. 151; Ann. der Chem. und Pharm. XXII. p. 33; Berzelius' Jahresber. XVII. p. 329.

Wasser, wasserfreie Camphersäure und camphersaures Aethyloxyd, so wie eine kleine Menge Alkohol und Kohlenwasserstoffgase, die von einer secundären Zersetzung herrühren. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,\underbrace{C_{20}H_{15}(C_4H_5)O_8}_{\text{Aethyl-Camphersäure.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{20}H_{14}O_6}_{\text{Wasserfreie Camphersäure.}} + \underbrace{C_{20}H_{14}(C_4H_5)_2O_8}_{\text{Camphersaures Aethyloxyd.}}.$$

Ihre weingeistige Lösung fällt neutrales essigsaures Bleioxyd in grosser Menge.

§ 1957. Das *Ammoniaksalz* wird erhalten, indem man Ammoniak über eine weingeistige Lösung der Aethyl-Camphersäure giesst, so dass die Säure immer im Ueberschusse ist; um letztere hierauf zu entfernen, giesst man Wasser auf die Masse, welches die überschüssige Aethyl-Camphersäure in Gestalt eines dicken Oeles fällt. Die Lösung der Aethyl-Camphersäure in Ammoniak ist wasserhell, ohne Ammoniakgeruch und reagirt alkalisch.

Das *Barytsalz*, *Kalksalz*, *Strontiansalz*, *Magnesiasalz* und *Manganoxydulsalz* sind in Wasser löslich.

Das *Zinksalz*, *Kupfersalz*, *Bleisalz*, *Quecksilbersalz* sind unlöslich oder wenig löslich; das Kupfersalz, das man durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd erhält, scheint ein basisches Salz zu sein.

Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{19}AgO_8$ wird als ein gallertartiger Niederschlag erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd in eine Lösung von äthyl-camphersaurem Ammoniak giesst.

§ 1958. Camphersaures Aethyloxyd[1]), Camphersäureäther, $C_{28}H_{24}O_8 = C_{20}H_{14}(C_4H_5)_2O_8$. Diese Verbindung bildet sich bei der trocknen Destillation der Aethyl-Camphersäure; man erhält sie, indem man Wasser in die weingeistigen Mutterlaugen giesst, aus welchen die Aethyl-Camphersäure gefällt worden ist. Um sie zu reinigen, wäscht man sie mit alkalisch gemachtem Wasser, trocknet sie im Vacuum, wäscht und destillirt sie und trocknet sie von Neuem im Vacuum.

Sie erscheint als ein schwach gelblich gefärbtes Oel von sehr unangenehm bitterem Geschmack und starkem Geruch. Ihr spec.

---

1) Malaguti (1837), a. a. O.

Gewicht = 1,029 bei + 16°; sie beginnt bei + 285 oder 287° zu sieden; einige Grade über dieser Temperatur zersetzt und bräunt sie sich und hinterlässt einen schwarzen Rückstand; aber das Destillat erscheint nach dem Waschen sehr rein. Sie ist vollkommen neutral und in Wasser unlöslich.

Concentrirte siedende Kalilauge zersetzt sie langsam auf dieselbe Weise, wie die meisten Aether zersetzt werden. Schwefelsäure löst sie in der Kälte auf, ohne sie zu zersetzen; durch Wasser kann man sie aus dieser Lösung abscheiden; in der Wärme findet Zersetzung statt, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt, oder Kohle abscheidet. Salzsäure und Salpetersäure verändern sie weder in der Kälte noch in der Wärme.

Zweifach gechlortes camphersaures Aethyloxyd [1]), $C_{20}H_{14}(C_4H_3Cl_2)_2O_8$ entsteht durch die Einwirkung von Chlor auf den Camphersäureäther. Chlor greift diesen Aether heftig an und verdickt ihn unter Entwickelung von Salzsäure. Das Product ist neutral, von anhaltend bitterem Geschmacke, und löst sich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gewicht = 1,386 bei + 14°. Beim Erhitzen wird es durchsichtig und zersetzt sich, bevor es ins Sieden kommt. Wässrige Kalilösung greift es fast nicht an, weingeistiges Kali verwandelt es aber in camphersaures Kali, essigsaures Kali und Chlorkalium:

$$\underbrace{C_{20}H_{14}(C_4H_3Cl_2)_2O_8}_{\text{Zweifach gechlortes camphersaures Aethyloxyd.}} + 8\,(KO,\ HO) = \underbrace{C_{20}H_{14}K_2O_8}_{\text{Camphersaures Kali.}} + 2\,\underbrace{C_4H_3KO_4}_{\text{Essigsaures Kali.}} + 4\,KCl + 8\,HO.$$

Amide der Camphersäure.

§ 1959. Man kennt drei Amide der Camphersäure, so wie die Phenyl-Derivate (Anilide) dieser Amide, nämlich:

$$\text{Camphoramsäure } C_{20}H_{17}NO_6 = \underbrace{C_{20}H_{15}(NH_4)O_8}_{\text{Zweifach camphersaures Ammoniak.}} - 2\,HO,$$

1) Malaguti (1839), Ann. de Chim. et de Phys. LXX. p. 360; Ann. der Chem. und Pharm. XXXII. p. 15; Journ. für prakt. Chem. XVIII. p. 27.

Camphorimid $C_{20}H_{15}NO_4 = \underbrace{C_{20}H_{15}(NH_4)O_8}_{\text{Zweifach camphersaures Ammoniak.}} - 4HO$,

Camphoramid $C_{20}H_{18}N_2O_4 = \underbrace{C_{20}H_{14}(NH_4)_2O_8}_{\text{Neutrales camphersaures Ammoniak.}} - 4HO$.

§ 1960. Camphoramsäure [1]), Camphaminsäure, $C_{20}H_{17}NO_6$. Diese Säure wird dargestellt, indem man in eine erwärmte Lösung von wasserfreier Camphersäure in absolutem Alkohol trocknes Ammoniakgas leitet, die gesättigte Lösung hierauf bei niederer Temperatur abdampft, sodann in viel Wasser löst und die verdünnte Lösung mit Salzsäure sättigt. Nach dem Abdampfen der wässrigen Lösung bei gelinder Wärme krystallisirt die Camphoramsäure, die man behufs der Reinigung in schwachem Alkohol löst und sodann die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Die Camphoramsäure ist farblos, ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, weniger leicht löslich in kaltem. Bringt man einen heiss gesättigten Tropfen auf den Objectträger des Mikroskopes, so sieht man zuerst kleine deutliche Rhomben in der Form von Briefcouverten sich ausscheiden, darauf stumpfen sich die spitzen Winkel ab, so dass die Rhomben nach und nach in der Richtung der Brachydiagonale sich verlängern.

Sie ist leichter löslich in Alkohol als in Wasser; sie scheidet sich daraus in rectangulären, durchsichtigen und deutlich ausgebildeten Prismen aus. Beobachtete Combination $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$ mit ∞P und P untergeordnet. Neigung der Flächen $\breve{P} \infty . \breve{P} \infty = 114^0\,30'$; $\breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 122^0\,45'$; $\breve{P} \infty : P = 155^0$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 131^0\,40'$.

Erhitzt man die Säure vorsichtig auf einer Glasplatte bis zum Schmelzen, so erstarrt beim Erkalten ein Theil der Säure in rhomboëdrischen Krystallen; der Rest wird nur langsam fest und bildet eine durchscheinende glasähnliche Masse.

---

1) Laurent (1845), Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 141; Ann. der Chem. und Pharm. LX. p. 326.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{20}H_{16}(NH_4)NO_6 + 2$ aq. wird dargestellt, indem man wasserfreie Camphersäure bis zur Sättigung oder selbst im Ueberschusse in siedenden absoluten Alkohol bringt und sodann in die Lösung Ammoniak leitet. Bei längerem Stehen der Lösung an einem kühlen Orte scheidet sich das Salz in Krystallen aus.

Es bildet sich auch beim Auflösen von wasserfreier Camphersäure in ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak und durch langsames Verdampfen der Lösung bis zur Syrupsdicke, worauf die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt.

Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 100° und besitzt einen bitteren, etwas säuerlichen Geschmack.

Es unterscheidet sich von dem zweifach camphersauren Ammoniak, mit welchem es isomer ist, dadurch, dass es Blei-, Silber- und Kupfersalze nicht fällt.

Das *Bleisalz* enthält $C_{20}H_{16}PbNO_6$. Giesst man eine wässrige und kalte Lösung von camphoramsaurem Ammoniak in essigsaures Bleioxyd, so entsteht kein Niederschlag. Mischt man concentrirte und siedende weingeistige Lösungen beider Salze, so dass das erstere im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich immer noch kein Niederschlag; beim Erkalten setzen sich aber kleine Nadeln des Bleisalzes ab.

Das *Silbersalz* enthält $C_{20}H_{16}AgNO_6$. Mischt man concentrirte und siedende weingeistige Lösungen von camphoramsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man keinen Niederschlag. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden Gallerte, welche unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Haufwerk von dünnen, langen Nadeln bestehend erscheint, die kaum durch 300 malige Vergrösserung wahrgenommen werden können.

§ 1961. Phenyl-Camphoramsäure [1]), Camphoranilsäure, $C_{32}H_{21}NO_6 = C_{20}H_{16}(C_{12}H_5)NO_6$. Sie bildet sich, indem man die ammoniakalische Flüssigkeit von der Behandlung des Productes der Reaction des Anilins auf wasserfreie Camphersäure mit Salpetersäure fällt. Sie erscheint in zwei Modificationen, von denen

1) Laurent und Gerhardt (1848), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 191; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 606.

die eine harzähnlich, die andere krystallinisch ist. Sie ist sehr wenig löslich in siedendem Wasser; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Spuren der krystallisirten Säure aus, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether löst.

Wenn man die harzige Säure, um sie zu trocknen, erwärmt, so wird sie weich und krystallisirt darauf zum Theil, während ein anderer Theil harzähnlich bleibt.

Erhitzt man sie gelinde mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxydgas; vorsichtig mit Kali geschmolzen, giebt sie Anilin ab.

Bei der Destillation zerfällt die Phenyl-Camphoramsäure in Anilin und wasserfreie Camphersäure:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}(C_{12}H_5)NO_6}_{\text{Phenyl-Camphoramsäure.}} = \underbrace{C_{20}H_{14}O_6}_{\text{Wasserfreie Camphersäure.}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}}$$

Das *Ammoniaksalz*, *Kalk-* und *Barytsalz* sind löslich in Wasser.

Das *Silbersalz*, $C_{32}H_{20}AgNO_6$ ist ein weisser Niederschlag, der sich etwas in Wasser löst und durch Mischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gewonnen wird.

§ 1962. Camphorimid[1]), Camphimid, $C_{20}H_{15}NO_4$. Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Camphoramsäure, indem dieselbe Wasser verliert, oder auch, wenn camphoramsaures Ammoniak auf 150—160° erhitzt oder destillirt wird, wobei gleichzeitig Wasser und Ammoniak frei werden.

Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure oder des Ammoniaksalzes wird das Camphorimid als eine farblose, durchsichtige Masse erhalten, die beim Erkalten, ohne zu krystallisiren, glasähnlich erstarrt. Um sie zu reinigen, löst man sie in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Das Camphorimid ist farblos, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in langen, geschobenen, sechsseitigen Blättchen; aus einer siedend gesättigten, alkoholischen Lösung scheidet es sich beim schnellen Erkalten in farrnkrautähnlichen, mikroskopischen Krystallen aus.

1) Laurent (1845), a. a. O.

Beim Verdampfen einer Lösung in schwachem Weingeist bleibt das Camphorimid als durchsichtige, gummiähnliche Masse zurück, die erst nach einiger Zeit zu einer undurchsichtigen, warzenförmigen Masse erstarrt.

Bei höherer Temperatur lässt sich das Camphorimid unzersetzt destilliren, wobei sich ein Theil des Dampfes als ein weisses Pulver niederschlägt, welches unter dem Mikroskop auch farrnkrautähnliche Nadeln zeigt.

Das Camphorimid löst sich bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure, bei Zusatz von Wasser scheidet es sich als eine weisse, krystallinische Masse ab, die aus mikroskopischen, sechsseitigen Prismen besteht.

Wird eine alkoholische Lösung des Camphorimids mit Kali gekocht, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von camphersaurem Kali.

§ 1963. Phenyl-Camphorimid [1]), Camphoranil, Anilocamphorimid, $C_{32}H_{19}NO_4 = C_{20}H_{14}(C_{12}H_5)NO_4$. Ein Product der Reaction von wasserfreier Camphersäure und Anilin:

$$\underbrace{C_{20}H_{14}O_6}_{\text{Wasserfreie Camphersäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{C_{20}H_{14}(C_{12}H_5)NO_4}_{\text{Camphoranil.}} + 2\,HO.$$

Anilin und wasserfreie Camphersäure scheinen sich nicht mit einander verbinden zu können; wenn man aber das Gemenge erhitzt, so bilden sich zwei Anilide. Das in Alkohol leicht lösliche Product bleibt beim Erkalten glasähnlich; man behandelt es mit verdünntem und erwärmtem Ammoniak, welches die Phenyl-Camphoramsäure auflöst, während das Phenyl-Camphorimid ungelöst zurückbleibt.

Dieser Körper ist leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus in schönen Nadeln, die sich unverändert destilliren und sublimiren lassen. Er schmilzt bei 116° und giebt beim Erkalten eine etwas krystallinische Masse; er ist unlöslich in kaltem Wasser und leicht löslich in Alkohol, so wie in Aether. Mit Wasser gekocht, schmilzt er, löst sich darin in kleiner Menge auf und krystallisirt daraus beim Erkalten. Behandelt man ihn mit einer grösseren Menge Wasser, zu welchem man etwas Alkohol gesetzt hat, so löst er sich in der

1) Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 191.

Siedehitze und krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden, oft zolllangen Nadeln.

Seine Lösung in einem Gemenge von Wasser und Alkohol, zu der man etwas Ammoniak gesetzt hat, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, der wahrscheinlich $C_{20} H_{13} Ag (C_{12} H_5) N O_4$ enthält.

Wässrige Kalilösung greift Phenyl-Camphorimid nicht an; schmelzendes Kali entwickelt daraus Anilin. Mit starkem Ammoniak gekocht, zu dem man ein wenig Alkohol gesetzt hat, wird das Camphoranil endlich angegriffen und aus der Lösung setzen sich endlich Nadeln von phenyl-camphoramsaurem Ammoniak ab.

§ 1964. Camphoramid[1]), $C_{20} \cdot H_{18} N_2 O_4$. Leitet man einen Strom Ammoniakgas durch eine Lösung von wasserfreier Camphersäure in absolutem Alkohol, so erwärmt sich die Flüssigkeit und man erhält beim Abdampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser löst und wahrscheinlich Camphoramid ist. Kalte Salzsäure zersetzt diese Substanz nicht, während Kali daraus Ammoniak entwickelt und camphersaures Kali bildet.

---

1) Laurent (1842), Revue scientif. X. p. 123.

Dritter Theil.

Körper, die noch nicht in Reihen gebracht werden konnten.

§ 1965. Der dritte Theil umfasst alle diejenigen organischen Verbindungen, die hinsichtlich ihrer Metamorphosen noch nicht hinreichend untersucht sind, um in den vorstehenden Reihen aufgenommen werden zu können. Es wurden in diesem Theil die Säuren, die Basen und die neutralen Körper für sich gruppirt, welche durch keine Reaction mit irgend einer Gruppe unserer Reihen in Verbindung stehen und die zu ihrer Classification ein neues und gründliches Studium erfordern. Die aus einander entstehenden Körper oder diejenigen Substanzen, die gewisse Uebereinstimmung bezüglich ihrer Eigenschaften oder ihrer Abstammung zeigen, wurden sorgfältigst zusammengestellt.

Es ist wohl kein Zweifel darüber, dass alle die in dem dritten Theile zu beschreibenden Körper früher oder später entweder Lücken schon vorhandener Reihen ausfüllen oder zur Bildung neuer Reihen Veranlassung geben werden.

Mögen jüngere Chemiker Themata zu Untersuchungen unter diesen wenig bekannten Substanzen wählen; eine ergiebige Ernte der interessantesten Entdeckungen wird sie für ihre Bemühungen reichlich lohnen.

Erste Abtheilung.

Säuren.

§ 1965 a. Die noch nicht in Reihen untergebrachten Säuren werden in folgender Ordnung beschrieben werden:

Säuren der Galle (Taurocholsäure, Cholsäure, Hyocholsäure, Cholesterin, Lithofellinsäure, und ihre Derivate),
Caïncasäure (und Chinovasäure),
Carminsäure,
Chelidonsäure,
Nelkensäure,
Euxanthinsäure,
Guajaksäure (Guajakharz, Guajacylhydrür),
Gentiansäure,
Flechtensäuren (Chrysophansäure, Usninsäure, Erythrinsäure, Lecanonsäure, Parellasäure, Emerninsäure, Orcin und Derivate),
Mellithsäure,
Roccellsäure,
Santoninsäure,
Gerbsäuren (Eichengerbsäure, Gallussäure, Catechugerbsäure, Catechin, Kaffeegerbsäure, Moringerbsäure, Chinagerbsäure),
Veratrinsäure,
Wenig bekannte oder zweifelhafte Säuren.

Gallensäuren.

§ 1966. Unter dieser Ueberschrift werden mehrere stickstoffhaltige Säuren beschrieben werden, die in Verbindung mit Natron

und anderen Basen die Galle bilden. Diese Säuren sind: die *Taurocholsäure* (§ 1967), die *Cholsäure* und die *Hyocholsäure*:

Taurocholsäure $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$,
Cholsäure $C_{52}H_{43}NO_{12}$,
Hyocholsäure $C_{54}H_{48}NO_{10}$.

Diese Säuren stehen hinsichtlich ihrer Zersetzungsproducte in einem innigen Zusammenhange. Die Taurocholsäure und die Cholsäure zerfallen unter der Einwirkung der Mineralsäuren und Alkalien in *Cholalsäure* (§ 1973) und in einen anderen Körper (die Taurocholsäure in Taurin oder Isäthionamid (§ 457), die Cholsäure in Glycocoll § 129). Durch Austreten von Wasser verwandelt sich die Cholalsäure in *Choloïdinsäure* (§ 1975) und in *Dyslysin*:

Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$,
Choloïdinsäure $C_{48}H_{38}O_8$,
Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$.

Ehe die Cholsäure in Cholalsäure übergeht, kann sie einfach Wasser verlieren und dadurch in *Cholonsäure* übergehen:

Cholonsäure $C_{52}H_{41}NO_{10}$.

Letztere Säure ist in sofern bemerkenswerth, als sie homolog ist mit der Hyocholsäure, welche sich bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien eben so wie die Cholsäure verhält und ähnliche Producte bildet (*Hyocholalsäure*, *Hyocholoïdinsäure*, *Hyodyslysin*, § 1980).

Nach den vorstehenden Säuren ist das *Cholesterin* beschrieben worden, in sofern es sich an dieselben anschliesst und die nämlichen Zersetzungsproducte bildet:

Cholesterin $C_{52}H_{44}O_2$.

Die *Lithofellinsäure* endlich muss gleichfalls in diesem Kapitel abgehandelt werden, da der Ursprung dieser Säure einige chemische Verwandtschaft zwischen ihr und den Gallensäuren mindestens wahrscheinlich macht.

§ 1967. Taurocholsäure [1]), Choleïnsäure, Sulfocholeïnsäure, $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$. Diese durch ihren Schwefelgehalt interessante Säure findet sich in kleiner Menge als Natronsalz in der Ochsengalle, wahrscheinlich indessen auch in jener des Menschen,

---

1) Strecker (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 30; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 137; Pharm. Centralbl. 1848 p. 129, 881, 897; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 896.

Fuchses, Wolfes, Hundes, Bären, der Ziege und einiger Vögel. Die Fischgalle besteht fast ausschliesslich aus taurocholsauren Salzen und enthält nur kleine Mengen des nicht schwefelhaltigen Salzes (cholsaures Natron), das in der Rindsgalle prädominirt.

Heintz [1]) giebt zur Darstellung der Taurocholsäure folgendes Verfahren an, welches diese Säure ziemlich rein zu liefern scheint. Man setzt neutrales essigsaures Bleioxyd zu Rindsgalle, so lange als noch ein Niederschlag sich bildet (den man zur Darstellung der Cholsäure verwenden kann), filtrirt und setzt zu dem Filtrat eine kleine Menge basisch essigsaures Bleioxyd, wodurch ein geringer Niederschlag entsteht; man filtrirt denselben ab, setzt zu dem Filtrat wieder basisch essigsaures Bleioxyd und so fährt man fort, abwechselnd zu fällen und abzufiltriren, bis man einen vollkommen weissen, pflasterähnlichen Niederschlag erhält. Nachdem nochmals abfiltrirt worden ist, fällt man vollständig mit überschüssigem mit etwas Ammoniak versetztem basisch essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag, nachdem er wiederholt in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung gefällt worden ist, vermittelst Schwefelwasserstoff. Endlich dampft man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum ab.

Man erhält auf diese Weise einen dicken Syrup, der sich endlich aufbläht und eine blasige Masse hinterlässt, die in ein vollkommen weisses Pulver verwandelt werden kann, das sich in kaltem Wasser vollständig auflöst. Wenn man aber die Lösung der Taurocholsäure anstatt im Vacuum in der Wärme abdampft oder die trockene Säure bis auf 100° erhitzt, so giebt sie nur eine trübe Lösung.

Die Taurocholsäure ist noch nicht analysirt worden. Strecker hat aber gefunden, dass, wenn man ein Gemenge von Taurocholsäure und Cholsäure mit siedenden Alkalien behandelt, sich Cholalsäure, Taurin (§ 437) und Glycocoll (§ 129) bilden; da nun die Metamorphose der Cholsäure unter diesen Bedingungen bekannt ist, so lässt sich aus dieser Reaction die Zusammensetzung der Taurocholsäure erschliessen:

$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Taurocholsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin.}} + \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure.}}$$

1) Heintz, Lehrbuch der Zoochemie p. 267.

§ 1968. Die taurocholsauren Salze haben im Allgemeinen folgende Eigenschaften: Die Salze der Alkalien sind in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich; sie sind ohne Wirkung auf Lakmus; längere Zeit mit Aether in Berührung, krystallisiren sie. Ihre wässrige Lösung schmeckt süss, hintennach bitter. Sie werden durch Säuren nicht sogleich gefällt, aber beim Kochen scheidet sich aus der Flüssigkeit Cholordinsäure aus. Die Flüssigkeit enthält sodann Taurin. Die alkalischen Salze fällen Kalk-, Baryt- und Strontiansalze nicht; aber mit basisch essigsaurem Bleioxyd bilden sie weisse Flocken, die sich nach und nach zu einer pflasterähnlichen Masse vereinigen. Der Niederschlag löst sich beim Sieden vollständig auf und scheidet sich beim Erkalten von Neuem wieder ab. Essigsaures Kupferoxyd fällt die alkalischen Salze der Taurocholsäure nicht; auf Zusatz von etwas Ammoniak erhält man bläulichweisse Flocken. Sie fällen salpetersaures Silberoxyd selbst auf Zusatz von Ammoniak nicht; ein Theil des Silbers wird beim Sieden reducirt.

Mit Schwefelsäure und einer Zuckerlösung geben die taurocholsauren Salze eben so wie die cholsauren Salze eine purpurrothe Färbung.

Das *Barytsalz* lässt sich nach Lieberkühn krystallisirt erhalten, wenn man die nach der Methode von Heintz dargestellte Taurocholsäure mit Barytwasser sättigt, die Lösung im Wasserbade abdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt. Durch Zusatz von etwas Aether zu der weingeistigen Lösung scheidet sich der taurocholsaure Baryt als eine harzige Masse aus, die nach einigen Tagen krystallinisch wird.

Das *Kupfersalz* ist in Wasser weniger leicht löslich als in Alkohol.

§ 1969. Cholsäure, Glykocholsäure, $C_{52}H_{45}NO_{12}$. Diese Säure [1]) ist ein wesentlicher Bestandtheil der Galle der meisten

1) L. Gmelin, Tiedemann und: Die Verdauung nach Versuchen, Heidelberg 1826; Poggend. Annal. IX. p. 326; Demarcay, Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 177; Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 270; Berzelius, ibid. XXXIII. p. 139; XLIII. p. 1; Kemp, Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 154; Theyer und Schlosser, Ann. der Chemie und Pharm. XLVIII. p. 77; L. p. 235; Plattner, Ueber die Natur und den Nutzen der Galle und Journ. für prakt. Chem. XL. p. 129; Verdeil, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI. p. 311; Mulder, Ueber die Galle, übersetzt von Völcker; Scheikund. Ondenz. V. p. 1; Liebig u. Kopp's Jahresber.

Thiere und darin fertig gebildet als Natronsalz enthalten. Sie findet sich darin mit kleinen Mengen einer schwefelhaltigen Säure (Taurocholsäure) und anderen fremden Substanzen (Schleim, Cholesterin, Palmitinsäure) gemischt. Die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte der Cholsäure sind besonders von Strecker untersucht worden.

Strecker empfiehlt zur Darstellung dieser Säure folgendes Verfahren als besonders vortheilhaft. Man behandelt den in frischer Galle mit essigsaurem Bleioxyd erzeugten Niederschlag mit siedendem Alkohol von 85 Proc. und filtrirt warm, wobei man eine so concentrirte Lösung des Bleisalzes erhält, dass sie sich beim Erkalten trübt. Man erschöpft den Rückstand auf dem Filter mit Alkohol und wendet diesen Alkohol zum Behandeln neuer Niederschläge an. Man leitet in die concentrirte warme Lösung Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelblei ab und wäscht es mit vielem Wasser. Sobald die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, stellt man sie ruhig hin. Nach 12 Stunden findet man sie in eine weisse Krystallmasse verwandelt, die man mit kaltem Wasser wäscht.

Folgende Methode liefert grössere Ausbeute: Man verdampft frische Rindsgalle im Wasserbade oder Sandbade bis zur Trockne, verwandelt den Rückstand in gröbliches Pulver und behandelt es mit kaltem absolutem Alkohol. Nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden ist, setzt man etwas Aether zu und stellt sie ruhig hin; nach einigen Stunden ist der Boden des Gefässes mit einer stark gefärbten pflasterähnlichen Masse bedeckt. Man giesst die Flüssigkeit ab und behandelt sie mit neuen Mengen Aether. Beim ruhigen Stehen bilden sich reichliche federähnliche Krystalle (Platner's krystallisirte Galle), deren Menge einige Zeit lang zunimmt. Der flüssig gebliebene Theil wird abgegossen, der Rückstand mit etwas Aether gewaschen und noch ätherhaltig in Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie milchig zu werden anfängt

---

1847—48 p. 897; Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXV. p. 9; LXVII. p. 1; LXX. p. 161 und 166; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 137; Pharm. Centralbl. 1848 p. 129, 881, 897; 1849 p. 660; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 896; ibid. 1849 p. 536; Buchner jun. Repert. (3) II. 289; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 147; Pharm. Centralbl. 1849 p. 170, Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 537.

und endlich sich selbst überlassen. 12 oder 24 Stunden nachher findet man die Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt, welche gewöhnlich mit Oeltröpfchen vermischt sind. Man wäscht die Krystalle auf einem Filter mit kaltem Wasser.

Die nach der einen oder der anderen Methode erhaltene Cholsäure ist noch nicht chemisch rein und mit einer gewissen Menge eines isomeren Körpers, der Paracholsäure vermischt, von welcher sie befreit werden muss. Zu diesem Zwecke behandelt man die mit kaltem Wasser gewaschenen Krystalle mit siedendem Wasser: die Paracholsäure bleibt dabei in farblosen Blättchen ungelöst zurück, während die Cholsäure sich auflöst und beim Erkalten der Flüssigkeit herauskrystallisirt.

Die Cholsäure bildet feine weisse Nadeln, bei denen man selbst unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrösserung kaum einen Durchmesser wahrnehmen kann; im feuchten Zustande sind sie sehr voluminös, schrumpfen beim Trocknen sehr zusammen und bedecken das Papier als ein dünnes, seidenglänzendes Häutchen [1]). 1000 Th. kaltes Wasser lösen 3,3 Th. auf; 1000 Th. siedendes Wasser lösen 8,3 Th. Die kalte wässrige Lösung schmeckt süss und etwas bitter und röthet Lakmus. Mit Säuren, essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd entsteht kein Niederschlag, mit basisch essigsaurem Bleioxyd ein sehr geringer.

Diese Säure löst sich leicht in Alkohol auf; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt sie nicht, sondern scheidet sich als eine harzähnliche Masse aus. Mischt man die weingeistige Lösung mit Wasser, bis sie milchig zu werden beginnt, so scheiden sich nach Verlauf von 24 Stunden Krystallnadeln ab, und die Flüssigkeit klärt sich zugleich. Die Säure ist in Aether sehr wenig löslich.

Zusammensetzung der Cholsäure:

	Strecker.					
Kohlenstoff	67,31	67,26	66,97	66,88	67,07	66,80
Wasserstoff	9,35	9,35	9,38	9,22	9,35	9,28
Stickstoff	3,23	,,	,,	,,	,,	,,
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

1) Funke, Atl. der physiol. Chemie, Taf. IV. Fig. 6.

	Mulder.			$C_{52}H_{43}NO_{12}$.
Kohlenstoff	66,6	66,6	66,9	67,10
Wasserstoff	9,2	9,3	9,3	9,25
Stickstoff	3,3	3,2	,,	3,01
Sauerstoff	,,	,,	,,	20,64
				100,00.

Die von Strecker vorgeschlagene Formel $C_{52}H_{43}NO_{12}$ wird durch die Umsetzung der Cholsäure bestätigt.

Die Cholsäure löst sich leicht in wässrigem Ammoniak, in verdünnter Kali- und Natronlauge und in Barytwasser auf. Durch Säuren, selbst durch Essigsäure wird aus diesen Lösungen ein harzähnlicher Körper gefällt, welcher sich in der Ruhe in wawellitähnliche Krystalle verwandelt. Diese Umwandelung der Säure in Krystalle geht noch schneller durch Aether vor sich, welcher gleichfalls die Eigenschaft besitzt, die amorphen cholsauren Salze in krystallinische überzuführen.

Kocht man Cholsäure mit Kali, so verwandelt sie sich in Cholalsäure und Glycocoll (§ 129):

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure.}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}.$$

Es findet demnach zwischen der Cholsäure und der Cholalsäure dieselbe Beziehung statt, wie zwischen der Hippursäure und der Benzoësäure.

Baryt bewirkt die nämliche Spaltung der Cholsäure. Wenn man nach beendigter Reaction die Cholalsäure mittelst Schwefelsäure abscheidet und die überschüssige Schwefelsäure durch Sieden mit Bleioxydhydrat entfernt und das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff beseitigt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich beim Eindampfen Krystalle von Glycocoll ausscheiden.

Essigsäure löst die Cholsäure auf; aus dieser Lösung scheidet sich beim Abdampfen die Cholsäure krystallinisch aus.

Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen in der Kälte die Cholsäure leicht auf; Wasser fällt die Säure aus dieser Lösung. Wenn man aber bis zum Sieden erhitzt, so trübt sich die saure Lösung und es scheiden sich Oeltröpfchen aus, die nach und nach erstarren. Dieses Product ist die Cholonsäure (§ 1972):

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{52}H_{41}NO_{10}}_{\text{Cholonsäure.}}.$$

Kocht man die wässrige Lösung der Cholsäure mit Salzsäure, so erhält man als Endproduct einen in kaltem Alkohol unlöslichen, in siedendem Aether löslichen Körper, das Dyslysin $C_{48} H_{36} O_6$. Ehe sich dieses Endproduct bildet, erhält man die Choloïdinsäure von Demarcay. Diese Umwandelung ist wie bei den Alkalien von der Bildung von Glycocoll begleitet. Das Dyslysin und die Choloïdinsäure unterscheiden sich von der Cholalsäure nur durch die Elemente des Wassers.

Die weingeistige Lösung giebt mit Schwefelsäure und Zucker versetzt wie alle Gallensäuren eine prächtig purpurrothe Färbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

§ 1970. Die cholsauren Salze lassen sich durch die allgemeine Formel

$$C_{52} H_{42} M N O_{12} = C_{52} H_{42} N O_{11}, M O$$

ausdrücken.

Alle cholsauren Salze sind in Alkohol löslich.

Die Lösung dieser Salze besitzt einen süssen, etwas bitterlichen Geschmack.

Das *Ammoniaksalz* gleicht dem Kali- oder Natronsalz.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine Lösung von Cholsäure in absolutem Alkohol, so dass noch kein Niederschlag sich bildet, so entstehen nach einiger Zeit Nadeln, deren Menge in verkorkten Flaschen noch zunimmt. Auf Zusatz von Aether zur Flüssigkeit bilden sie sich noch schneller. Im leeren Raume verlieren sie viel Ammoniak.

Das *Kalisalz* ist dem Natronsalz sehr ähnlich.

Das *Natronsalz* [1]) enthält $C_{52} H_{42} Na N O_{12}$ und bildet zum grössten Theile die Rindsgalle. Man erhält es rein durch Auflösen von Cholsäure in kohlensaurem Natron und Abdampfen zur Trockne; man kann auch eine weingeistige Lösung von Cholsäure mit zerfallenem kohlensaurem Natron schütteln und den Alkohol abdampfen. Man löst den Rückstand in absolutem Alkohol und setzt zu der Lösung Aether. Das cholsaure Natron scheidet sich sodann in sternförmig gruppirten Nadeln aus, welche der krystallisirten Galle vollkommen ähnlich sind [2]). Es ist leicht löslich in Wasser, weniger

1) Das *Bilin* von Berzelius ist unreines cholsaures Natron.

2) Das Ansehen des cholsauren Natrons unter dem Mikroskop siehe O. Funke,

leicht löslich in absolutem Alkohol. 1000 Th. Alkohol lösen bei 15° 39 Th. cholsaures Natron. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz an den Rändern der Schale in amorphen Krusten aus; die weingeistige Lösung verhält sich eben so, wenn man sie im Wasserbade abdampft; beim langsamen Verdampfen in einem Ballon giebt sie aber Krystalle.

Das cholsaure Natron schmilzt beim Erwärmen, verbrennt endlich mit russender Flamme und hinterlässt eine leicht schmelzbare, alkalisch reagirende Asche, welche viel cyansaures Salz enthält.

Es gab bei der Analyse:

	Strecker.		*Mulder.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	63,85	63,78	64,1	64,1
Wasserstoff	8,71	8,77	8,7	8,6
Natron	6,14	6,21	6,3	6,4

Das *Barytsalz* enthält $C_{52} H_{42} Ba N O_{12}$. Die Cholsäure löst sich leicht in Barytwasser auf; man entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich der cholsaure Baryt als weisse, amorphe Masse aus. Die Lösung des Salzes besitzt wie die aller übrigen cholsauren Salze einen sehr süssen, etwas bitteren Geschmack.

Es gab bei der Analyse:

	Strecker.			*Mulder.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	58,2	58,4	58,4	58,6	58,6
Wasserstoff	8,0	8,1	8,1	8,0	7,9
Baryt	14,3	14,3	14,4	14,1	14,3

Das *Strontiansalz* ist löslich; die wässrige Lösung der cholsauren Alkalien fällt Strontiansalze nicht.

Das *Kalksalz* ist löslich.

Das *Magnesiasalz* ist löslich.

Das *Eisenoxydsalz* erscheint in gelblichen, in Alkohol leicht löslichen Flocken.

Das *Kupfersalz* ist ein bläulichweisser Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein flockiger Niederschlag, den man durch Mischen von essigsaurem Bleioxyd mit einem cholsauren Alkali erhält;

Atlas der physiol. Chemie, Taf. V., Fig. 1 und Atlas von Robin und Verdeil, Planche XXXIX. Fig. 3 S T. und Pl. XL. Fig. 1 A. B. F. K. R.

es wird aber nicht alles cholsaure Salz gefällt und eine gewisse Menge bleibt immer in Lösung.

Die Fällung wird verhindert, wenn man vor dem Zusatze des essigsauren Bleioxydes das cholsaure Natron mit Essigsäure versetzt.

Basisch essigsaures Bleioxyd fällt das cholsaure Natron vollständig; der Niederschlag ist in Alkohol und in überschüssigem essigsauren Bleioxyd löslich.

Das *Silbersalz* ist ein weisser gallertartiger Niederschlag, den man mit den cholsauren Alkalien und salpetersaurem Silberoxyd erhält. Der Niederschlag löst sich zum Theil beim Sieden auf (gänzlich, wenn die Lösungen verdünnt sind) und scheidet sich beim Erkalten von Neuem aus. Bei langsamem Erkalten erscheint der Niederschlag in Nadeln, bei plötzlichem Erkalten ist er gallertartig, wird aber auf Zusatz von Aether etwas krystallinisch. Der Silberniederschlag färbt sich am Lichte.

§ 1971. Paracholsäure, mit der Cholsäure isomer[1]). Der in siedendem Wasser unlösliche Theil von der Krystallisation des durch Schwefelsäure in frischer Galle entstehenden Niederschlages besteht aus perlmutterglänzenden Blättchen, die unter dem Mikroskope als hexagonale Tafeln erscheinen. Aehnliche Krystalle findet man auch unter den Nadeln der aus siedendem Wasser krystallisirten Cholsäure; behandelt man letztere mit frischem, siedenden Wasser, so gelingt es oft, eine gewisse Quantität des unlöslichen Productes abzuscheiden. Mit Ausnahme der Unlöslichkeit und der Formverschiedenheit zeigt die Paracholsäure keine hervorragende Eigenschaft, wodurch sie von der Cholsäure unterschieden werden könnte; dasselbe gilt auch von der Zusammensetzung und den Salzen, die von den cholsauren Salzen nicht zu unterscheiden sind. Die Paracholsäure ist demnach nur eine Modification der Cholsäure, wie auch aus nachstehenden Analysen hervorgeht:

	Strecker.			*Mulder.*	*Zusammensetzung der Cholsäure.*
Kohlenstoff	67,18	67,40	67,31	66,7	67,10
Wasserstoff	9,24	9,29	9,32	9,2	9,25
Stickstoff	2,73	,,	,,	3,5	3,01
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	20,64
					100,00.

1) Strecker (1848), a. a. O.; Mulder, a. a. O.

§ 1972. Cholonsäure [1]), $C_{52}H_{41}NO_{10}$. Dieser mit der Hyocholsäure (§ 1978) homologe Körper ist das Product concentrirter Säuren auf Cholsäure und unterscheidet sich von letzterer dadurch, dass sie 2 $\underline{H}O$ weniger enthält.

Erhitzt man eine Lösung von Cholsäure in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so trübt sie sich und scheidet Oeltröpfchen ab, die beim Erkalten erstarren und harzähnlich werden. Dieses Product bildet eine eigenthümliche Säure, die Cholonsäure, welche mit den Alkalien lösliche und mit den alkalischen Erden unlösliche Salze bildet. Die Lösungen dieser Säure in Kali und Ammoniak unterscheiden sich auch von den alkalischen Lösungen der Cholsäure, insofern sie durch Salmiak so wie durch viele andere Salzlösungen gefällt werden.

Man stellt die Cholonsäure rein dar, indem man das harzige Product mit Barytwasser behandelt und das unlösliche Barytsalz mit Salzsäure zersetzt. Man krystallisirt die frei gewordene Cholonsäure aus Alkohol um und erhält sie so in glänzenden Nadeln.

Strecker, der diese Säure zuerst beobachtete, hat sie in harziger Gestalt analysirt, Mulder im krystallisirten Zustande. Die analytischen Resultate beider Chemiker sind:

	Strecker.		*Mulder.*		$C_{52}H_{41}NO_{10}$.
Kohlenstoff	70,5	70,6	69,1	69,5	69,8
Wasserstoff	9,4	9,5	9,3	9,6	9,2
Stickstoff	,,	,,	3,2	3,4	3,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	17,9
					100,0.

Das *Natronsalz*, $C_{52}H_{40}NaNO_{10}$ wird durch Sättigen der Cholonsäure mit kohlensaurem Natron und weitere Behandlung wie bei der Darstellung des cholsauren Natrons erhalten. Es ist krystallisirbar und enthält:

	Mulder.		*Theorie.*
Kohlenstoff	66,2	65,9	66,5
Wasserstoff	8,9	9,0	8,5
Stickstoff	2,6	,,	2,9
Natron	6,7	6,6	6,6.

Strecker nimmt an, dass während des Siedens der Cholsäure

1) Strecker (1848), a. a. O.; Mulder, a. a. O.

mit concentrirter Salzsäure, sich entweder Cholonsäure oder ein Körper bilde, der noch 2 HO weniger enthielte.

§ 1973. Cholalsäure [1]), $C_{48}H_{40}O_{10}$. Diese Säure ist das Product der Einwirkung der Alkalien auf Cholsäure und Taurocholsäure. Sie ist hauptsächlich von Strecker untersucht worden.

Setzt man zu der Lösung eines cholsauren Salzes Kali, in solcher Menge jedoch, dass nicht cholsaures Kali gefällt werde, und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, so entwickelt sich eine Spur Ammoniak und man nimmt einen eigenthümlichen Geruch wahr. In dem Masse, als die Flüssigkeit concentrirter wird, sieht man ein anfangs amorphes Salz sich abscheiden; wenn man aber das Sieden 24 bis 36 Stunden lang fortsetzt, so erscheint das abgesetzte Salz in krystallinischen Massen. Man erneuert das Wasser von Zeit zu Zeit, so dass Alles gelöst bleibe, und lässt die Flüssigkeit erst gegen das Ende concentrirter werden; man lässt erkalten und filtrirt durch Leinwand. Die Krystalle werden ausgepresst, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt; es wird dadurch eine weisse, harzähnliche, anfangs weiche Substanz niedergeschlagen, die nach einiger Zeit erhärtet und sich dann pulvern lässt.

In Alkohol oder siedendem Aether, oder besser in einem Gemisch von beiden gelöst, giebt sie nach einiger Zeit Krystalle von Cholalsäure. Die Mutterlauge, aus welcher sich das cholsaure Kali abgeschieden hat, enthält Glycocoll.

Die Anwendung des Aetzbarytes zur Darstellung der Cholalsäure ist der des Kalis vorzuziehen. Man löst die Cholsäure in Barytwasser und setzt zu der Flüssigkeit so viel Baryt, als darin in der Siedehitze aufgelöst werden kann; man stellt den Apparat so zusammen, dass die entweichenden Dämpfe sich verdichten und in den Kolben, in welchem man die Kochung vornimmt, herabrinnen können, und unterhält das Sieden mindestens 12 Stunden lang. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus Barythydrat und cholalsaurem Baryt besteht. Man zersetzt ihn mit Salzsäure; die Cholalsäure scheidet sich so als eine klebrige Masse aus, während das Chlorbaryum in Lösung bleibt. Man lässt die Cholalsäure in der Flüssigkeit, bis sie vollständig erstarrt ist; das Festwerden kann

---

1) Demarçay (1838), a. a. O.; dieser Chemiker nennt die Cholalsäure *Cholsäure;* Theyer und Schlosser, a. a. O.; Strecker, a. a. O.

übrigens durch einige Tropfen Aether beschleunigt werden. Man wäscht hierauf mit kaltem Wasser und löst sie in siedendem Alkohol. Sind die Krystalle gefärbt (was indessen bei Anwendung von Baryt nicht der Fall ist), so verwandelt man sie in Pulver und zieht die gefärbte Substanz mit Aether aus.

Die Cholalsäure krystallisirt unter zwei verschiedenen Formen, je nachdem sie sich aus Alkohol oder aus Aether ausgeschieden hat. Aus siedendem Alkohol krystallisirt, erscheint sie in Tetraëdern, seltner in Oktaëdern, dem Tetragonalsystem angehörig [1]). (Kopp beobachtete folgende Combination $\frac{P}{2.}$ ∞ P ∞ und P. ∞ P ∞. Neigung der Flächen P : P (Scheitelkantenwinkel) = 116° 14′; P : P (Randkantenwinkel) = 96° 40′. Länge der Hauptaxe = 0,7946. Diese Form der Säure enthält 5 Atome (9,9 Proc.) Krystallwasser.

Sie ist farblos, leicht zerbrechlich und glasglänzend; an trockner Luft wird sie undurchsichtig und verliert ihr Krystallwasser. Sie ist bitter, mit einem schwachen, zuckerartigen Nachgeschmack. Zu ihrer Auflösung braucht sie 750 Th. siedendes und 4000 Th. kaltes Wasser. 1000 Th. kalter Alkohol von 70 Proc. lösen 48 Th. getrocknete Cholalsäure auf. Siedender Alkohol löst sie in grösserer Menge; ein Theil der Säure krystallisirt beim Erkalten heraus. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser milchig und setzt bei ruhigem Stehen glänzende Nadeln ab. 1 Th. braucht zu ihrer Lösung 27 Th. Aether; die durch Schütteln der aus der alkalischen Lösung frisch gefällten Cholalsäure mit Aether erhaltene Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle ab, die an trockner Luft nicht verwittern.

Die aus Wasser abgeschiedenen Krystalle sind rhombische Prismen. Kopp beobachtete die Combination ∞ P. ∞ P ∞. P. Die Krystalle scheinen in Folge des Vorherrschens der Hälfte der Flächen P monoklinoëdrische Prismen zu sein. Neigung der Flächen P : P = 71° 58′, 119° 36′ und 144° 39′; P : ∞ P = 125° 29′; ∞ P : ∞ P = 62° 15′; ∞ P ∞ = ∞ P = 148° 53′. Verhältniss der Axen a : b : c (Hauptaxe) = 0,6036 : 1 : 0,3752. Die Krystalle enthalten 2 At. (4 Proc.) Wasser.

---

1) Abbildungen der mikroskop. Krystalle der Cholalsäure siehe O. Funke, Atlas der physiol. Chemie Taf. V., Fig. 2.

Die Cholalsäure erscheint in den beiden Arten von Krystallen in zwei Modificationen; die in Tetraëdern krystallisirende trocknet vollständig bei 100° aus und kann sodann bis über 170° erhitzt werden, ohne sich zu verändern, während die in rhombischen Tafeln krystallisirte Säure bei 100° nur schwierig alles Wasser verliert und schon bei 150° schmilzt, ohne sich zu verändern. Beide Modificationen geben indessen dieselben Salze und gehen leicht in einander über.

Zusammensetzung der getrockneten Cholalsäure:

	Theyer und Schlosser.			*Strecker.*		$C_{48}H_{40}O_{10}$.
Kohlenstoff	69,5	69,7	69,9	69,9	70,8	70,6
Wasserstoff	9,8	9,8	9,7	9,7	10,0	9,8
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	19,6
						100,0.

Die Cholalsäure verwandelt sich bei 200° in Choloïdinsäure und bei 290° in Dyslysin, wobei sie die Elemente des Wassers verliert:

$$C_{48}H_{40}O_{10} - 2\,HO = C_{48}H_{38}O_8, \text{ Choloïdinsäure,}$$
$$C_{48}H_{40}O_{10} = 4\,HO = C_{48}H_{36}O_6, \text{ Dyslysin.}$$

Bei der Destillation der Cholalsäure erhält man ein gelbliches, sehr saures, in Aether leicht lösliches Oel, dessen alkalische Lösung Metalllösungen fällt. In der Retorte bleibt nur ein geringer Kohlerückstand.

Die Cholalsäure löst sich leicht in den Alkalien auf. In der Wärme löst sie sich auch leicht unter Aufbrausen in den Lösungen der kohlensauren Alkalien. Dampft man die Lösung des cholsauren Alkalis in der Wärme ab, so setzt sich dasselbe krystallinisch ab; beim freiwilligen Verdunsten aber bleibt sie als amorpher Firniss zurück, der in Alkohol leicht löslich ist und beim Abdampfen der Lösung krystallinisch zurückbleibt.

§ 1974. Die cholsauren Salze besitzen einen sehr bitteren, zuweilen etwas zuckerartigen Geschmack. Sie sind in Alkohol löslich.

Mit einer Zuckerlösung und Schwefelsäure erhitzt, geben sie eine prächtig purpurrothe Färbung.

Das *Ammoniaksalz* erscheint in Nadeln, wenn man Ammoniakgas in eine weingeistige Lösung der Cholalsäure leitet und zu der Flüssigkeit Aether setzt. In wässriger Lösung gekocht, entwickelt es Ammoniak und trübt sich nach einiger Zeit; beim Abdampfen

bleibt eine harzähnliche, sauer reagirende Substanz zurück, welche nur sehr wenig Ammoniak enthält.

Das cholalsaure Ammoniak verändert sich auch durch längeres Liegen an der Luft.

Das *Kalisalz*, $C_{48} H_{39} K O_{10}$ scheidet sich beim Neutralisiren einer weingeistigen Lösung von Cholalsäure mit Kali und Zusatz von Aether in Nadeln aus. Es krystallisirt auch beim Abdampfen der weingeistigen Lösung. Die wässrige Lösung wird durch concentrirtes Kali gefällt.

Es gab bei der Analyse:

	Strecker.		$C_{48} H_{39} K O_{10}$.
Kohlenstoff	63,9	64,0	64,6
Wasserstoff	8,7	8,8	8,7
Kali	10,5	11,2	10,6.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalze.

Das *Barytsalz* enthält $C_{48} H_{39} Ba O_{10}$. Eine verdünnte Lösung von cholalsaurem Kali fällt Chlorbaryum nicht, mit concentrirten Lösungen aber bilden sich weisse Flocken. Zur Darstellung des cholalsauren Baryts löst man Cholalsäure in Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und concentrirt das Filtrat durch Abdampfen. Es bedeckt sich dadurch mit einem Krystallhäutchen, das aus der Oberfläche warzig, an der innern Fläche seidenartig ist. Das Salz braucht zu seiner Lösung 30 Th. kaltes und 23 Th. siedendes Wasser; in Alkohol ist es leichter löslich. Die wässrige oder weingeistige Lösung wird zersetzt, wenn man längere Zeit Kohlensäuregas durchleitet.

Das bei 100° oder 150° getrocknete Salz enthält:

	Theyer u. Schlosser.		*Strecker.*		$C_{48} H_{39} Ba O_{10}$.
Kohlenstoff	59,4	59,5	59,9	60,3	60,6
Wasserstoff	8,7	8,8	8,2	8,3	8,2
Baryt	18,0	18,0	15,9	16,2	16,1.

Das *Kalksalz*, $C_{48} H_{39} Ca O_{10}$ fällt in käsigen Flocken, die aus Aether sich krystallinisch abscheiden.

Das *Kupfersalz* ist ein bläulichweisser Niederschlag, den man mit cholalsaurem Kali und essigsaurem Kupferoxyd erhält.

Das *Manganoxydulsalz* ist ein flockiger, halb krystallinischer Niederschlag.

Das *Bleisalz*, das man mit cholsaurem Ammoniak und basisch

essigsaurem Bleioxyd erhält, ist ein weisser, in Wasser wenig, in Alkohol und Essigsäure leicht löslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist ein Niederschlag, den man mit einer Lösung eines cholalsauren Alkalis und salpetersaurem Silberoxyd erhält. Es löst sich zum Theil beim Sieden auf und setzt sich beim Erkalten krystallinisch ab. Bei 100° schwärzt es sich nach und nach. Es löst sich leicht in Alkohol.

Die *Quecksilbersalze* (Oxydul- und Oxydsalz) sind weisse Niederschläge, die sich beim Sieden zum Theil auflösen.

§ 1975. Choloïdinsäure, $C_{48}H_{38}O_8$ (?). Dieser Körper[1]) enthält die Elemente der Cholalsäure minus Wasser und bildet sich beim Erhitzen der Cholalsäure bis auf 200°; sie bildet sich auch bei der Einwirkung von siedender Salzsäure auf Cholsäure, Taurocholsäure und Cholalsäure.

Man kann sie direct nach folgendem Verfahren von Demarçay darstellen.

Man kocht, am vortheilhaftesten vom Schleim und von den Farbstoffen befreite und in 12—15 Th. Wasser gelöste Rindsgalle, drei bis vier Stunden lang mit Salzsäure, bis die Quantität des nach und nach ausgeschiedenen Harzes nicht zunimmt. Die am Boden sich befindende feste Masse ist die rohe Choloïdinsäure. Man decantirt die Flüssigkeit und schmilzt das Product wiederholt unter Wasser, um alle Salzsäure zu entfernen. Man pulverisirt es sodann, löst es in etwas Alkohol und schüttelt es mit Aether, um das Cholesterin und die Margarinsäure zu entfernen; endlich dampft man im Wasserbade zur Trockne ab.

Bei zu lange fortgesetzter Einwirkung der Salzsäure auf Galle erhält man nur Dyslysin.

Theyer und Schlosser erhielten die Choloïdinsäure bei der Digestion von Galle mit Oxalsäure.

Die Choloïdinsäure ist weiss, fest, und schmilzt in siedendem Wasser, ohne sich merklich darin aufzulösen. Nach dem Trocknen schmilzt sie über 150°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol; Wasser macht die Flüssigkeit milchig und scheidet die Choloïdinsäure als

---

1) Demarçay (1838), a. a. O.; Theyer und Schlosser, a. a. O.; Strecker, a. a. O.

Harz aus; die Lösung reagirt sauer. Sie ist sehr wenig löslich in Aether.

Sie gab bei der Analyse:

	Demarçay.		*Theyer u. Schlosser.*		*Strecker.*		$C_{48}H_{38}O_8+Aq.$
Kohlenstoff	72,4	72,2	72,0	71,7	71,9	72,0	72,2
Wasserstoff	9,6	9,5	10,1	10,1	9,8	9,8	9,8
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	18,0
							100,0.

Die Choloïdinsäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt die kohlensauren Salze in der Wärme.

Durch Salpetersäure wird sie hastig zersetzt und in eine grosse Menge von Substanzen (Oxalsäure, Choloïdansäure, Cholesterinsäure, Nitrocholsäure und Cholacrol, § 1986) übergeführt.

§ 1976. Die choloïdinsauren Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Sie besitzen einen entschieden bitteren Geschmack, ohne den süssen Nachgeschmack der cholsauren Salze.

Die löslichen Salze werden durch Abdampfen in Gestalt gummiartiger Massen gewonnen. Die Salze der Erden und der anderen Metalloxyde sind unlöslich oder wenig löslich in Wasser, löslich aber in Alkohol; man erhält sie in Gestalt pflasterähnlicher Niederschläge.

Nach Demarçay werden die neutralen choloïdinsauren Salze leicht durch Wasser in saure und basische Salze zersetzt.

Das *Barytsalz* scheint bei 120° $C_{48}H_{37}BaO_8 + 2$ Aq. zu enthalten. Man erhält es durch Fällen einer weingeistigen Lösung von Choloïdinsäure mit Barytwasser und Reinigen des Niederschlages durch Auflösen in Alkohol. Es ist unlöslich in Wasser und amorph.

Es gab bei der Analyse:

	Strecker.	$C_{48}H_{37}BaO_8 + 2$ Aq.
Kohlenstoff	60,4	60,6
Wasserstoff	8,3	8,2
Baryt	16,1	16,1.

Diesen Zahlen nach [1]) enthielte der choloïdinsaure Baryt 2 At. Wasser und wäre mit dem cholalsauren Baryt isomer.

---

1) Strecker giebt der freien Choloïdinsäure die Formel $C_{48}H_{39}O_9$ und dem Barytsalz $C_{48}H_{39}BaO_{10}$. Die Choloïdinsäure verbände sich demnach mit den Basen, ohne Wasser zu eliminiren. Es ist wahrscheinlicher, dass beide Körper als Hydrate analysirt wurden.

Das *Bleisalz*, das man durch Mischen von basisch essigsaurem Bleioxyd mit einer Lösung von Kali erhält, ist ein reichlicher, weisser, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag, der sich in siedendem Alkohol auflöst. Es enthält 29,3 Proc. Bleioxyd (Theyer und Schlosser).

Das *Silbersalz* scheint $C_{48}H_{37}AgO_8$ zu enthalten. Löst man Choloïdinsäure in wässrigem Ammoniak, treibt durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak aus und mischt die erkaltete Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich beim Trocknen zusammenzieht und stark färbt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse:

	Theyer u. Schlosser.		$C_{48}H_{37}AgO_8$.
Kohlenstoff	58,6	58,4	57,94
Wasserstoff	8,2	8,1	7,44
Silberoxyd	19,4	19,5	23,46

Das analysirte Salz war jedenfalls theilweise verändert.

§ 1977. Dyslysin[1]), $C_{48}H_{36}O_6$. Kocht man Choloïdinsäure längere Zeit mit Salzsäure, so verliert endlich das harzige Product seine Pflasterconsistenz und ist in Dyslysin umgewandelt. Man pulverisirt es, behandelt es mit siedendem Aether und fällt die Lösung mit Alkohol.

Das Dyslysin bildet sich auch beim Sieden von Cholalsäure mit Salzsäure oder bei der Einwirkung einer Temperatur von 300° auf Choloïdinsäure.

Es erscheint als weissliches oder gelbliches, bei 140° schmelzendes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber nur in kleiner Menge in siedendem Aether löslich. In Essigsäure und Salzsäure ist es nicht löslich.

Es gab bei der Analyse:

	Theyer und Schlosser.			*Strecker.*	
Kohlenstoff	76,4	76,9	77,6	77,6	77,3
Wasserstoff	9,4	9,5	9,7	9,7	9,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

	Mulder.		$C_{48}H_{36}O_6$.
Kohlenstoff	76,9	77,0	77,4
Wasserstoff	9,6	9,5	9,7
Sauerstoff	,,	,,	12,9
			100,0.

1) Berzelius (1842), a. a. O.; Theyer und Schlosser, a. a. O.; Strecker, a. a. O.

Kali und Ammoniak lösen das Dyslysin nicht auf; aber in weingeistiger Lösung oder in geschmolzenem Zustande verwandelt es Kali von Neuem in Choloïdinsäure.

§ 1978. Hyocholinsäure [1]), Hyocholsäure, $C_{54}H_{48}NO_{10}$. Diese Säure bildet in Verbindung mit Natron, Kali und Ammoniak den Hauptbestandtheil der Schweinegalle (daher ihr Name von ὗς, υὸς, Schwein, und χολη Galle).

Da die Schweinegalle sich durch Aether nicht vollständig entfärben lässt und das hyocholsaure Natron, ihr Hauptbestandtheil auch noch hyocholsaures Kali und Natron enthält, so wenden Gundelach und Strecker folgendes Verfahren zur Reindarstellung des hyocholsauren Natrons an. Man digerirt frische Schweinegalle mit schwefelsaurem Natron, wobei in dem Masse, als sich letzteres löst, das in concentrirten Salzlösungen unlösliche hyocholsaure Natron mit etwas gelbem Farbstoff und Schleim vermengt, sich abscheidet. Der Niederschlag wird mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron gewaschen, getrocknet und in absolutem Alkohol aufgelöst. Die wenig gefärbte Lösung lässt sich durch Blutkohle vollständig entfärben und giebt auf Zusatz von Aether einen ganz weissen Niederschlag von hyocholsaurem Natron.

Die Hyocholsäure wird aus dem Natronsalz durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden, wobei die Flüssigkeit milchig wird und nach kurzer Zeit die Säure in Tropfen absetzt. Es ist fast unerlässlich, die Flüssigkeit einige Tage lang im Sandbade stehen zu lassen, damit alle Säure sich abscheide, was erst der Fall ist, sobald alle und jede Spur von Alkohol verdunstet ist. Wiederholt man diese Operation zwei- oder dreimal, so erhält man die Hyocholsäure rein und frei von mineralischen Bestandtheilen.

Die Hyocholsäure bildet eine weisse, harzartige Masse, die in heissem Wasser schmilzt und sich in Fäden ziehen lässt. Getrocknet ist sie bei 120° noch fest und schmilzt erst in höherer Temperatur. In Wasser wenig löslich, wird sie von Alkohol leicht aufgenommen; in Aether ist diese Säure nicht ganz unlöslich.

Sie reagirt sauer, löst sich in Ammoniak und verdünnten

---

1) Gundelach und Strecker (1847), Ann. der Chem. und Pharm. LXII. p. 205; Pharm. Centralbl. 1847 p. 881; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 913; v. Gorup, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 156.

Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht auf; mit starker Kalilauge übergossen, wird sie nicht gelöst; sie nimmt aber selbst Kali auf und löst sich hierauf in reinem Wasser.

Die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Hyocholsäure ist $C_{54} H_{43} N O_{10}$.

	Strecker und Gundelach.				*Theorie.*
Kohlenstoff	69,95	70,18	70,22	69,95	70,28
Wasserstoff	3,63	9,81	9,57	9,60	9,32
Stickstoff	3,54	,,	,,	,,	3,03
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	17,37
					100,00.

Die Hyocholsäure unterscheidet sich von der Säure der Rindsgalle (Cholsäure) dadurch, dass sie in Wasser nicht löslich ist und mit Kalk, Baryt u. s. w. in Wasser unlösliche Niederschläge bildet. In letzterer Beziehung gleicht sie der Cholonsäure und Choloïdinsäure.

Verdünnte Schwefelsäure verändert die Hyocholsäure nicht; concentrirte Säure schwärzt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd und Schwefelsäure verändert sie nicht.

Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, entwickeln die Hyocholsäure und ihre Salze salpetrigsaure Dämpfe; als Rückstand erhält man eine gelbliche, hauptsächlich aus Oxalsäure und Cholesterin bestehende Masse; ausserdem bilden sich mit der Essigsäure homologe Fettsäuren.

Letztere bilden sich auch neben Blausäure bei der Oxydation von Hyocholsäure mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Kocht man Hyocholsäure längere Zeit mit Salzsäure, so findet dieselbe Reaction wie bei Anwendung der Cholsäure statt: es bildet sich zuerst eine in Alkalien lösliche Harzsubstanz (Hyocholoïdinsäure?), sodann in den Alkalien lösliches Hyodyslysin, während Glycocoll in Lösung bleibt:

$$C_{54} H_{43} N O_{10} = \underbrace{C_{50} H_{38} O_6}_{\text{Hyodyslysin.}} + \underbrace{C_4 H_5 N O_4}_{\text{Glycocoll.}}.$$

Kali bewirkt eine ähnliche Umwandelung, wobei sich Hyocholal-

säure bildet, die sich von dem Hyodyslysin nur durch die Elemente des Wassers, die es mehr enthält, unterscheidet.

§ 1979. Die hyocholsauren Salze scheinen im trocknen Zustande zu enthalten [1]):

$$C_{54} H_{42} M N O_{10} = C_{54} H_{42} N O_9, MO.$$

Das hyocholsaure Ammoniak wird erhalten, indem man zu frischer Schweinegalle oder zu einer Lösung von hyocholsaurem Natron irgend ein Ammoniaksalz (kohlensaures Ammoniak oder Chlorammonium, oder auch Schwefelammonium) setzt. Der Niederschlag ist seideglänzend und besteht aus mikroskopischen Nadeln. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, aber sehr wenig löslich in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen. Erhitzt man seine Lösung bis zum Sieden, so verliert es Ammoniak, trübt sich und wird sauer.

Das hyocholsaure Kali, $C_{54} H_{42} K N O_{10} + Aq.$ ist in sehr kleiner Menge in der Schweinegalle enthalten. Man stellt es mit Hülfe der Hyocholsäure dar. Zu diesem Zwecke fällt man hyocholsaures Natron mit sehr verdünnter Schwefelsäure, löst den Niederschlag in Aetzkali und setzt zu der Flüssigkeit krystallisirtes schwefelsaures Kali. Man erwärmt das Ganze und nach dem Erkalten schlägt sich das hyocholsaure Kali in Flocken mit schwefelsaurem Kali gemischt nieder; man wäscht mit einer Lösung des letzteren Salzes, löst sodann in absolutem Alkohol und fällt mit Aether. Das hyocholsaure Kali bildet eine weisse amorphe Masse, die man im Wasserbade schmilzt, so lange als sie noch Wasser und Alkohol enthält. Einmal getrocknet, wird sie bei 120° noch nicht weich.

Das hyocholsaure Natron enthält nach dem Trocknen bei 100° $C_{54} H_{42} Na N O_{10} + Aq.$ Seine Darstellung ist oben angegeben worden. Es ist ein vollkommen weisses Pulver, das an der Luft nicht feucht wird. In Alkohol gelöst, giebt es beim Abdampfen einen vollkommen durchsichtigen Firniss; sein Geschmack ist bitter und lange anhaltend. Auf einem Platinblech erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf und brennt mit russender Flamme.

---

1) Strecker und Gundlach nehmen an, dass die hyocholsauren Salze

$$C_{54} H_{42} M N O_{11} = C_{54} H_{42} N O_{10}, M O$$

enthalten, und dass sich folglich die Hyocholsäure direct mit den Metalloxyden verbindet, ohne Wasser zu eliminiren. Es ist wahrscheinlicher, dass die von diesen Chemikern analysirten Salze noch Wasser enthalten.

Der hyocholsaure Baryt, $C_{54}H_{42}BaNO_{10} + Aq.$ ist ein in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches Salz.

Der hyocholsaure Kalk, $C_{54}H_{42}CaNO_{10} + Aq.$ ähnelt dem Barytsalz.

Das hyocholsaure Bleioxyd, $C_{54}H_{42}PbNO_{10}$ ist ein weisser Niederschlag, den man durch Mischen von essigsaurem Bleioxyd mit Schweinegalle oder mit einer wässrigen Lösung von hyocholsaurem Natron erhält; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer; basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak bewirken darin von Neuem einen Niederschlag; ein Theil desselben bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Letzterer Niederschlag scheint ein basisches Salz zu sein: zwei Bestimmungen gaben in der That 23,1—24,4 Proc. Bleioxyd.

Das hyocholsaure Silberoxyd, $C_{54}H_{42}AgNO_{10}$ ist ein gallertartiger Niederschlag, den man mit salpetersaurem Silberoxyd und einer wässrigen Lösung von hyocholsaurem Natron erhält. Dieser Niederschlag ist leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol; es wird beim Sieden flockig und lässt sich auswaschen, ohne sich zu färben.

Zusammensetzung des Silbersalzes:

	Strecker und Gundlach.		$C_{54}H_{42}AgNO_{10}$.
Kohlenstoff	56,40	55,87	57,0
Wasserstoff	7,70	7,53	7,4
Silber	18,44	18,78	19,0.

§ 1980. Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$. Eine Säure, die sich neben Glycocoll bei der Einwirkung von Kali auf Hyocholsäure bildet.

Sie ist nach Strecker in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und krystallisirt in Warzen.

Das bei 180° getrocknete Barytsalz enthält $C_{50}H_{39}BaO_8$.

Das Hyodyslysin, $C_{50}H_{38}O_6$ ist ein mit dem Dyslysin homologer Körper, der sich bei der fortgesetzten Einwirkung von siedender Salzsäure auf Hyocholsäure bildet. Es ist unlöslich in Wasser, Kali und Ammoniak, wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

Der Bildung des Hyodyslysins geht die einer sauren Harzsubstanz (*Hyocholoïdinsäure?*) voran.

§ 1981. Chenocholsäure. Marson [1]) bezeichnet mit diesem Namen (von χήν, χηνός Gans) eine in der Gänsegalle in Gestalt von Natronsalz sich findende Säure.

Man erhält dieses *Natronsalz* auf folgende Weise: Man setzt zu frisch aus der Gallenblase entlassener Gänsegalle das doppelte Volumen Alkohol und filtrirt den ausgeschiedenen Schleim ab. Die alkoholische Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet. Man pulvert ihn und digerirt ihn mit absolutem Alkohol. Es bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge einer grünbraunen, aus etwas Galle und viel Farbstoff bestehenden pflasterartigen Masse zurück. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mittelst Aether von Fett befreit und wieder in Alkohol gelöst. Die Flüssigkeit wird durch Behandeln mit Thierkohle nicht ganz entfärbt. Beim Eindampfen und Eintrocknen bei 100° erhält man das Natronsalz der Chenocholinsäure als eine zerreibliche, ein gelbliches Pulver darstellende Masse.

Die Auflösung der Salze in Wasser reagirt stark sauer, schmeckt erst süss, dann stark bitter und unterscheidet sich wesentlich von der Rinds- und Schweinegalle. Essigsäure, Oxalsäure, essigsaures Bleioxyd und Quecksilberchlorid bewirken durchaus keinen Niederschlag, der sich auch beim Erhitzen oder nach 24stündigem Stehen nicht zeigt. Chlorbaryum, Chlorcalcium und Salzsäure bewirken sogleich starke Fällungen; die anfangs weissen Niederschläge backen beim Schütteln des Glases bald pflasterartig an die Wände des Gefässes an. Der Barytniederschlag löst sich beim Kochen, selbst nach Zusatz von Ammoniak auf, scheidet sich aber nach dem Erkalten wieder aus. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt ebenfalls einen starken, pflasterartigen Niederschlag, der sich weder im Ueberschusse des Fällungsmittels, noch beim Kochen auflöst.

Setzt man zu der Auflösung des chenocholsauren Natrons in starkem Alkohol wasserhaltigen Aether, so entsteht ein Niederschlag, der sich nach längerer Zeit in Krystalle verwandelt, deren Entstehung von dem Wassergehalte der Flüssigkeiten abhängig ist. Bei concentrirterem Lösungsmittel bleibt er pflasterartig und krystallisirt nicht,

---

1) Marson (1849), Arch. d. Pharm. (2) LVIII. p. 138; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 317; Pharm. Centralbl. 1849 p. 577; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 547.

Die Analyse der Natronsalze gab:

	Marson.
Kohlenstoff	57,19
Wasserstoff	8,39
Stickstoff	3,48
Schwefel	6,34
Sauerstoff	19,82
Natron	4,78
	100,00.

Vorstehende Resultate stimmen mit keiner einfachen Formel überein; es ist daher wahrscheinlich, dass das analysirte Salz ein Gemenge von zwei oder mehreren Körpern war.

Mit Zucker und Schwefelsäure giebt die Gänsegalle die Pettenhofer'sche Gallenreaction.

Die Bestandtheile der Gänsegalle sind nach Marson:

Fett und Cholesterin	0,36
Schleim	2,56
Chenocholsaures Natron	17,06
Wasser	80,02
	100,00.

§ 1982. Cholesterin, Cholestearin, Gallenfett, $C_{52}H_{44}O_2 + 2$ Aq. Diese Substanz wurde zuerst im Jahre 1775 von Conradi in den Gallensteinen, welche häufig fast gänzlich aus Cholesterin bestehen, entdeckt. Chevreul fand sie in der Galle des Menschen und der mehrerer Thiere [1]). Ihre Gegenwart wurde ferner nachgewiesen in dem Blute [2]), im Gehirne [3]), im Eigelb [4]) und in mehreren pathologischen Erzeugnissen des menschlichen Körpers [5]) (in hydropischen

1) Chevreul, Ann. de Chim. XCV. p. 5; XCVI. p. 166.

2) Lecanu, Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p. 54; Boudet, ibid. LII. p. 366; Denis, Journ. de Chim. méd. (2) IV. p. 161; Recquerel und Rodier, Gazette méd. Nr. 47.

3) Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 181; Frémy, ibid. (3) II. p. 480.

4) Lecanu, Journ de Pharm. XV. p. 1; Gobley, Journ. de Pharm. (3) XII. p. 12.

5) Lassaigne, Ann. de Chim. et de Phys. IX. p. 324; O. Henry, Journ. de Chim. méd. I. p. 280; Caventou, Journ. de Pharm. XI. p. 462; Lehmann, Lehrb. der physiol. Chem. 2. Ausgabe, I. p. 286.

Exsudaten und Cysten, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, Echinococcusbälgen, degenerirten Eierstöcken und Hoden, in bösartigen Geschwülsten und in den Excrementen, auch in dem Auswurfe bei Tuberculose).

Chevreul hat zuerst das Cholesterin genau analysirt. Verschiedene Chemiker haben in den letzten Jahren die Metamorphosen dieser Substanz studirt [1]).

Man stellt das Cholesterin einfach dar, indem man Gallensteine [2]) in siedendem Alkohol, der, um die vielleicht vorhandenen fetten Säuren zu lösen, mit etwas Kali versetzt worden ist, auflöst. Das Cholesterin setzt sich in farblosen, perlmutterglänzenden, geruchlosen Schuppen ab, die leichter sind als Wasser.

Um das Cholesterin aus dem Gehirne abzuscheiden, beginnt man damit, das Gehirn durch mit Kali stark alkalisch gemachten ätherhaltigen Alkohol [3]) auszukochen. Man erhält so cerebrinsaures Kali, ölsaures Kali, phosphorsaures Kali, Glycerin und Cholesterin. Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten das cerebrinsaure und phosphorsaure Salz, so wie das Cholesterin aus; man behandelt den Absatz mit kaltem Aether, welcher alles Cholesterin aufnimmt, das man einfach durch Umkrystallisiren reinigt (Frémy).

Das Blutserum und das Eidotter liefert gleichfalls beim Ausziehen mit Aether Cholesterin.

Das Cholesterin lässt sich leicht in bestimmbaren Krystallen erhalten, wenn man Aether sättigt und die ätherische Lösung zur freiwilligen Verdunstung hinstellt, nachdem man ein halbes Volumen Alkohol hinzugesetzt hat. Die sich absetzenden Krystalle sind monoklinoëdrische Prismen. Nach Heintz sind die häufigsten Flächen:

---

1) R. F. Marchand, Journ. für prakt. Chem. XVI. p. 37; Redtenbacher, Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 145; Meissner und Schwendler, ibid. LIX. p. 107; Journ. für prakt. Chem. XXXIX. p. 247; Zwenger, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 5; LXIX. p. 347; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 446; XLVIII. p. 98; Heintz, Poggend. Ann. LXXIX. p. 524; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 366.

2) Die aus Cholesterin bestehenden Gallensteine unterscheiden sich von ähnlichen Concrementen durch ihr krystallinisches Gefüge, ihre Schmelzbarkeit und ihr spec. Gewicht, das gewöhnlich geringer als das des Wassers ist, so wie durch die Leichtigkeit, mit der sie sich in Aether und Alkohol lösen.

3) Siehe § 2089, *Säuren des Gehirnes.*

(∞ P ∞), O P, + P ∞, ∞ P, ∞ P ∞. Neigung der Flächen O P. ∞ P ∞ = 100° 30′; + P ∞ : O P = 127° 50′; + P ∞ : ∞ P ∞ = 131° 34′; ∞ P : (∞ P ∞) = 110° 14′; ∞ : P ∞ P = 139° 45′). Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel an einzelnen Exemplaren gewöhnlich schadhaft und unregelmässig ausgebrochen erscheinen [1]). Die Krystalle enthalten Krystallwasser; erhitzt man sie gelinde im Wasserbade, so werden sie undurchsichtig und perlmutterglänzend, wobei sie 2 At. Wasser = 5,1 Proc. Wasser verlieren [2]) (L. Gmelin; 5,2 Proc. nach Pleischl und Kühn; 2,77—2,90 Proc. nach Schwendler und Meissner; 4,6—5,7 Proc. nach Heintz). Dieses Krystallwasser entweicht auch zum grössten Theile beim Liegen der Krystalle an der Luft.

Das Cholesterin ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol; 9 Th. siedender Alkohol von 0,84 spec. Gewicht lösen 1 Th. Cholesterin; absoluter siedender Alkohol löst weit mehr auf; 3,7 Th. Aether lösen 1 Th. bei 15° und 2,2 Th. in der Siedehitze. Holzgeist verhält sich wie Alkohol. Terpentinöl löst das Cholesterin nur in kleiner Menge.

Die Analyse des getrockneten Cholesterins ergab:

	Chevreul.	*Couërbe.*	*Marchand.*		*Payen* [3]).		
Kohlenstoff	83,9	83,7	84,2	83,7	83,86	83,79	83,86
Wasserstoff	11,9	12,1	12,0	12,0	11,85	11,89	11,84
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Schwendler u. Meissner.	*Heintz.*		$C_{52} H_{44} O_2$.	$C_{56} H_{48} O_2$.
Kohlenstoff	84,1	83,85	84,89	83,87	84,00
Wasserstoff	12,0	12,00	12,19	11,82	12,00
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

Die Formel $C_{52} H_{44} O_2$ hat die meiste Wahrscheinlichkeit für sich; sie stimmt ferner mit der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe überein, in welche das Cholesterin übergeführt werden kann.

Das Cholesterin schmilzt bei 137° (Chevreul; bei 145° Gobley)

---

1) Vergl. O. Funke, Atl. der physiol. Chemie Taf. VI., Fig. 1 und 2; Robin und Verdeil, Planche XXXIV. Fig. 3 und 4; Pl. XXXV. Fig. 1, 2 und 3.

2) Auf das neue Atomgewicht berechnet.

3) Payen, Ann. de Chim. et de Phys. (3) I. p. 58.

zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blätterigen Masse erstarrt (bei 187° Gobley), die beim Reiben elektrisch wird.

Wird das Cholesterin in einer Retorte bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt, so sublimirt es unverändert zu einer schneeähnlichen Masse. Bei stärkerem Erhitzen geht unreines Cholesterin über, sodann ölige Producte, die kleine Mengen fester Kohlenwasserstoffe aufgelöst enthalten (Cholesteron von Zwenger). Die öligen Producte geben bei der fractionirten Destillation ein dünnflüssiges Oel (Kohlenstoff 85,52, Wasserstoff 14,25), das bei 140° siedet und dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas besitzt; auf dieses Oel folgt ein anderer bei 240° siedender Kohlenwasserstoff (87,83 Kohlenstoff, 11,48 Wasserstoff); wird der Rückstand der Destillation mit Aether ausgezogen, so erhält man ein braunes, sammtartiges Pulver (93,81 Kohlenstoff, 5,46 Wasserstoff). Leitet man die Cholesterindämpfe durch ein dunkelrothglühendes Rohr, so erhält man ausser schwarzem Theer ein Gemenge von ölbildendem Gas und Methylwasserstoff (Heintz).

Siedendes Kali greift Cholesterin nicht an; wenn man letzteres aber mit Kali-Kalk erhitzt, so entwickelt sich bei 250° Wasserstoffgas, während eine fette, nicht krystallisirbare, in Alkohol fast unlösliche Substanz als Rückstand bleibt (Gerhardt).

Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln das Cholesterin in eigenthümliche Kohlenwasserstoffe (§ 1983). Salpetersäure verwandelt das Cholesterin in der Wärme in einen harzähnlichen Körper, der sich nach und nach auflöst; mit concentrirter Salpetersäure findet heftige Einwirkung statt. Das sich hierbei bildende Hauptproduct ist Cholesterinsäure, die sich auch aus der Choloïdinsäure (§ 1988) bildet.

Ausserdem bilden sich Essigsäure und einige andere homologe flüchtige Säuren (Redtenbacher).

Chlorgas greift das Cholesterin lebhaft an; kühlt man sorgfältig ab, so erhält man ein weisses, pulveriges, in Wasser unlösliches, in Alkohol wenig lösliches, in Aether leicht lösliches Product, das zwischen den Fingern erweicht und klebrig wird.

Es gab bei der Analyse [1]):

---

1) C = 75,12.

	Meissner und Schwendler.			$C_{52} H_{37} Cl_7 O_2$.
Kohlenstoff	48,74	50,64	49,35	50,8
Wasserstoff	6,05	5,90	5,94	6,0
Chlor	41,03	41,71	40,90	40,5
Sauerstoff	,,	,,	,,	2,7
				100,0.

§ 1983. Aus dem Cholesterin entstehende Kohlenwasserstoffe. Setzt man Cholesterin zu noch warmer (60—70°) Schwefelsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, und fügt dann tropfenweise Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin alles Krystallinische verloren und weich und dunkelroth geworden ist, so bilden sich drei isomere Kohlenwasserstoffe, welchen Zwenger die Namen a, b und c *Cholesterilin* gegeben hat. Es bildet sich bei dieser Reaction kein Gas. Man setzt viel Wasser hinzu und entfernt die Schwefelsäure durch Auswaschen.

Das in Wasser unlösliche Product wird mit siedendem Aether ausgezogen; dieser löst die Modificationen b und c auf und hinterlässt die Modification a zum grössten Theile.

Letztere ist erdig, in Alkohol kaum, in Aether sehr wenig löslich. Terpentinöl löst sie in der Wärme sehr leicht auf und scheidet sie beim Erkalten in kleinen, farblosen, schwach glänzenden Nadeln ab. Sie ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser und schmilzt gegen 240°. Chlor zersetzt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur; Salpetersäure, besonders rauchende, greift sie an und scheint besonders Cholesterinsäure zu bilden.

Der Aether enthält die Modificationen *b* und *c* gelöst; setzt man Alkohol hinzu, so werden beide harzähnlich gefällt, während das unangegriffene Cholesterin in Lösung bleibt. Löst man den Niederschlag wieder in Aether, so bleibt die *a* Modification zum grössten Theile ungelöst zurück; wird die ätherische Lösung in einem hohen und engen Gefässe zum Verdunsten hingestellt, so setzt sich anfangs die *b* Modification krystallinisch ab, während die *c* Modification sich erst später harzähnlich abscheidet.

Die *b* Modification löst sich ziemlich leicht in warmem Aether; sie erscheint in glänzenden, bei 255° schmelzenden Schuppen. Erhält man sie im Schmelzen, so verliert sie die Eigenschaft zu krystallisiren.

Die *c* Modification ist harzähnlich, ohne wahrnehmbare Kry-

stallisation und schmilzt in dünnen Schichten schon bei 127°. Gegen Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure verhält sie sich wie die vorhergehenden Modificationen.

Mit concentrirter Phosphorsäure zusammengebracht, zersetzt sich das Cholesterin leicht in der Wärme. Nach Zwenger sind die hierbei sich bildenden Producte den mit Schwefelsäure erhaltenen ähnlich, unterscheiden sich aber durch ihre physikalischen Eigenschaften. Zwenger giebt diesen Kohlenwasserstoffen die Namen *a* und *b Cholesteron.*

Die *a* Modification bildet schöne, stark glänzende, gerade Prismen, die bei 68° schmelzen und fast unverändert destilliren. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die *b* Modification bildet kleine, seidenglänzende Nadeln, die bei 170° schmelzen, sich wenig in Aether, kaum in Alkohol lösen.

Die Zusammensetzung des Cholesterilins ist nach Zwenger:

	Cholesterilin.					
	a.	a.	b.	b.	c.	c.
Kohlenstoff	88,22	87,87	88,25	88,33	87,98	87,87
Wasserstoff	12,15	12,04	12,11	12,25	11,96	12,03.

Die des Cholesterons:

	Cholesteron.				$C_{52}H_{42}$.	$C_{54}H_{46}$.
	a.	a.	b.	b.		
Kohlenstoff	87,60	87,77	87,56	87,88	88,13	87,95
Wasserstoff	12,06	12,17	12,15	11,98	11,87	12,05
					100,00	100,00.

Aus diesen Zahlen folgt, dass das Cholesteron und Cholesterilin isomere oder polymere Körper sind. Diese Kohlenwasserstoffe enthalten die Elemente des Cholesterins minus Wasser:

$$C_{52}H_{44}O_2 = C_{52}H_{42} + 2\,H\,\dot{O}.$$

Nach dieser Zusammensetzung zu urtheilen, scheint das Cholesterin eine Art Alkohol zu sein.

§ 1984. Lithofellinsäure [1]), Bezoarsäure, $C_{40}H_{36}O_6$. Die orientalischen Bezoare bestehen fast gänzlich aus dieser Säure;

1) Göbel (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 237; Ettling, ibid. XXXIX. p. 242; Wöhler, ibid. XLI. p. 150; Heumann, ibid. XLI. p. 303; Malaguti und Sarzeau, Compt. rend. XV. p. 518; Hankel, Poggend. Annal. LV. p. 481.

sie sind von grünbrauner Farbe, besitzen Wachsglanz und sind aus concentrischen Schichten zusammengesetzt, die man deutlich bei einem aus einander gesägten Bezoar wahrnimmt. Um daraus die Lithofellinsäure darzustellen, löst man die Concretionen in heissem Alkohol. Die von dem geringen, braunen, unlöslichen Rückstand abfiltrirte grünliche Lösung setzt die Säure, jedoch nur sehr langsam, in kleinen, allmälig zu Rinden sich vereinigenden Krystallen ab. Diese Krystalle werden zerrieben, wiederholt mit wenigem kaltem Alkohol abgespült, in heissem Alkohol wieder aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Die Säure wird dann vollkommen farblos erhalten. Auch kann man sie dadurch reinigen, dass man sie aus ihrer verdünnten Lösung in einem Alkali durch verdünnte Salzsäure fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und aus Alkohol krystallisiren lässt.

Die Lithofellinsäure bildet klare und farblose, niedrige, sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Die Krystalle haben immer kleine Dimensionen, sind hart, leicht zu pulvern und in Wasser unlöslich. Sie lösen sich in 29 Th. Alkohol von 20°, in $6^1/_2$ Th. siedendem. Die vollständige Lösung geschieht nur sehr langsam und eben so langsam krystallisirt die Säure wieder heraus. Die Lösung reagirt sauer. Von Aether bedarf sie 450 Th. bei 20°, 47 Th. im Sieden zur vollständigen Lösung.

Zusammensetzung:

	Ettling und Will.			*Wöhler.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	70,8	70,4	69,8	70,2	70,6	70,6
Wasserstoff	10,9	10,8	11,0	10,6	,,	10,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	18,8
						100,0.

Die Lithofellinsäure schmilzt bei 205° und erstarrt, wenn sie nicht darüber erhitzt war, wieder krystallinisch, undurchsichtig. Wurde sie aber nur einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen, amorphen Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird. Uebergiesst man sie mit Alkohol, so verbreitet sich plötzlich darin mit einer gewissen Regelmässigkeit eine grosse Anzahl feiner Sprünge, und lässt man eine selbst ganz dünne Schicht Alkohol darauf liegen, so beginnt die Masse sehr bald, sich in ein Aggregat von regelmässigen Krystallen zu verwandeln.

Aehnlich wie bei anderen Körpern im amorphen Zustande ist der

Schmelzpunkt der glasigen, amorphen Säure um 100° niedriger als der der krystallisirten; sie schmilzt zwischen 105° und 110° zu einer zähen, fadenziehenden Masse. In Alkohol aufgelöst, wird sie wieder krystallisirt erhalten. Erhält man sie längere Zeit bei einer gewissen Temperatur über ihren Schmelzpunkt flüssig, so erstarrt sie manchmal bei dieser Temperatur wieder krystallinisch.

In starker Essigsäure löst sich die Lithofellinsäure; beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie krystallisirt zurück. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich, durch Wasser wird die Flüssigkeit milchig.

Wird die Lithofellinsäure an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, verflüchtigt sie sich in weissen, schwach aromatisch riechenden Dämpfen. Sie verbrennt mit leuchtender, russender Flamme. Bei der trocknen Destillation verliert sie 2 At. Wasser und verwandelt sich in ein saures Oel, $C_{40} H_{34} O_6$, welchem Malaguti und Sarzeau den Namen Pyrolithofellinsäure geben.

Mit Zucker und Schwefelsäure erhitzt, bildet sich eine violette Färbung, der ähnlich, die man unter den nämlichen Umständen mit der Cholsäure und Cholalsäure erhält[1]).

Sie löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

§ 1985. Die lithofellinsauren Salze sind nur wenig untersucht.

Das *Ammoniaksalz* wird nur in Lösung erhalten. Die ammoniakalische Lösung fällt weder Kalk- noch Barytsalze, wohl aber Blei- und Silbersalze; beim Abdampfen verliert es alles Ammoniak.

Das *Kali-* und das *Natronsalz* sind amorph und gummiartig; sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie lösen sich nicht in Salzwasser und verhalten sich in dieser Beziehung wie Seifen. Aus ihrer Lösung fällen Säuren reichlich weisse Flocken, die sich nach und nach zusammenziehen und beim Trocknen pulvrig und erdig werden; dies ist die amorphe Modification der Lithofellinsäure.

Das *Barytsalz* erhält man durch Erhitzen von kohlensaurem Baryt mit in Wasser fein zertheilter Lithofellinsäure; die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen in Alkohol leicht lösliche Krystalle (Heumann).

Das *Bleisalz* wird als weisser Niederschlag erhalten, der sich wenig in Wasser, etwas mehr in Alkohol löst, den man erhält, wenn

1) Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXVII. p. 53.

man eine mit Ammoniak versetzte weingeistige Lösung von Lithofellinsäure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt. Erhitzt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er pflasterähnlich. Bei 100° getrocknet, gab er bei der Analyse 49,0 Proc. Bleioxyd (Ettling und Will). Diese Zusammensetzung entspricht der eines basischen Salzes (vielleicht der Formel $C_{40} H_{35} Pb O_8$, 2 Pb O, Theorie 50,9 Proc. Oxyd). Bei anderen Bestimmungen wurden 32 und 41,45 Proc. Bleioxyd erhalten (Wöhler).

Das *Silbersalz* scheint $C_{40} H_{35} Ag O_8$ bei 100° zu enthalten. Wenn man nach Ettling und Will ein Gemenge einer alkoholischen Lösung von Lithofellinsäure mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak fällt, so erhält man einen reichlichen flockigen Niederschlag, der in der Wärme oder auf Zusatz von einer grösseren Menge Alkohol verschwindet; beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt das lithofellinsaure Silberoxyd in langen, sehr leichten Nadeln, die am Lichte schnell schwarz werden. Der flockige Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirte Salz.

Wenn man nach Wöhler das neutrale Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd mischt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit pflasterähnlich wird.

Dieser Niederschlag löst sich während des Waschens auf; wird die Lösung abgedampft, so überzieht sie sich mit einem Häutchen und trocknet ein, ohne zu krystallisiren.

Das Silbersalz gab in den verschiedenen Formen bei der Analyse:

	Ettling u. Will[1]).		*Wöhler.*	*Theorie.*
	a.	b.	c.	
Silberoxyd	25,63	25,33	25,0	25,72.

Oxydationsderivate der Gallensäuren.

§ 1986. Erhitzt man Choloïdinsäure mit mittelstarker Salpetersäure, so findet heftige Einwirkung statt; aus der Masse entwickeln sich reichlich salpetrigsaure Dämpfe und es findet starkes Aufblähen statt. Es bilden sich bei dieser Reaction eine grosse Anzahl von

1) *a* flockiges Salz, *b* krystallisirtes Salz, *c* amorphes Salz, von welchem ein Theil während des Auswaschens aufgelöst worden ist.

Substanzen, die namentlich von Redtenbacher [1]) untersucht worden sind. Cholsäure und Hyocholsäure geben die nämlichen Producte. Das Cholesterin liefert auch einige dieser Körper.

Man übergiesst in einem grossen Cylinderglase Choloïdinsäure in dem 4—5fachen Volumen concentrirter Salpetersäure, wartet, bis die stürmische Reaction nachgelassen hat, und destillirt Alles bei gelinder Wärme bis auf $^1/_5$, wobei man, wenn es nöthig erscheinen sollte, die Flüssigkeit einige Male cohobirt. Sobald die Salpetersäure aufgehört hat, einzuwirken, verdünnt man das Destillat mit dem doppelten Volumen Wasser und destillirt es von Neuem. In der Retorte bleibt eine gelbliche, weiche, krystallinische, zum Theil in Wasser lösliche Substanz zurück, die viel Salpetersäure noch enthält. Sie besteht aus Oxalsäure, *Choloïdansäure* (§ 1987) und *Cholesterinsäure* (§ 1988).

Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit besitzt einen sehr starken und betäubenden Geruch, von der Anwesenheit eines schweren Oeles, das aus einem Gemenge von *Nitracholsäure* (§ 1989) und *Cholacrol* (§ 1990) besteht, herrührend. Dieses Oel befindet sich am Boden des Gefässes und kann decantirt werden; das auf der Oberfläche des wässrigen Theiles des Destillates schwimmende Oel ist ein Gemenge von Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure und Caprinsäure; die Gegenwart der Buttersäure hat nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können.

§ 1987. Choloïdansäure, $C_{32}H_{24}O_{14}$ (?). Der Rückstand in der Retorte von der Behandlung der Choloïdinsäure mit Salpetersäure theilt sich beim Erkalten in zwei Schichten; der oben aufschwimmende krystallinische Theil ist die Choloïdansäure.

Man filtrirt sie durch gestossenes Glas und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Wenn es vorkommt, dass als Rückstand nur ein Harz bleibt, so muss die Einwirkung der Salpetersäure längere Zeit fortgesetzt werden; das Harz verwandelt sich dann in die Choloïdansäure.

Diese Säure krystallisirt in langen, haarförmigen Prismen, welche nach dem Trocknen auf Papier asbestähnlich erscheinen. Sie ist

---

1) Redtenbacher (1846), Ann. der Chem. und Pharm. LVII. p. 145; Theyer und Schlosser, ibid. L. p. 243; Schlieper, ibid. LVIII. p. 375; Strecker und Gundelach, ibid. LXII. p. 226.

fast unlöslich in kaltem Wasser und erfordert eine grosse Menge heisses Wasser zu ihrer Lösung; die Lösung ist sauer; Alkohol löst sie leicht auf.

Sie gab bei der Analyse:

	Redtenbacher.				$C_{32} H_{24} O_{14}$.
Kohlenstoff	57,8	57,9	58,0	58,1	58,5
Wasserstoff	7,3	7,6	7,5	7,6	7,3
Sauerstoff	„	„	„	„	34,2
					100,0.

Bei 100° verliert die Choloïdansäure nichts mehr am Gewichte; bei höherer Temperatur wird sie schwarz und entwickelt einen scharfen und sauren Dampf.

Salpetersäure und Salzsäure lösen sie unverändert auf.

Die Choloïdansäure braucht nur wenig Alkali zu ihrer Sättigung.

Die choloïdansauren Alkalien und alkalischen Erden sind löslich; die Salze der Oxyde der schweren Metalle sind unlöslich.

Die Salze werden durch Waschen mit Wasser zersetzt, so dass es nicht möglich ist, das Aequivalent der Choloïdansäure zu bestimmen.

§ 1988. Cholesterinsäure[1]), Cholestearinsäure, $C_{16} H_{10} O_{10} = C_{16} H_8 O_8, 2 HO$ (?). Die Mutterlauge, aus welcher die Choloïdansäure ausgeschieden worden ist, enthält Oxalsäure, ein weiches Harz (das sich auf Zusatz von Wasser abscheidet und durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Choloïdansäure überzugehen scheint) und eine in Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Säure. Letztere ist die Cholesterinsäure; sie bildet das Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Choloïdinsäure.

Die Cholesterinsäure erhält man auch als Hauptproduct bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsäure und auf Cholesterin.

Man isolirt die Cholesterinsäure auf folgende Weise: Man sättigt Ammoniak mit dem Gemenge von Cholesterinsäure und Oxalsäure

1) Pelletier und Caventou (Ann. de Chim. et de Phys. VI. p. 401) geben den Namen *Cholesterinsäure* einer stickstoffhaltigen Substanz, welche in bei 58° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cholesterin bilden. Redtenbacher glaubt, dass diese Säure mit unreinem Cholesterin dargestellt worden sei, da er aus chemisch reinem Cholesterin trotz der verschiedensten Umstände, unter denen die Behandlung stattfand, keine krystallisirte Substanz erhalten konnte.

und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit filtrirt; das cholesterinsaure Salz scheidet sich in krystallinischen Rinden ab. Man vertheilt dieselben in Wasser und zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff.

Die Cholesterinsäure ist eine gelbliche, dem Kirschgummi sehr ähnliche Substanz, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und weich wird. Ihr Geschmack ist ziemlich sauer und bitter; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Säuren.

Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich unter Entwickelung bitter schmeckender Dämpfe und Zurücklassung von viel Kohle.

Die cholesterinsauren Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und krystallisiren nicht. Metalllösungen bewirken darin gelbliche Niederschläge; Eisenoxydsalze fällen gelblichbraun, Kupfersalze pistaciengrün.

Das *Silbersalz* ist ein gelblichweisser Niederschlag, welcher $C_{16} H_8 Ag_2 O_{10}$ enthält.

Es gab bei der Analyse:

	Redtenbacher [1].			*Schlieper.*		*Gundelach u. Strecker.*	*Theorie.*
	a.	b.	b.	c.	c.	d.	
Kohlenstoff	23,5	23,3	24,1	23,5	24,1	24,1	24,0
Wasserstoff	2,2	2,2	2,4	2,3	2,4	2,4	2,0
Silberoxyd	58,3	57,5	,,	57,7	57,7	57,7	58,0.

§ 1989. Nitracholsäure, $C_2 H_2 N_4 O_{10}$ (?). Das beim Behandeln der Choloïdansäure mit Salpetersäure in der Vorlage condensirte schwere Oel reagirt sauer, besteht aber aus mehreren Substanzen. Mit Wasser gewaschen und in einem Alkali vertheilt, färbt es sich braun, und wenn die Kalilauge sehr concentrirt ist, setzen sich citronengelbe Krystalle ab. Das Oel verschwindet aber nicht vollständig bei dieser Behandlung; sein betäubender Geruch verschwindet mit der Zeit und macht einem anderen Platz, der zwar nicht minder stark ist, aber nicht betäubt und an Zimmt erinnert. Vor dieser Behandlung reizt das rohe Oel zu Thränen und verursacht Kopfschmerzen.

Die gelben Krystalle bilden nitrocholsaures Kali; der nicht verseifbare Theil ist das Chloracrol.

---

1) Das Salz rührte her von einer Cholesterinsäure *a* mit Choloïdinsäure dargestellt, *b* aus Cholesterin, *c* aus Cholsäure, *d* aus Hyocholsäure.

Um das nitrocholsaure Salz zu isoliren, lässt man einige Tage lang das schwere Oel mit verdünnter Kalilauge stehen; die gelbe Lösung wird abgegossen und einige Tage lang über Schwefelsäure stehen gelassen. Anwendung der Wärme ist unvortheilhaft, weil dadurch das Salz zersetzt wird. Nachdem der grösste Theil des nitracholsauren Salzes krystallisirt ist, bleibt eine nicht krystallisirbare Mutterlauge zurück, die noch etwas Salpeter, die Salze flüchtiger Fettsäuren etc. enthält. Das nitrocholsaure Salz wird wieder in warmem Wasser aufgelöst und die Lösung zum Verdunsten hingestellt. Auf diese Weise erhält man vollkommen deutliche Krystalle.

Das nitrocholsaure Kali ist citronengelb, wie es scheint von derselben Form wie das Ferrocyankalium; es besitzt einen schwach betäubenden Geruch und lässt sich an der Luft nicht aufbewahren. In dem Masse als die Krystalle trocken werden, zerbersten sie in eine grosse Anzahl von kleinen Fragmenten; diese Erscheinung findet noch schneller beim Erwärmen statt. Im leeren Raume lassen sie sich ebenfalls nicht trocknen; sie zerbersten auf die nämliche Weise, nehmen einen starken Geruch an und scheinen sich zu zersetzen.

Die Zusammensetzung der Krystalle des nitrocholsauren Kalis wird einfach durch $C_2 H K N_4 O_{10}$ (?) ausgedrückt.

	Redtenbacher [1].	*Theorie* [2].
Kohlenstoff	7,8	6,4
Wasserstoff	0,6	0,5
Stickstoff	30,0	30,0
Kali	24,8	24,2.

Die Lösung des nitrocholsauren Kalis zersetzt sich auch noch unter anderen Umständen. Bei längerem Sieden giebt sie Salpeterkrystalle. Mit einer Säure zersetzt, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure, giebt sie salpetrige Säure, Salpetersäure, ein fettes Oel und Blausäure, d. h. dieselben Producte, die man auch aus der Mutterlauge von der Krystallisation des rohen nitrocholsauren Salzes erhält. Mit Metalllösungen giebt das nitrocholsaure Kali keinen Niederschlag.

---

1) Trotz der Anwendung des metallischen Kupfers war bei dieser Analyse die Bildung von etwas salpetrigsaurem Dampf unvermeidlich, daher wahrscheinlich der Ueberschuss an Kohlenstoff. Der Stickstoff wurde nach der qualitativen Methode bestimmt.

2) Siehe auch Tilley, Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 308.

§ 1990. Cholacrol [1]), $C_{16}H_{10}(NO_4)_4O_{10}$ (?). Es ist das schwere Oel, das bei der Darstellung des nitrocholsauren Kalis ungelöst zurückbleibt.

Man schüttelt es mit Wasser, bis es neutral geworden ist. Es ist gelblich, von scharfem Geruch, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; gegen Säuren und Alkalien verhält es sich indifferent. Bis 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen; zuweilen verbrennt es mit geringer Explosion und hinterlässt eine kleine Menge einer Substanz, welche Fettgeruch besitzt.

Zusammensetzung des über Chlorcalcium getrockneten Cholacrols:

	Redtenbacher.	*Theorie.*
Kohlenstoff	25,9	25,9
Wasserstoff	2,8	2,7
Stickstoff	15,2	15,0
Sauerstoff	,,	56,4
		100,0.

Caïncasäure.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{26}O_{14}$ (?).

§ 1991. Diese Säure wurde in der Caïncawurzel (*Chiococca anguifuga* Martius), einer brasilianischen Pflanze aus der Familie der Rubiaceen, welche in Südamerika gegen den Biss giftiger Schlangen angewendet wird, gefunden. Sie findet sich auch in der Wurzel von *Chiococca racemosa*, eines auf den Antillen gegen Syphilis und Rheumatismus sehr gebräuchlichen Arzneimittels.

Die einfachste Darstellungsart besteht nach Pelletier und Caventou [2]) darin, die gestossene Caïncawurzel mit Alkohol auszu-

---

1) Redtenbacher, a. a. O.; Tilley, Phil. Magaz. (3) XXXIII. p. 81; Ann. der Chem und Pharm. LXVII. p. 105; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 308; Pharm. Centralbl. 1848 p. 645; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 566.

2) François, Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. (2) XLIV. p. 296; Berzelius' Jahresber. XI. p. 222; Liebig, Poggend. Annal. XXI. p. 38; Berzelius' Jahresber. XI. p. 224; Rochleder und Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. 1850 Juni p. 6; Journ. für prakt. Chem. LI. p. 415; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 338; Pharm. Centralbl. 1851 p. 69; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 387.

ziehen, von dem Auszug den Alkohol abzudestilliren, das Extract mit Wasser zu schütteln, das Gemenge zu filtriren und zu der filtrirten Flüssigkeit in kleinen Antheilen Kalkmilch zu setzen, bis alle Bitterkeit verschwunden ist. Es bildet sich dadurch unlöslicher basisch caïncasaurer Kalk, welcher noch warm mit weingeistiger Oxalsäurelösung zusammengebracht wird. Das Salz wird sehr bald zersetzt; man filtrirt die Flüssigkeit ab und lässt sie erkalten; ein Theil der Caïncasäure setzt sich in Gestalt feiner Nadelgruppen ab. Den Rest erhält man durch gelindes Abdampfen.

Rochleder und Hlasiwetz verfahren bei der Darstellung der Caïncasäure auf folgende Weise: Man zieht die Wurzelrinde durch Kochen mit Weingeist aus und vermischt die filtrirte Flüssigkeit mit weingeistiger Bleizuckerlösung; es entsteht ein gelber Niederschlag, dessen Farbe von einem Gehalt an kaffeegerbsaurem Bleioxyd herrührt; er enthält ausserdem caïncasaures Bleioxyd und Bleisalze unorganischer Säuren, namentlich Phosphorsäure. Die Flüssigkeit, die von diesem Niederschlage abfiltrirt wird, giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen schwach gelblichen Niederschlag, der zum grössten Theile aus caïncasaurem Bleioxyd besteht, mit kleinen Mengen von kaffeegerbsaurem Bleioxyd verunreinigt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit vom Bleisulfuret abfiltrirt und etwas eingedampft, hierauf einige Zeit lang sich selbst überlassen. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der unter dem Mikroskope als ein Haufwerk vierseitiger Prismen erscheint. Eine weitere Menge von Caïncasäure erhält man, wenn der erste gelbe Niederschlag, welchen neutrales essigsaures Bleioxyd in dem weingeistigen Auszuge der Wurzelrinde hervorbringt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Bleisulfuret abfiltrirte Flüssigkeit nach Austreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit einer Bleizuckerlösung gefällt, von dem Niederschlage die Flüssigkeit abfiltrirt und mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt wird. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdampfen im Wasserbade concentrirt und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit krystallisirt die Caïncasäure heraus. Man sammelt die aus den beiden Niederschlägen gewonnene Säure auf einem Filter, lässt die Mutterlauge abtropfen, wäscht die Masse mit wenig kaltem Wasser aus, presst sie hierauf zwischen Fliesspapier und löst sie in der kleinsten Menge siedenden

Wassers, dem eine kleine Menge Weingeist zugesetzt wurde. Die filtrirte Lösung setzt nach dem Erkalten die Caïncasäure ab, deren Menge sich beim Stehen noch etwas vermehrt. Durch 4 oder 5maliges Umkrystallisiren erhält man sie vollkommen rein.

Die Caïncasäure ist eine rein weisse, seidenglänzende, aus feinen verfilzten Nadeln bestehende, geruchlose Masse, die anfangs keinen Geschmack besitzt, später aber in der Kehle ein zusammenziehendes Gefühl hervorbringt, das sehr bald verschwindet. Sie röthet deutlich Lakmus. Wasser löst nur $^1/_{600}$ seines Gewichtes; eben so ist es mit Aether; Alkohol löst sie dagegen sehr leicht auf, und zwar besser in der Kälte als in der Wärme und scheidet sie beim Erkalten krystallinisch ab. Die krystallisirte Säure verliert bei 100° 9 Proc. Wasser (v. Liebig).

Die Analyse der bei 100° getrockneten Caïncasäure gab:

	Liebig.	*Rochleder und Hlasiwetz.*			$C_{32}H_{26}O_{14}$
Kohlenstoff	56,74	58,40	58,08	58,34	58,18
Wasserstoff	7,48	7,60	7,77	7,93	7,88
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	33,94
					100,00.

An der Luft bleibt die Caïncasäure unverändert.

In einem Glasrohre erhitzt, erweicht sich die Caïncasäure, verkohlt und giebt ein weisses Sublimat, das nicht bitter schmeckt (Oxyphensäure?).

Säuren sind von merkwürdiger Einwirkung. Salzsäure löst die Caïncasäure auf und verwandelt sie fast sofort in eine gallertartige Masse von Chinovasäure (Chiococcasäure, § 1992); zugleich entsteht nach Rochleder und Hlasiwetz eine Zuckerart, die Krümelzucker zu sein scheint.

Verdünnte Schwefelsäure und in der Wärme auch Essigsäure verhalten sich eben so wie Salzsäure.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Caïncasäure.

Salpetersäure wirkt anfangs wie die übrigen verdünnten Säuren, später giebt sie Veranlassung zur Entwickelung von Stickstoffoxyd und Bildung einer gelben, bitteren Substanz, aber keiner Oxalsäure (?).

Concentrirte Alkalien verwandeln die Caïncasäure ebenfalls in Chinovasäure.

Innerlich genommen, wirkt die Caïncasäure als kräftiges Diureticum.

Die caïncasauren Salze sind wenig bekannt. Sie besitzen einen bitteren Geschmack.

Das *neutrale Ammoniak-, Kali-, Baryt- und Kalksalz* sind in Wasser löslich, zerfliesslich und nicht krystallisirbar. Sie sind auch in Alkohol löslich. Kalkwasser erzeugt in der Lösung des neutralen Kalksalzes einen reichlichen Niederschlag des basischen Salzes, der sich in siedendem Wasser löst und aus der Lösung in weissen, stark alkalischen Flocken absetzt.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag, den man in kleiner Menge mit weingeistigen Lösungen von Caïncasäure und essigsaurem Bleioxyd erhält.

Dieser Niederschlag enthält:

	Rochleder u. Hlasiwetz.	$C_{22} H_{24} Pb_2 O_{14} + 2$ Aq.
Kohlenstoff	34,95	34,71
Wasserstoff	4,45	4,70
Bleioxyd	40,30	40,34.

Es giebt auch basische Bleisalze.

§ 1992. Chinovasäure, Chiococcasäure, Chinovabitter. Diese Säure wurde von Pelletier und Caventou [1]) in der falschen Chinarinde (*China nova* des Handels) gefunden. Schwarz fand sie auch in den ächten Chinarinden [2]). Nach Rochleder und Hlasiwetz [3]) entsteht sie bei der Einwirkung der Säuren und Alkalien auf Caïncasäure. Winckler giebt an [4]), dass die Chinovasäure im *Secale cornutum* vorkomme (?).

Zur Darstellung der Chinovasäure kocht man nach Schnedermann die falsche Chinarinde mit Kalkmilch und fällt den Auszug mit

1) Pelletier und Caventou, Journ. de Pharm. VII. p. 112; Winckler, Buchn. Repert. LI. p. 193; Buchner jun., Ann. der Chem. und Pharm. XVII. p. 161; Petersen, ibid. XVII. p. 164; Schnedermann, ibid. XLV. p. 277.

2) R. Schwarz (1851), Wien. Akad. Ber. VII. p. 247; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 330; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 76; Pharm. Centralbl. 1852 p. 193; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 411.

3) Rochleder und Hlasiwetz, a. a. O.; Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. 1851 VI. p. 265; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 129; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 411; Pharm. Centralbl. 1851 p. 849; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 416.

4) Winckler (1851), Pharm. Centralbl. 1851 p. 703; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 565.

Salzsäure; den Niederschlag reinigt man durch Auflösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser; diese Operation wird wiederholt, bis die Chinovasäure völlig farblos geworden ist.

Die getrocknete Chinovasäure erscheint in amorphen [1]), gummiähnlichen Fragmenten. Sie ist fast unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Aether und Alkohol. Sie besitzt einen anhaltend bitteren Geschmack. Aus ihren Lösungen setzt sie sich nicht krystallisirt ab [2]) (Schnedermann).

Sie gab bei der Analyse:

	Petersen.	*Schnedermann.*	*Hlasiwetz.*
			a.
Kohlenstoff	66,6—66,7	67,1—67,4	66,57
Wasserstoff	8,9—9,0	9,1— 9,0	8,88
Sauerstoff	,, ,,	,, ,,	,,

	Schwarz.		*Rochléder u. Hlasiwetz.*
	b.	b.	
Kohlenstoff	68;90	68,80	68,40—70,18
Wasserstoff	8,85	8,87	8,83— 8,95
Sauerstoff	,,	,,	,, ,,

Die Analysen von Rochleder und Hlasiwetz sind mit einer bei 120° getrockneten Chinovasäure angestellt worden, die durch Umwandelung der Caïncasäure dargestellt worden war; die übrigen Analysen beziehen sich auf direct aus der falschen Chinarinde dargestellte Chinovasäure, *a* bei 140°, *b* bei 160° getrocknete Säure.

Die Zahlen weichen zu sehr von einander ab, um daraus eine Formel deduciren zu können (Schnedermann adoptirt die Formel $C_{38} H_{30} O_{10}$, Rochleder und Hlasiwetz $C_{48} H_{35} O_{11}$).

Bei der trocknen Destillation giebt die Chinovasäure ein dickes Oel, das stark nach Weihrauch und Steinöl riecht, so wie eine kleine Menge glänzender Krystalle (vielleicht Oxyphensäure).

Beim Behandeln mit Salpetersäure entwickeln sich rothe Dämpfe; auf Zusatz von Wasser werden weisse, amorphe Flocken (welche 58,35 Kohlenstoff, 6,10 Wasserstoff enthalten) gefällt, ausserdem auch ein harzähnlicher Körper.

Es entsteht dabei keine Oxalsäure.

---

1) } Buchner jun. behauptet, die Caïncasäure krystallisirt erhalten zu
2) } haben.

Die Chinovasäure löst sich leicht in verdünntem Kali und Ammoniak.

Sie löst sich ferner beim Sieden mit Kalkmilch oder mit in Wasser fein zertheilter Magnesia. Diese Lösungen fällen die meisten Metalloxyde, die entstehenden Niederschläge haben aber keine constante Zusammensetzung.

Das *Kalisalz* ist eine amorphe Masse.

Das *Kalksalz* erscheint nach dem Trocknen in Flocken, deren wässrige und concentrirte Lösung in der Wärme dick wie Stärkekleister und beim Erkalten von Neuem klar wird.

Das *Magnesiasalz* ist eine amorphe, wie Fett aussehende Masse.

Das *Kupfersalz* ist ein hellblauer Niederschlag, der sich mit essigsaurem Kupferoxyd und einer weingeistigen Lösung von Chinovasäure erzeugt.

Bei 100° getrocknet, enthält dieser Niederschlag:

		Schnedermann.	
Kohlenstoff	61,3	61,4	,,
Wasserstoff	8,0	8,0	,,
Kupferoxyd	10,8	11,0	10,8.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag, den man mit weingeistigen Lösungen von Chinovasäure und essigsaurem Bleioxyd erhält.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der beim Trocknen sich schwärzt.

Carminsäure.

Syn.: Carmin.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{14} O_{16}$ oder $C_{14} H_7 O_8$ (?).

§ 1993. Mit der chemischen Untersuchung der Cochenille (*Coccus Cacti*) haben sich zuerst John [1]), dann 1818 Pelletier und Caventou [2]), 1832 Pelletier allein, in neuerer Zeit Preisser und Arppe beschäftigt. Von den durch diese Chemiker gewonnenen Resultaten

1) John, Chem. Schriften, IV. p. 210; V. p. 15.

2) Pelletier und Caventou (1818), Ann. de Chim. et de Phys. VIII. p. 250; Lassaigne, Journ. de Pharm. V. p. 435; Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI. p. 194; Ann. der Chem. und Pharm. VI. p. 27; Arppe, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 101.

ist hier nur hervorzuheben, dass Pelletier und Caventou den darin enthaltenen und mit Carmin bezeichneten Farbstoff am genauesten charakterisirten, obwohl sie ihn weder rein erhielten, noch seine Zusammensetzung richtig feststellten. Warren de la Rue hat im Jahre 1847 den Farbstoff der Cochenille einer genaueren Untersuchung unterworfen [1]).

Wagner [2]) erhielt beim Behandeln der Moringerbsäure aus *Morus tinctoria* mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Säure, die Rufimorinsäure (§ 2074), welche mit der Carminsäure identisch zu sein scheint. Neue Untersuchungen müssen dieses in wissenschaftlicher und technischer Beziehung überaus wichtige Factum feststellen.

Es ist nicht leicht, die Carminsäure vollkommen rein zu erhalten, besonders ist es nicht leicht, alle Phosphorsäure und eine stickstoffhaltige organische Substanz abzuscheiden. Man erhält sie auf folgende Weise: 1 Th. Cochenille wird mit 40 Th. Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht, die durchgeseihete Abkochung nach dem Absetzen decantirt, darauf mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd, die mit Essigsäure (auf 6 Th. Salz 1 Th. Säure) angesäuert ist, gefällt, und der Niederschlag auf Leinwand ausgewaschen, so lange sich noch eine wahrnehmbare Reaction mit Quecksilberchlorid, von der stickstoffhaltigen Substanz herrührend, zeigt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; beim Umrühren entfärbt sich die Flüssigkeit anfangs leicht, indem das Bleisulfuret den Farbstoff fällt; durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wird endlich alles Bleisalz zersetzt und eine tiefrothe Flüssigkeit erhalten. Nach der Austreibung des Schwefelwasserstoffes fällt man dieselbe nochmals mit der angesäuerten Bleizuckerlösung und zersetzt den Niederschlag nach dem Auswaschen abermals mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene dunkelrothe Lösung wird nun zuerst im Wasserbade bei höchstens 38° abgedampft, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwe-

---

1) Warren de la Rue, Ann. der Chem. und Pharm. LXIV. p. 1; Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 511; Pharm. Centralbl. 1848 p. 81; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 788.

2) Rud. Wagner (1851), Journ. für prakt. Chem. LII. p. 462; Ann. der Chemie und Pharm. LXXX. p. 315; Pharm. Centralbl. 1851 p. 385, 406; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 420.

felsäure ausgetrocknet, um die rohe Carminsäure zu erhalten. Diese enthält noch Phosphorsäure und eine stickstoffhaltige Substanz. Um sie davon zu befreien, werden $^7/_8$ der rohen Säure in siedendem absoluten Alkohol, das letzte Achtel der Säure in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; mit diesem carminsauren Bleioxyd digerirt man die alkoholische Lösung der rohen Carminsäure, um die Phosphorsäure als Bleisalz auszuscheiden. Die weingeistige Flüssigkeit wird hierauf mit Aether versetzt, wobei sich ein rother Niederschlag bildet, der die Stickstoffverbindung, aber auch noch Farbstoff enthält. Um den letztern abzuscheiden, löst man den rothen Farbstoff nochmals in Alkohol und fällt wieder mit Aether, wobei die stickstoffhaltige Substanz als brauner, in Aether unlöslicher Niederschlag sich abscheidet, während Carminsäure in Lösung bleibt. Die Lösungen der reinen Carminsäure in ätherhaltigem Weingeist werden in einer Retorte abdestillirt und zuletzt im Vacuum zur Trockne abgedampft.

Die reine Carminsäure ist eine purpurbraune, zerreibliche, unter dem Mikroskope durchscheinende Masse, die nach dem Zerreiben schöner roth wird, sich in allen Verhältnissen in Wasser oder Alkohol, so wie in einem Gemenge von Alkohol und Aether, aber wenig in reinem Aether löst. (Die Rufimorinsäure, § 2074 ist nach R. Wagner kaum löslich in Wasser; die geringste Menge Ammoniak macht sie aber darin leicht löslich, und so könnte wohl die Gegenwart einer geringen Menge Ammoniak in der aus Cochenille dargestellten Carminsäure diesen Unterschied bedingen.) Die wässrige Lösung verändert sich an der Luft nicht.

Die trockne Säure zersetzt sich erst über 136° unter Bildung eines sauren Destillates (nach Wagner Oxyphensäure); in der Rothglühhitze zersetzt, bilden sich rothe Dämpfe in geringer Menge, ohne jede Spur öliger Substanz. In Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich unverändert.

Die bei 121° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

	Warren de la Rue.		*Theorie.*
Kohlenstoff	54,17	54,10	54,19
Wasserstoff	4,58	4,66	4,52
Sauerstoff	,,	,,	41,29
			100,00.

R. Wagner erhielt bei der Analyse der bei 100° getrockneten Rufimorinsäure:

	R. Wagner.		
Kohlenstoff	54,83	54,34	54,23
Wasserstoff	4,31	4,38	4,70
Sauerstoff	,,	,,	,,

Die wässrige Lösung der Carminsäure reagirt schwach sauer; sie absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff nicht.

Alkalien ändern ihre Farbe in purpurroth; in der alkoholischen Lösung erzeugen sie purpurrothe Niederschläge. Alkalische Erden werden ebenfalls purpurfarben gefällt. Alaun giebt erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen prächtig carminrothen Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd geben purpurrothe Niederschläge; der mit letzterem Salze entstandene zersetzt sich sehr leicht unter Reduction von Silber. Setzt man zu der Lösung salpetersaures Bleioxyd, Quecksilberoxydul oder Silberoxyd, so erhält man röthliche Niederschläge. Chlorzinn (Chlorür oder Chlorid) giebt eine tiefcarminrothe Färbung, aber keinen Niederschlag.

Chlor, Brom und Jod greifen die Carminsäure heftig an. Das Brom bildet eine gelbe, in Alkohol lösliche Substanz.

Salpetersäure, selbst verdünnte, zersetzt die Carminsäure in der Wärme. Mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht erhält man Oxalsäure und Nitrococcussäure (§ 1994).

Die carminsauren Salze lassen sich nur schwierig von constanter Zusammensetzung erhalten, vielleicht weil das Fällungsmittel selbst sich zum Theil mit dem Niederschlage verbindet.

Das *Kupfersalz*, $C_{28} H_{13} Cu O_{16} + Aq.$ (?), durch Fällen von essigsaurem Kupferoxyd mit einer mit Essigsäure versetzten wässrigen Lösung von Carminsäure erhalten, wobei darauf gesehen werden muss, dass die Carminsäure in der Flüssigkeit in grossem Ueberschuss bleibt, erscheint nach dem Trocknen als eine harte, bronzefarbene Masse.

Bei 100° getrocknet, gab es bei der Analyse:

	Warren de la Rue.		Theorie.
Kohlenstoff	47,62	,,	48,05
Wasserstoff	4,12	,,	4,01
Kupferoxyd	11,78	11,27	11,33.

Wie schon angeführt, bildet die Carminsäure den Farbstoff der

Cochenille. Der Carmin [1]) des Handels besteht aus Carminsäure, aus einer stickstoffhaltigen, in der Cochenille enthaltenen Substanz und den Bestandtheilen des zur Fällung angewendeten Salzes. Es kommen verschiedene Carminsorten vor; die geringeren Sorten sind oft mit Carminlack, einer Verbindung von Carminsäure mit Thonerde oder mit Zinnober verfälscht. Diese Verfälschungen sind aber leicht dadurch zu entdecken, dass reiner Carmin in Ammoniak sich vollständig auflösen muss, während der Carminlack und der Zinnober ungelöst zurückbleiben.

Man wendet die Cochenille in der Woll- und Seidenfärberei zur Erzeugung von Scharlach und Carmoisin an; sie ist ohne Zweifel unter allen rothen Farbmaterialien das edelste, besonders in der Wollenfärberei, obgleich in neuerer Zeit auch das Lac-Dye von Wichtigkeit geworden ist. Man beizt die Wolle mit Weinstein und Zinnchlorid und färbt sie mit einer Abkochung von Cochenille aus. Alaun darf durchaus nicht gebraucht werden, weil er die Farbe mehr ins Carmoisinrothe zieht. Um Carmoisin mit Cochenille zu färben, setzt man entweder dem Cochenillebade etwas Alaun zu, oder kocht die zuerst scharlachgefärbte Wolle in Alaunlösung.

Nitroderivate der Carminsäure.

§ 1994. Nitrococcussäure [2]), $C_{16}H_5(NO_4)_3O_6 + 2Aq. = C_{16}H_5N_3O_{18} + 2Aq.$ Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht greift in der Wärme die Salpetersäure an; es entwickeln sich reichlich salpetrigsaure Dämpfe und nach beendigter Reaction erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, aus Oxalsäure und Nitrococcussäure bestehend.

Man löst den Brei in siedendem Wasser und fällt mit salpetersaurem Bleioxyd; der mit Schwefelwasserstoff behandelte Niederschlag giebt reichlich Krystalle von Oxalsäure. Die vom oxalsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine neue Menge oxalsaures Salz; die Mutterlauge endlich liefert schöne Krystalle von

---

1) Vergl. Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Bd. VIII. p. 96; Karmarsch und Heeren, Techn. Wörterbuch, 1855 Bd. II. p. 341.

2) Warren de la Rue, a. a. O.

Nitrococcussäure, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt.

Die Nitrococcussäure krystallisirt in gelben, rhombischen Tafeln, die sich in kaltem Wasser, in grösserer Menge in heissem lösen; sie sind auch in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Die Lösung färbt die Haut gelb; sie löst Zink und Eisen auf, und wird durch Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer noch nicht näher untersuchten Säure zersetzt.

Die bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

	Warren de la Rue.				*Theorie.*
Kohlenstoff	33,67	33,60	33,95	34,11	33,45
Wasserstoff	1,98	1,98	1,82	1,87	1,74
Stickstoff	15,03	14,92	,,	,,	14,63
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	50,18.

Die krystallisirte Säure enthält 2 At. Wasser.

Die nitrococcussauren Salze sind alle in Wasser, mehrere auch in Alkohol löslich; sie krystallisiren meistens leicht; beim Erhitzen detoniren dieselben heftig.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{16} H_3 (N H_4)_2 (N O_4)_3 O_6 + Aq.$ wird in büschelförmigen Nadeln erhalten, wenn eine ätherische Lösung der Nitrococcussäure mit trocknem Ammoniakgas gesättigt wird. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen wahrscheinlich unter gleichzeitiger Zersetzung.

Das im Vacuum getrocknete Salz enthält:

	Warren de la Rue.	*Theorie.*
Kohlenstoff	29,05	29,09
Wasserstoff	3,97	3,64
Ammoniumoxyd	15,91	15,76.

Das *Kalisalz*, $C_{16} H_3 K_2 (N O_4)_3 O_6$ wird durch Sättigen der Nitrococcussäure mit kohlensaurem Kali erhalten; es schiesst beim Verdampfen in kleinen, gelben Krystallen an und scheidet sich als ein blassgelber Niederschlag ab, wenn eine ätherische Lösung der Säure mit weingeistiger Kalilösung versetzt wird. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

	Warren de la Rue.		*Theorie.*
Kali	25,74	25,92	25,89.

Das *Barytsalz*, $C_{16} H_3 Ba_2 (N O_4)_3 O_6 + 2 Aq.$ wird erhalten, indem man die Säure mit Barytwasser sättigt, den überschüssigen

Baryt durch Kohlensäure entfernt, worauf nach dem Abdampfen sich das Salz beim Erkalten in kleinen, gelben Krystallen abscheidet, die in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Das bei 100° getrocknete Salz scheint 2 At. Wasser zu enthalten.

Die Analyse ergab:

	Warren de la Rue.	*Theorie.*
Kohlenstoff	21,96	21,80
Wasserstoff	1,39	1,14
Baryt	35,06	34,81.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in apfelgrünen Nadeln, die man beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in wässriger Nitrococcussäure erhält.

Das *Silbersalz* enthält bei 100° $C_{16}H_3Ag_2(NO_4)_3O_6$. Wenn man versucht, das Silbersalz dadurch darzustellen, dass man Silberoxyd mit einer wässrigen Lösung von Nitrococcussäure kocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ein brauner Niederschlag; aus der filtrirten Lösung krystallisirt ein Silbersalz heraus, das nicht mehr Nitrococcussäure enthält.

Wird dagegen kohlensaures Silberoxyd ohne Anwendung von Wärme in wässriger Nitrococcussäure gelöst, die Lösung sodann im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, so bilden sich gelbe, voluminöse Nadeln von nitrococcussaurem Silberoxyd, die bei 100° orangegelb werden, sich in Wasser und Alkohol lösen und über 200° erhitzt, mit grosser Heftigkeit explodiren.

Das Salz enthält:

	Warren de la Rue.		*Theorie.*
Kohlenstoff	18,99	,,	19,16
Wasserstoff	0,75	,,	0,60
Silberoxyd	46,03	45,97	46,31.

Chelidonsäure.

Zusammensetzung: $C_{14}H_4O_{12} + 2$ Aq.

§ 1995. Die Chelidonsäure [1]) findet sich in dem Safte des Schöllkrautes (*Chelidonium majus*) neben Aepfelsäure; der Saft

1) Probst (1839), Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. p. 113; Lerch, ibid. LVII. p. 273; Journ. für prakt. Chem. XXXVIII. p. 180; Pharm. Centralbl. 1846 p. 449, 465; Hufstein, Arch. der Pharm. (2) LXV. p. 23; Pharm. Centralbl. 1851 p. 400; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 431.

von jungem Schöllkraut enthält nur Spuren von Chelidonsäure, dagegen vorherrschend Aepfelsäure, so dass diese Säure daraus in grösserer Menge dargestellt werden kann. Während der Blüthezeit ist das Schöllkraut am reichsten an Chelidonsäure, welche sich darin an Kalk und an organische Basen (Chelidonin und Chelerythrin) gebunden findet.

Nach Lerch stellt man die Chelidonsäure auf folgende Weise dar: Man coagulirt den Saft des Schöllkrautes durch Aufkochen, filtrirt dann und säuert mit etwas Salpetersäure an; darauf versetzt man mit salpetersaurem Bleioxyd, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Der krystallinische Niederschlag ist chelidonsaures Bleioxyd; der Zusatz der Salpetersäure soll das äpfelsaure Bleioxyd aufgelöst erhalten. Ist der Zusatz der Salpetersäure aber zu gross, so entsteht keine Fällung. Die Menge der Salpetersäure, die man zum Ansäuren braucht, ist für jede einzelne Partie des Krautes eben so verschieden als die Menge der darin vorkommenden Säure. Es ist daher rathsam, wenig Salpetersäure anzuwenden, weil durch eine spätere Operation bei der Darstellung des Kalksalzes die beigemengte Aepfelsäure überdies leicht abgeschieden wird. Mit dem Zusatz des salpetersauren Bleioxydes muss man auch behutsam sein, weil durch einen Ueberschuss desselben das gefällte chelidonsaure Bleioxyd wieder gelöst wird. Das so erhaltene Salz enthält eine Verbindung von Chelidonsäure mit Bleioxyd und Kalk; die durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist daher immer kalkhaltig. Auch enthält der Niederschlag noch viel Farbstoff. Wäscht man vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff den Bleiniederschlag längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so wird er fast frei von Kalk und Farbstoff, aber man erleidet Verlust an Säure. Behandelt man die abgeschiedene Säure aber noch mit Thierkohle, so bleibt wieder viel Säure in der Kohle zurück. Der rohe Niederschlag wird daher mit ziemlich viel Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, was jedoch nur langsam geschieht, die Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt, etwas Thierkohle zugesetzt und bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampft, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich der grösste Theil des Kalksalzes in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln ab.

Aus dem Kalksalze selbst lässt sich die Säure nur schwierig abscheiden; durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren des Kalk-

salzes aus verdünnter Salpetersäure erhält man dennoch eine Säure, die beim Verbrennen kaum eine Spur von festem Rückstand hinterlässt. Hat man aber einmal ein reines Kalksalz, so ist es leicht, die Säure auf Ammoniak oder Bleioxyd zu übertragen, aus welchem die Säure abgeschieden werden kann. Aus dem Bleisalze kann aber leicht, wenn die Fällung mit concentrirten Lösungen geschah, chelidonsaures Bleioxyd und Kalk gefällt werden. Am besten ist es daher, die Säure aus dem Ammoniaksalze abzuscheiden. Bei Zusatz von zwei Theilen mässig verdünnter, auf einen Theil kalt gesättigter Lösung des Ammoniaksalzes, scheidet sich die Säure vollständig aus und die Flüssigkeit gesteht zu einem Brei von Krystallnadeln, die man abfiltrirt und mit kaltem Wasser wäscht, so lange als noch das Waschwasser auf Chlor reagirt, und endlich umkrystallisirt.

Hutstein [1]) stellt die Chelidonsäure auf folgende Weise dar: Frisches, völlig aufgeblühtes Schöllkraut wird ausgepresst, der Saft zur Trennung des Chlorophylls gekocht und colirt, auf je 1 Kilogr. Saft 4 Gramm Salpeter von 1,3 spec. Gewicht hinzugesetzt, um bei der folgenden Fällung das äpfelsaure Bleioxyd in Lösung zu halten, salpetersaures Bleioxyd zugesetzt, so lange noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht.

Der in Wasser vertheilte Niederschlag wird vermittelst einer Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium zersetzt und das Filtrat zur Zerstörung von dithionigsaurem Kalk in der Siedehitze abgedampft. Nach wiederholtem Filtriren wird der chelidonsaure Kalk in kleinen, weissen Nadeln erhalten. Aus diesem wird durch Vertheilen in Wasser und Zusatz von kohlensaurem Ammoniak das Ammoniaksalz gebildet, und aus der Flüssigkeit durch Salzsäure die Chelidonsäure abgeschieden.

§ 1996. Die Chelidonsäure krystallisirt beim langsamen Verdampfen in farblosen, langen Nadeln; beim schnellen Abkühlen der siedenden Lösung in feinen, kleinen, verfilzten Nadeln, so dass die ganze Flüssigkeit erstarrt.

Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure [2]):

---

1) Hutstein (1851), Arch. d. Pharm. (2) LXV. p. 23; Pharm. Centralbl. 1851 p. 400; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 431.

2) Es ist bemerkenswerth, dass die Chelidonsäure O_2 weniger als die Meconsäure (§ 706) enthält.

	Lerch.				$C_{14} H_4 O_{12}$.
Kohlenstoff	45,37	45,13	45,70	45,40	45,40
Wasserstoff	2,26	2,28	2,54	2,36	2,36
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	52,24
					100,00.

Die krystallisirte Säure entwickelt beim Trocknen bei 100° 8,82 bis 9,03 Proc. Wasser, d. h. 2 At. für die Formel $C_{14} H_4 O_{12}$.

Eine in langen Nadeln beim freiwilligen Verdunsten erhaltene Säure gab Lerch 12,62 Proc. = 3 At. Wasser.

Die Chelidonsäure löst sich in kaltem Wasser, bei weitem aber in grösserer Menge in siedendem. Alkohol löst sie gleichfalls auf. In Säuren ist sie nicht viel löslicher als im Wasser.

Die krystallisirte Säure verwittert bei gewöhnlicher Temperatur, eben so über Schwefelsäure und bei 100°; sie verliert dabei vollständig ihr Krystallwasser, ohne sich weiter zu verändern.

Bei 150° entwickelt sich eine neue Menge Wasser. Bis auf 220—225° erhitzt, verändert sie sich, wird pflasterähnlich, schwärzt sich und entwickelt Kohlensäure. Kocht man den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt von dem ausgeschiedenen schwarzen Rückstand, so krystallisirt aus der Flüssigkeit eine neue Säure in harten, etwas gelblichen Krusten heraus.

Wird die Chelidonsäure bei Luftzutritt erhitzt, so verbrennt sie mit einer schwachen Verpuffung.

Wird sie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird sie unverändert gelöst; beim Erwärmen färbt sich jedoch die Lösung gelblich; es entwickeln sich Gasblasen und beim Kochen wird sie anfangs schön purpurroth, später jedoch missfarbig und entwickelt schweflige Säure. Salpetersäure wirkt fast gar nicht auf Chelidonsäure; mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt sie unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure zu einer anderen Säure. Oxalsäure scheint hierbei nicht zu entstehen.

Die Chelidonsäure löst Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff auf und verbindet sich mit allen Basen zu den chelidonsauren Salzen.

Metallderivate der Chelidonsäure. Chelidonsaure Salze.

§ 1997. Die Chelidonsäure ist dreibasisch. Sie kann drei Arten von Salzen bilden, deren allgemeine Formel auf folgende Weise ausgedrückt wird:

Salze mit 1 At. Base $C_{14}H_8M\ O_{12} = C_{14}HO_9, \left.\begin{matrix} MO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\},$

Salze mit 2 At. Base $C_{14}H_2M_2O_{12} = C_{14}HO_9, \left.\begin{matrix} 2\,MO \\ HO \end{matrix}\right\},$

Salze mit 3 At. Base $C_{14}H\ M_3O_{12} = C_{14}HO_9, 3\,MO.$

Die Salze mit 2 *At. Base* bilden sich stets beim Neutralisiren einer verdünnten Lösung von Chelidonsäure mit Metalloxyden oder deren kohlensauren Salzen. Geschah die Neutralisation nur mit Metalloxyd, so bildet sich leicht ein Salz mit 3 At. Base und die Lösung wird gelb. Dieser Umstand tritt bei den Alkalien und alkalischen Erden ein, und bezüglich der ersteren hat Lerch sogar nachgewiesen, dass die Umwandelung des Salzes mit 2 At. Base in das dreibasische Salz schon bei Anwendung der kohlensauren Salze erfolgt, sobald die Lösung bis zum Sieden erhitzt wird.

Die meisten zweibasischen chelidonsauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisiren leicht. Gewöhnlich enthalten sie Krystallwasser, das erst oft über 150° ausgetrieben wird.

Beim Behandeln mit Säuren werden sie einbasisch und sauer; beim Behandeln mit Ammoniak oder einem nicht flüchtigen Alkali verwandeln sie sich dagegen in dreibasische Salze, die gelb sind. Im Fall das entsprechende Oxyd farblos ist, sind es auch die Salze; sie sind ohne Wirkung auf Lakmus.

Die gelben Salze mit 3 *At. Base* können auch durch doppelte Zersetzung mit Hülfe eines mit Ammoniak versetzten zweibasischen Alkalisalzes, z. B. mit einem Kalksalze und anderen Salze, deren Oxyde ein unlösliches dreibasisches chelidonsaures Salz bilden, dargestellt werden. In diesem Falle müssen die Lösungen der angewendeten Salze verdünnt werden, damit nicht Salze mit zwei verschiedenen Basen entstehen.

Diejenigen dreibasischen chelidonsauren Salze, deren Base nicht gefärbt ist, sind schön citronengelb. Die mit alkalischer Base sind

leicht löslich in Wasser und krystallisirbar; die übrigen Salze sind wenig löslich oder unlöslich.

Die löslichen Salze färben eine grosse Menge Wasser; ein Tropfen der mit einem Kalksalz gesättigten Lösung kann eine bedeutende Quantität Wasser färben.

Die Säuren zersetzen und entfärben sie, wobei sie sich in zweibasische Salze verwandeln; diese Umwandelung geht zuweilen sogar schon durch Wasser vor sich, so z. B. das chelidonsaure Bleioxyd, das sodann in ein überbasisches Salz übergeht. Die Salze der Alkalien ziehen nach und nach Kohlensäure an und geben kohlensaures und zweibasisch chelidonsaures Salz.

Die Salze mit 1 *At. Base* bilden sich, wie schon erwähnt, wenn man zu der concentrirten Lösung eines zweibasischen Salzes eine verdünnte Mineralsäure setzt. Setzt man zu der Lösung eines zweibasischen Salzes etwa $^1/_3$ seines Gewichtes Chelidonsäure, erhitzt bis zum Sieden und lässt dann erkalten, so krystallisirt gleichfalls ein einbasisches Salz heraus und die überschüssig zugesetzte Säure bleibt in der Lösung.

Setzt man einen grossen Ueberschuss der Mineralsäure zu einem zweibasischen Salze, oder löst man dasselbe in der Siedehitze auf, so krystallisirt eine Verbindung der Chelidonsäure mit dem einbasischen Salze heraus.

Lerch konnte das einbasische Salz weder mit Silber, noch mit Blei darstellen; salpetersaures Silberoxyd oder Bleioxyd fällt aus der Chelidonsäure ein zweibasisches Salz.

Die einbasischen Salze zersetzen sich sehr leicht; durch wiederholtes Umkrystallisiren verwandeln sie sich in zweibasische Salze. Sie reagiren sauer.

Chelidonsaures Ammoniak. α) *Zweibasisches Salz*, $C_{14}H_2(NH_4)_2O_{12} + 4$ Aq. Man erhält es durch Zersetzen des zweibasischen Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak bei Siedetemperatur. Man kann ohne Nachtheil einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak anwenden. Das zweibasische Ammoniaksalz setzt sich aus der concentrirten Lösung in seidenglänzenden, weissen prismatischen Nadeln ab. Es enthält 14,23 Proc. Wasser, die bei 100° entweichen.

Bei höherer Temperatur entwickelt das Salz Ammoniak.

Ueber 160° erhitzt, schmilzt es, wird braun und entwickelt

kohlensaures Ammoniak, während der Rückstand eine eigenthümliche Säure enthält.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es sauer.

β) *Dreibasisches Salz.* Es ist nicht dargestellt worden.

Chelidonsaures Kali. α) *Zweibasisches Salz.* Man erhält es durch Zersetzen des zweibasischen Kalksalzes mit kohlensaurem Kali.

β) *Dreibasisches Salz.* Setzt man zu der concentrirten Lösung des zweibasisch chelidonsauren Kalis Aetzkali, so wird die Flüssigkeit gelb und erstarrt zu gelben Krystallen des dreibasischen Salzes. Dieses Salz reagirt im reinen Zustande nicht alkalisch, es nimmt aber aus der Luft Kohlensäure auf und verwandelt sich in farbloses, zweibasisches Salz.

Mit überschüssigem Kali gekocht, giebt es Oxalsäure.

Chelidonsaures Natron. α) *Einbasisches Salz*, $C_{14} H_3 Na O_{12} + 4$ Aq. Es erscheint in feinen Nadeln, wenn man das zweibasische chelidonsaure Salz mit Chelidonsäure behandelt.

Behandelt man das zweibasische Salz mit siedender Salzsäure, so erhält man feine Nadeln oder Blättchen eines Salzes, welches $C_{14} H_2 Na_2 O_{12}$, $C_{14} H_4 O_{12} + 6$ Aq. zu enthalten scheint.

β) *Zweibasisches Salz*, $C_{14} H_2 Na_2 O_{12} + 8$ Aq. Man stellt dieses Salz leicht durch Zersetzen des zweibasischen Kalksalzes mit kohlensaurem Natron dar; man muss dabei grossen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vermeiden und verdünnte Flüssigkeiten anwenden, ausserdem würde sich ein dreibasisches Natronsalz, oder ein dreibasisches Salz mit zwei verschiedenen Metallen bilden. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verräth sogleich diese Bildung.

Das zweibasische chelidonsaure Natron ist leicht löslich in warmem und kaltem Wasser und lässt sich nur schwierig in regelmässiger Gestalt erhalten. Vorsichtig an der Luft verdampft, giebt die Lösung nur Krystalle durch Efflorescirren an den Wänden der Schale. Die Krystalle sind prismatische Nadeln, die an der Luft langsam verwittern. Sie enthalten 21,16 Proc. Krystallwasser, wovon 15,5 Proc. bei 100° entweichen, der Rest geht zwischen 150 und 160° fort.

Chelidonsaurer Baryt. α) *Uebersaures Salz*, $C_{14} H_3 Ba O_{12}$, $C_{14} H_4 O_{12} + 4$ Aq. Man erhält ihn durch Auflösen des dreibasischen Salzes in siedender Salzsäure.

β) *Zweibasisches Salz*, $C_{14} H_2 Ba_2 O_{12} + 2$ Aq. (bei 100°). Man erhält es durch Zersetzen des entsprechenden Kalksalzes mit einem Barytsalze, oder durch Neutralisiren der Chelidonsäure mit Aetzbaryt oder kohlensaurem Baryt. Es ist krystallinisch und farblos und in Wasser sehr wenig löslich.

γ) Das *dreibasische Salz*, $C_{14} H Ba_3 O_{12} + 6$ Aq. Man erhält es durch Zersetzen der Lösung des zweibasischen Kalksalzes mit Ammoniak in der Wärme und Fällen der Flüssigkeit mit Chlorbaryum. Es ist ein citronengelbes, in Wasser wenig, in Alkohol unlösliches Pulver.

Chelidonsaurer Strontian. Löst man kohlensauren Strontian in der Wärme in Chelidonsäure, so krystallisirt er beim Erkalten in feinen Nadeln.

Chelidonsaurer Kalk. α) *Uebersaures Salz*, $C_{14} H_3 Ca O_{12}$, $C_{14} H_4 O_{12} + 4$ Aq. Nadeln, die sich beim Behandeln des zweibasischen Salzes mit Salzsäure bilden.

β) *Zweibasisches Salz*, $C_{14} H_2 Ca_2 O_{12} + 6$ Aq. (bei 100°). Dieses Salz findet sich schon fertig gebildet im Schöllkraut. Bei der Beschreibung der Darstellung der Chelidonsäure wurde schon gesagt, auf welche Weise es erhalten werde.

Es krystallisirt in seidenglänzenden prismatischen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich aber in siedendem. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol. Seine Lösung reagirt nicht auf Lakmus. Es verwittert weder an der Luft, noch bei 100°, und verliert sein Krystallwasser erst bei 150°.

γ) *Dreibasisches Salz*, $C_{14} H Ca_3 O_{12} + 6$ Aq. (bei 100°). Man stellt es dar durch Kochen des vorhergehenden Salzes mit Ammoniak, oder durch Zersetzen des mit Ammoniak versetzten chelidonsauren Natrons mit Chlorcalcium. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich sehr wenig in Wasser, nicht in Alkohol löst.

Chelidonsaure Magnesia. Neutralisirt man in der Wärme eine Lösung von Chelidonsäure mit kohlensaurer Magnesia, so erhält man beim Erkalten Nadeln, die in trockner Luft verwittern.

Chelidonsaures Zinkoxyd. Man erhält es im krystallisirten Zustande, wenn man Chelidonsäure mit Zinkoxyd sättigt; das Salz reagirt sauer.

Chelidonsaures Kupferoxyd. Ein Gemenge von schwe-

felsaurem Kupferoxyd und chelidonsaurem Kali giebt beim Abdampfen in Wasser wenig lösliche grüne Prismen.

Chelidonsaures Eisen. Chelidonsäure löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf; das so entstandene Eisenoxydulsalz oxydirt sich beim Abdampfen höher und giebt schmutzig gelbe Flocken.

Zweibasisch chelidonsaures Natron giebt mit Eisenchlorid einen schmutziggelbrothen Niederschlag, der fast unlöslich ist in Wasser, sich aber in Säuren und in überschüssigem Eisenchlorid auflöst. Dieser Niederschlag hinterlässt beim Glühen 32,69 Proc. Eisenoxyd. Fällt man ein chelidonsaures Alkali mit einem grossen Ueberschuss von Eisenchlorid, so bleibt der grösste Theil des chelidonsauren Eisenoxydes gelöst; die Flüssigkeit wird in der Ruhe immer dunkler und nimmt endlich eine schwarzbraune Farbe an. Diese Färbung verschwindet mit der Zeit ganz und die Flüssigkeit wird wieder farblos. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction das Oxydsalz eine Reduction erleidet.

Chelidonsaures Bleioxyd. α) *Zweibasisches Salz*, $C_{14} H_2 Pb_2 O_{12} + 2$ Aq. Man erhält es vermittelst chelidonsaurem Kalk und salpetersaurem Bleioxyd.

Mengt man beide Flüssigkeiten im verdünnten Zustande, so bilden sich glänzende Blättchen oder feine Nadeln, die sich schnell absetzen.

Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, sehr wenig löslich auch in sehr verdünnter Salpetersäure; es löst sich aber leicht in anderen Bleisalzen, so wie in concentrirter Salpetersäure. Es verliert sein Krystallwasser erst über 100°.

β) *Dreibasisches Salz*, $C_{14} H Pb_3 O_{12}$. Beim Behandeln mit Ammoniak giebt das zweibasische Salz das dreibasische. Man erhält letzteres auch beim Mischen des zweibasischen Kalksalzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Es ist ein gelber oder gelblich weisser und amorpher Niederschlag, der sich nicht in Wasser und Alkohol, leicht aber in anderen Bleisalzen auflöst. In der Siedehitze dargestellt, ist es wasserfrei.

γ) *Basisches Salz*, $C_{14} H Pb_3 O_{12}$, 3 Pb O. Es bildet sich, wenn man mit Ammoniak versetzten zweibasisch chelidonsauren Kalk mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt.

Chelidonsaures Silberoxyd [1]). α) *Zweibasisches Salz*, $C_{14} H_2 Ag_2 O_{12}$. Chelidonsäure löst Silberoxyd leicht auf unter Bildung eines zweibasischen Salzes. Man erhält letzteres bequemer, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einem chelidonsauren Alkali zersetzt. Es krystallisirt in langen, seidenglänzenden und farblosen Nadeln, die essigsaurem Silberoxyd sehr ähnlich sind. Es ist löslich in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure; letztere zersetzt es in der Siedehitze. In Alkohol ist es nicht löslich Es schwärzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur und verändert sich bei 100° nicht; erst bei 140 oder 150° zersetzt es sich unter gelinder Explosion.

Zusammensetzung des zweibasischen Silbersalzes:

	Lerch.			$C_{14} H_2 Ag_2 O_{12}$.
Kohlenstoff	20,34	20,45	20,69	21,1
Wasserstoff	0,81	0,75	0,78	0,5
Silberoxyd	56,87	57,12	57,00	58,2
Sauerstoff	,,	,,	,,	20,2
				100,0.

β) *Das dreibasische Salz*, $C_{14} H Ag_3 O_{12}$. Man erhält es durch Fällen des mit Ammoniak versetzten zweibasischen oder dreibasischen Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Es ist ein gelber Niederschlag, der sich sehr schnell verändert.

Das Salz gab bei der Analyse:

	Lerch.		$C_{14} H Ag_3 O_{12}$.
Silberoxyd	68,08	68,95	68,9.

γ) Chelidonsaurer Silberoxyd-Kalk, $C_{14} H Ca Ag_2 O_{12} + 2$ Aq. Er bildet sich als hellgelber Niederschlag, wenn man concentrirte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer gleichfalls concentrirten, mit Ammoniak versetzten Lösung von zweibasisch chelidonsaurem Kalk versetzt.

Er gab bei der Analyse:

	Lerch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	19,47	19,3
Wasserstoff	0,76	0,7
Silberoxyd	54,04	53,3.

1) Lerch nimmt in den Silbersalzen 1 At. Wasser an.

Nelkensäure[1]).

Syn.: Eugensäure.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_4$ (?).

§ 1998. Das durch Destillation der Gewürznelken (der Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist ein Gemenge zweier Stoffe (Ettling): der eine derselben ist mit dem Terpentinöl isomer und gehört demnach zur Classe der Camphene (§ 1893, Bd. III., S. 709); der andere ist sauerstoffhaltig und bildet die Eugensäure. Das rectificirte Oel ist farblos und wird bei — 18° noch nicht fest; sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,055 und 1,060.

Zur Darstellung der Nelkensäure mischt man das rohe Oel mit Kali- oder Natronlösung; es bildet sich eine krystallinische butterähnliche Masse, die man mit Wasser verdünnt und destillirt. Das indifferente Oel condensirt sich in der Vorlage und schwimmt auf dem Wasser; der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer aus nelkensaurem Kali bestehenden Masse, aus welcher man mit Hülfe einer Mineralsäure die Nelkensäure abscheidet.

Durch Destillation gereinigt, erscheint die Nelkensäure als eine farblose ölartige Flüssigkeit von 1,079 spec. Gewichte, die Lakmus röthet, einen gewürzhaften, brennenden Geschmack und einen starken Nelkengeruch besitzt. An der Luft verändert sie sich schnell und verharzt: sie muss deshalb auch in einem Kohlensäurestrome rectificirt werden. Ihr Siedepunkt = 243° (Ettling; bei 154°? Dumas). Ihre Dampfdichte = 6,4 (Dumas).

Sie gab bei der Analyse:

---

1) Bonastre (1827), Ann. de Chim. et de Phys. XXXV. p. 274; Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. LIII. p. 164; Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 65; XXVII. p. 151; Poggend. Annal. XXIX. p. 85; Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. IX. p. 68; Böckmann, ibid. XXVII. p. 155.

Aus dem destillirten Nelkenwasser setzen sich zuweilen perlmutterglänzende Schuppen (Eugenin) ab, die geruchlos, von schwachem Nelkengeruch, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Salpetersäure ertheilt ihnen eine blutrothe Färbung.

Dumas fand in dem Eugenin 71,2 Kohlenstoff, 7,64 Wasserstoff. Es ist wahrscheinlich isomer mit der Nelkensäure.

	Dumas.			Ettling.	Böckmann.	$C_{20} H_{12} O_4$.
Kohlenstoff	68,95	68,96	69,11	71,63	71,7	73,17
Wasserstoff	7,88	7,23	7,1	7,44	7,4	7,32
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	19,51
						100,00.

(Dumas giebt der Nelkensäure die Formel $C_{40} H_{24} O_{10}$. Ettling $C_{48} H_{30} O_{10}$.).

Die Nelkensäure bildet mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt krystallisirbare Salze.

Uebrige Reactionen der reinen Nelkensäure sind nicht bekannt. Rohes Nelkenöl absorbirt Chlorgas in reichlicher Menge, färbt sich und verwandelt sich in eine Harzsubstanz. Schwefelsäure färbt sie roth und verharzt sie zum Theil. Concentrirte Schwefelsäure greift sie selbst in der Kälte lebhaft an und bildet Oxalsäure und eine Harzsubstanz.

Das *Ammoniaksalz* scheint $C_{20} H_{11} (N H_4) O_4$ zu enthalten. In der That absorbirt die Nelkensäure nach Dumas 9,85 Proc. (Theorie 10,3) trocknes Ammoniakgas, verdickt sich und verwandelt sich in eine krystallinische Substanz. Diese Verbindung wird an der Luft allmälig flüssig.

Flüssiges Ammoniak giebt gleichfalls Krystalle, die sich körnig absetzen.

Das *Kalisalz* bildet perlmutterglänzende Krystalle und wird direct aus Nelkensäure und Aetzkali erhalten. Es besitzt einen alkalischen und zugleich scharfen Geschmack wie die Säure selbst; es löst sich in Alkohol und setzt sich daraus von Neuem beim Abdampfen krystallinisch ab; es löst sich auch in Wasser, wobei ein Theil der Eugensäure frei wird (Dumas)[1]).

Das *Natronsalz* bildet seidenglänzende Fasern.

Das *Barytsalz* scheint $C_{20} H_{11} Ba O_4$ zu enthalten. Diese Verbindung bildet sich beim Sieden von Nelkensäure mit Barytwasser. Sie krystallisirt in sehr dünnen, perlmutterglänzenden, zuweilen platten Nadeln. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

---

1) Nach Dumas enthält das nelkensaure Kali 12 Proc. Kali ($C_{40} H_{24} O_{10}$, K O). Wäre dies nicht ein saures Salz $C_{20} H_{11} K O_4$, $C_{20} H_{12} O_4$ oder einfach ein unreines Salz mit beigemengter Eugensäure?

Das aus Alkohol krystallisirte Salz gab Ettling 32 Proc. Baryt[1]). (Die oben angenommene Formel verlangt 32,8 Proc.)

Das *Strontiansalz* ähnelt dem Barytsalz und wird mit Strontianwasser dargestellt.

Das *Kalksalz* bildet kleine dünne, glimmerartige, gelbliche Blättchen.

Das *Magnesiasalz* ist nicht krystallisirbar und in Wasser vollständig löslich. Man erhält es durch Behandeln von gebrannter Magnesia mit Nelkensäure.

Das *Bleisalz* ist eine gelbliche und pflasterähnliche Masse, die man durch Fällen eines löslichen nelkensauren Kalis mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält. Es enthält 62,61 Proc. Bleioxyd (Ettling).

Die löslichen nelkensauren Salze fällen schwefelsaures *Kupferoxyd* himmelblau oder graugrün. Sie färben schwefelsaures *Eisenoxydul* lila, schwefelsaures *Eisenoxyd* anfangs roth, dann violett und selbst blau.

Euxanthinsäure.

Syn.: Purréesäure.

Zusammensetzung: $C_{42} H_{18} O_{22} = C_{42} H_{17} O_{21}, HO$.

§ 1999. Im Handel findet sich unter dem Namen *jaune indien, indian yellow*, Kameelharn oder *Purrée* eine gelbliche oder bräunliche Substanz, die als Farbematerial sehr geschätzt ist und aus Ostindien nach Europa gelangt. Man vermuthet, dass sie animalischen Ursprunges sei und aus einer Art Bezoar oder einer Concretion bestehe; nach einer anderen Ansicht soll sie aus dem Harne von Büffeln, Kameelen und Elephanten erhalten werden; sie soll sich daraus absetzen, wenn diese Thiere Früchte von *Mangostana mangif.* gefressen haben.

Diese Substanz besteht zum grössten Theile aus dem Magnesiasalze einer eigenthümlichen Säure, die fast zu gleicher Zeit von Erdmann und Stenhouse dargestellt wurde.

Zieht man das *jaune indien* mit siedendem Wasser aus, so bleibt die Magnesiaverbindung als ein gelber, unlöslicher Körper

---

1) Ettling führt noch ein anderes Barytsalz an, das man direct mit Nelkensäure und Barytwasser erhält. Dieses Salz enthält nur etwa 17 Proc. Baryt.

zurück. Das Wasser zieht eine braune Substanz aus, welche durch Salzsäure in Form einer pechartigen, stark nach Excrementen riechenden Masse gefällt wird; die salzsaure Lösung giebt hierauf beim Abdampfen Krystalle von Chlorkalium; sie enthält auch etwas Magnesia. Aus einer anderen Probe zog Erdmann[1]) durch Wasser eine grosse Menge benzoësaures Kali aus, in dem wässrigen Auszuge war aber diesmal kein Pech enthalten. Eine gewisse Menge Euxanthinsäure wird auch durch das Wasser ausgezogen und scheidet sich zugleich mit der Benzoësäure beim Verdampfen der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit ab.

Beim Behandeln des auf diese Weise von den fremden Substanzen befreiten *jaune indien* mit siedender und verdünnter Salzsäure, löst sich dasselbe vollständig auf und giebt beim Erkalten blassgelbe Flocken oder sternförmig gruppirte Nadeln von Euxanthinsäure. In der Mutterlauge befindet sich Chlormagnesium. Die gereinigte Säure ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem; sie löst sich aber sehr leicht in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich in grösseren Krystallen als aus der wässrigen Lösung absetzt.

Die getrocknete Euxanthinsäure gab bei der Analyse folgende Resultate[2]):

	Stenhouse.		*Erdmann*		*Laurent.*	$C_{42}H_{18}O_{12}$.
Kohlenstoff	55,00	55,20	56,27	56,43	56,37	56,5
Wasserstoff	4,42	4,45	3,99	4,06	4,07	4,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	39,5
						100,0.

Die aus wässrigem Alkohol krystallisirte Säure enthält 2 At. Wasser (Analyse 4,35 Proc., Theorie 3,9 Proc.), die aus dem Ammoniaksalz durch Salzsäure ausgeschiedene Euxanthinsäure 6 At. Krystallwasser (Analyse 10,97—11 Proc.; Theorie 10,8 Proc.). Dieses Krystallwasser entweicht bei 130°.

---

1) O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 190; XXXVII. p. 385; Ann. der Chem. und Pharm. LII. p. 364; LX. p. 238; Pharm. Centralbl. 1844 p. 801; 1846 p. 529; Berzelius' Jahresb. XXV. p. 680; XXVII. p. 306; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LI. p. 423; Berzelius' Jahresb. XXV. p. 680.

2) Bezüglich der Zusammensetzung der Euxanthinsäure siehe Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1846 p. 245; Laurent, ibid. 1849 p. 377; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 456.

Mit Vorsicht in einem Rohr erhitzt, beginnt die Euxanthinsäure zu schmelzen, wobei sie ein gelbes Sublimat von Euxanthon giebt:

$$\underbrace{C_{42}H_{18}O_{22}}_{\text{Euxanthinsäure.}} = \underbrace{C_{40}H_{12}O_{12}}_{\text{Euxanthon.}} + C_2O_4 + 6\,HO.$$

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die Euxanthinsäure in grosser Menge auf, wobei sie sich gelb färbt, aber ohne Gas zu entwickeln; nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei von Euxanthon. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit setzt sich Euxanthon ab; die filtrirte, mit kohlensaurem Baryt gesättigte Lösung giebt ein lösliches Salz (siehe *Schwefelsäurederivate der Euxanthinsäure*, § 2005). Die schwefelsaure Lösung reducirt wie Zuckerlösung Kupferoxydsalze (W. Schmid)[1].

Leitet man salzsaures Gas durch eine Lösung von Euxanthinsäure in absoluten Alkohol und erhält dabei die Flüssigkeit warm, so schlagen sich nach einiger Zeit krystallinische Flocken von Euxanthon nieder.

Chlor und Brom wirken auf die Euxanthinsäure ein und geben Substitutionsderivate.

Salpetersäure verwandelt in der Kälte die Euxanthinsäure in Nitroeuxanthinsäure (§ 2003); in der Wärme erhält man eine andere Nitrosäure, so wie Oxalsäure. Das letzte Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthinsäure ist Oxypikrinsäure.

§ 2000. Die neutralen euxanthinsauren Salze enthalten

$$C_{42}H_{17}MO_{22} = C_{42}H_{17}O_{21},\ MO.$$

Kali, Natron und Ammoniak lösen die Euxanthinsäure leicht unter Gelbfärbung auf; es ist aber sehr schwierig, beim Abdampfen krystallisirte Verbindungen zu erhalten. Man stellt sie leicht dar, wenn man bei gelinder Wärme zweifach kohlensaures Ammoniak und Kali verwendet: die Säure löst sich sodann unter Aufbrausen in dem Masse auf, als die Temperatur der Flüssigkeit sich erniedrigt; die

1) W. Schmid (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCIII. p. 83; Journ. für prakt. Chem LXIV. p. 255. Nach dem Verf. steht das Mangostin $C_{40}H_{22}O_{10}$, aus den Schalen der Früchte des Mangostanbaumes (*Garcinia mangostana*) dargestellt, in naher Beziehung zu dem Gummigutti und der Euxanthinsäure. Der Verf. ist daher der Ansicht, dass möglicher Weise im Magen der Thiere Mangostin und Gummigutti in Euxanthinsäure übergehen können.

Lösung erfüllt sich mit Blättchen des euxanthinsauren Salzes, die sich in reinem Wasser leicht, nicht aber in concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien auflösen.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{42} H_{17} (N H_4) O_{22}$ krystallisirt in starkglänzenden, blassgelben, abgeplatteten Nadeln, die sich in Alkohol nicht lösen. In einer Glocke über Schwefelsäure hingestellt und analysirt gab das Salz:

	Erdmann.		*Theorie.*
Kohlenstoff	52,2	52,4	54,4
Wasserstoff	4,7	4,7	4,5.

Die Lösung des euxanthinsauren Ammoniaks giebt mit den meisten Metalllösungen gelbe Niederschläge, die in den Salzlösungen, in denen sie entstanden sind, sich nicht lösen, aber in reinem Wasser mehr oder weniger löslich sind.

Das *Kalisalz*, $C_{42} H_{17} K O_{22}$ bildet hellgelbe Blättchen, die man durch Auflösen der Euxanthinsäure bei gelinder Wärme in einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali erhält.

Es enthält:

	Erdmann.	*Theorie.*
Kohlenstoff	49,81	52,0
Wasserstoff	3,71	3,5
Kali	9,63	9,6.

Löst man in der Wärme Euxanthinsäure in concentrirtem Kali und setzt hierauf zu der Flüssigkeit Salzsäure, so scheidet sich die Euxanthinsäure als halbflüssige Masse aus, die erst mit der Zeit oder beim Waschen fest wird. Dieser Uebergang der Euxanthinsäure in den amorphen Zustand findet nicht statt, wenn man fällt, nachdem man die Säure in schwacher Kalilauge oder in der Kälte in concentrirter gelöst hat.

Das *Baryt-* und *Kalksalz* sind gelbliche, gallertartige Niederschläge, die sich in der Siedehitze auflösen und sich beim Erkalten von Neuem gallertartig abscheiden.

Das neutrale *Magnesiasalz* scheint in Wasser löslich zu sein, denn euxanthinsaures Ammoniak giebt mit neutralen Magnesiasalzen keine Niederschläge. Mischt man aber eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit so viel Salmiak, dass die Flüssigkeit durch Ammoniak nicht getrübt wird, und setzt sodann eine Lösung von euxanthinsaurem Ammoniak hinzu, die mit einigen Tropfen Ammoniak ver-

setzt ist, so trübt sich die Lösung beim Abdampfen; kurze Zeit nachher bildet sie eine röthlichgelbe Gallerte, und später erzeugen sich in dieser Gallerte einzelne Krystallkerne, die sich zuerst als undurchsichtige hellere Punkte zeigen und nach und nach sich zu Kugeln, die dem Wawellit ähnlich aus Nadeln bestehen, vergrössern. Beim Abfiltriren der nach einiger Zeit wieder klar und dünn gewordenen Flüssigkeit erhält man das Salz in flachen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die auf dem Filter als ein glänzendes, krystallinisches Pulver erscheinen. Dieses Product ist ein basisches *Magnesiasalz*, welches 9,20 bis 9,75 Proc. Magnesia und 13,95 Wasser enthält, welches bei 150° fortgeht. (Das gereinigte *jaune indien* enthält weit mehr Magnesia; Erdmann fand in einer Probe 46 Proc. Magnesia; ein Theil derselben war aber als kohlensaure Magnesia vorhanden.)

Das *Zink-* und das *Nickelsalz* sind citronengelbe Niederschläge.

Das *Kupfersalz* ist ein gelber, gallertartiger Niederschlag, der unlöslich ist in schwefelsaurem Kupferoxyd, ziemlich leicht löslich aber in reinem Wasser.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag, der sich nach und nach schwärzt.

Das *Eisenoxydsalz* ist ein schwärzlichgrüner Niederschlag.

Das *Manganoxydulsalz* ist ein citronengelber Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist je nach der Concentration der Flüssigkeit mehr oder weniger flockig und in Wasser wenig löslich.

Das *Silbersalz* ist ein gelblicher, gallertartiger Niederschlag, der sich in kaltem Wasser beim Waschen auflöst und am Lichte sich schwärzt.

Quecksilberchlorid fällt euxanthinsaures Ammoniak nicht sogleich; erst nach einiger Zeit scheidet sich aus dem Gemisch ein schwacher, gelblicher Niederschlag ab.

Gechlorte und gebromte Derivate der Euxanthinsäure.

§ 2001. Bichloreuxanthinsäure [1]), $C_{42}H_{16}Cl_2O_{22}$. Leitet man durch in Wasser zertheilte Euxanthinsäure einen Chlor-

1) Erdmann (1846), a. a. O.

gasstrom, so wird die Säure sehr bald dunkler gelb und flockig. Sobald das krystallinische Aussehen der Säure verschwunden ist, so unterbricht man die Operation und filtrirt das Product ab.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man die Bichloreuxanthinsäure in goldgelben Krystallschuppen (die Einwirkung des Chlors darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sich sonst das gechlorte Product in ein amorphes Pulver verwandeln würde). Die Bichloreuxanthinsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Sie gab bei der Analyse:

	Erdmann.	*Theorie.*
Kohlenstoff	48,6	48,8
Wasserstoff	3,1	3,1
Chlor	14,4	14,0.

Die Bichloreuxanthinsäure löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe auf; wird die Lösung der Bichloreuxanthinsäure mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak vermischt, so entsteht eine durchscheinende Gallerte, in welcher sich nach einiger Zeit kleine Krystallnadeln bilden, bis zuletzt der ganze Niederschlag krystallinisch wird; kohlensaures Natron erzeugt eine Gallerte, die nicht krystallinisch wird. Kohlensaures Kali bildet einen käsigen Niederschlag, der sich nach einigen Tagen in Aggregate von sehr feinen verworrenen Nadeln verwandelt.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Bichloreuxanthinsäure wie die Euxanthinsäure; sie löst sich darin auf, verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt ein pulvriger Körper nieder, welcher dem Euxanthon zu entsprechen scheint. Die filtrirte Lösung enthält keine Salzsäure; mit Baryt gesättigt, giebt sie das Barytsalz einer chlor- und schwefelhaltigen Säure.

§ 2002. Bibromeuxanthinsäure [1]), $C_{42} H_{16} Br_2 O_{22}$. Man erhält sie durch Schütteln der in Wasser suspendirten Euxanthinsäure mit überschüssigem Brom und Auswaschen des abfiltrirten gelben pulverförmigen Productes mit Wasser, so wie mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol. Der grösste Theil der Bibromeuxanthinsäure setzt sich beim Erkalten in goldgelben mikroskopischen Nadeln ab; ein Theil der Säure bleibt in

1) Erdmann (1846), a. a. O.

Alkohol gelöst und setzt sich beim Abdampfen der Flüssigkeit amorph ab.

Die Bibromeuxanthinsäure ist in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich; siedender Alkohol löst sie auch nur in kleiner Menge. Sie kommt in zwei Modificationen, in einer krystallisirten und einer amorphen vor. Die amorphe Modification ist in Alkohol leichter löslich als die krystallisirte Verbindung.

Beide Modificationen verhalten sich übrigens gegen Reagentien gleich.

Die Analyse beider Modificationen gab folgende Zahlen:

	Erdmann[1].				*Theorie.*
	a.	a.	a.	b.	
Kohlenstoff	40,51	40,60	40,56	40,82	41,7
Wasserstoff	2,57	2,50	2,65	2,66	2,6
Brom	28,70	27,80	28,36	27,48	26,5.

Die Bibromeuxanthinsäure löst sich leicht in Ammoniak auf; mit kohlensaurem Ammoniak giebt diese Lösung sogleich eine Gallerte, die nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Das *Kalisalz* und *Natronsalz* sind gleichfalls gallertartig.

Das *Barytsalz*, *Magnesiasalz*, *Kupfersalz* und *Bleisalz* sind gelbe, gallertartige Niederschläge.

Nitroderivate der Euxanthinsäure.

§ 2003. Nitroeuxanthinsäure[2], $C_{42}H_{17}(NO_4)O_{22}$. Diese Säure ist das erste Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthinsäure. Man erhält sie durch Zertheilen der Euxanthinsäure in kalter Salpetersäure von 1,31 spec. Gewicht; die Umwandelung geht innerhalb 24 Stunden vor sich, ohne dass Gasentwickelung stattfindet, und man erhält eine körnig-krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol reinigt.

Die Nitroeuxanthinsäure ist ein krystallinisches Pulver von strohgelber Farbe, das sich sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol löst.

Die bei 120° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

---

1) *a* krystallisirte, *b* amorphe Modification.

2) Erdmann (1846), a. a. O.

	Erdmann.	*Theorie.*
Kohlenstoff	50,75	51,3
Wasserstoff	3,36	3,4
Stickstoff	3,23	2,9
Sauerstoff	„	42,4
		100,0

Die Nitroeuxanthinsäure löst sich in den fixen Alkalien mit gelber Farbe auf.

Die nitroeuxanthinsauren Salze verbrennen unter gelinder Explosion.

Das *Ammoniaksalz* wird als Gallerte erhalten, wenn man Nitroeuxanthinsäure in erwärmtem und starkem Ammoniak auflöst; diese Gallerte zieht sich beim Schütteln zusammen und wird nach und nach krystallinisch.

Das *Kalisalz* gleicht dem Ammoniaksalz.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen citronengelben Niederschlag, der sich in Wasser wenig löst; mit schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Nickeloxydul, Chlorbaryum und Chlorcalcium gelbe und gallertartige Niederschläge, die sich beim Waschen wieder auflösen; mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht eine orangegelbe Gallerte, die sich beim Auswaschen gleichfalls wieder löst; mit schwefelsaurem Eisenoxydul bildet sich ein braunrother, mit schwefelsaurem Eisenoxyd ein hellbrauner Niederschlag.

Das *Bleisalz* trocknet zu einem röthlichen Pulver ein. Es scheint bei 120° $C_{42} H_{16} Pb (N O_4) O_{22}$, $Pb O$, $H O$ zu enthalten, wenigstens gab es bei der Analyse:

	Erdmann.	*Theorie.*
Kohlenstoff	34,8	35,2
Wasserstoff	2,1	2,3
Bleioxyd	32,1	31,3.

§ 2004. Erhitzt man die Euxanthinsäure mit Salpetersäure, so erhält man eine dunkelröthlichgelbe Flüssigkeit, und bei einer gewissen Temperatur tritt eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe ein. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit setzen sich gelbe Krystallkörner ab, welchen Erdmann den Namen Kokkinonsäure giebt. Diese Säure hat die Eigenthümlichkeit, mit den Alkalien scharlachrothe Salze zu bilden. In der Mutterlauge findet sich Oxalsäure.

Die Zusammensetzung der Kokkinonsäure ist noch nicht ermittelt, da die Substanz noch nicht völlig rein dargestellt worden war. Drei Proben von verschiedener Darstellung gaben bei der Analyse:

	Erdmann.		
Kohlenstoff	44,46	40,22	38,60
Wasserstoff	2,07	1,22	1,09
Stickstoff	9,07	„	„
Sauerstoff	„	„	„

Das *Ammoniaksalz* der Kokkinonsäure ist in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich.

Das *Kalisalz* ist wenig löslich in Wasser und unlöslich in überschüssigem kohlensaurem Kali. Es enthält 19,49 Proc. Kali.

Durch fortgesetzte Einwirkung von siedender Salpetersäure auf Euxanthinsäure bildet sich Oxypikrinsäure (§ 1401).

Schwefelsäurederivate der Euxanthinsäure.

§ 2005. Löst man Euxanthinsäure in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und verdünnt die Flüssigkeit hierauf mit Wasser, so schlägt sich Euxanthon nieder, während in der Flüssigkeit eine eigenthümliche Verbindung bleibt, welcher Erdmann den Namen Hamathionsäure giebt. (Nach W. Schmid reducirt diese Flüssigkeit Kupferoxydsalze, so wie es eine Zuckerlösung thut.) Sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und entfernt den schwefelsauren Baryt durch Filtriren, so erhält man eine neutrale Lösung, aus welcher beim Abdampfen oder beim Stehen an der Luft ein braunes barythaltiges Pulver sich abscheidet. Die Flüssigkeit wird in dem Masse, als der Niederschlag sich bildet, sauer. Dampft man die Flüssigkeit vorsichtig und vor dem Zutritt der Luft geschützt ab, so erhält man einen sauren, gelbbraunen, zum Theil veränderten gummiartigen Rückstand, welcher bei der Verbrennung einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt hinterlässt, welcher 31,43 Proc. Baryt entspricht.

Dieses Barytsalz giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, welcher 61,6—62,4 Proc. Bleioxyd enthält. Durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man die Hamathionsäure als eine syrupartige, nicht krystallisirbare Masse. Die Lösung dieser Säure zersetzt sich beim Sieden, wobei Schwefelsäure frei wird.

Die Zusammensetzung der Hamathionsäure ist noch nicht festgestellt. Erdmann giebt ihr die Formel $C_{28} H_{14} O_{24}, S_2 O_6$.

Euxanthon, Spaltungsproduct der Euxanthinsäure.

§ 2006. Euxanthon oder Purrenon [1]), $C_{40} H_{12} O_{12}$. Erhitzt man Euxanthinsäure bis auf 160—180°, so beginnt sie zu schmelzen und etwas sich zu bräunen, aber ohne Kohle abzuscheiden; sie entwickelt Wasserdämpfe und Kohlensäuregas und giebt ein gelbes Sublimat von Euxanthon. Die Umwandelung ist einige Minuten nach dem Schmelzen der Säure beendigt und die Säure braucht nicht der trocknen Destillation unterworfen zu werden. Das Product wird mit schwachem Ammoniak behandelt, um die nicht umgewandelte Säure zu entfernen; das Euxanthon bleibt als gelbes Pulver zurück. Man krystallisirt es aus Alkohol um.

Die Bildung des Euxanthons lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{42} H_{18} O_{12}}_{\text{Euxanthinsäure.}} = \underbrace{C_{40} H_{12} O_{12}}_{\text{Euxanthon.}} + C_2 O_4 + 6\,HO.$$

Das Euxanthon bildet sich auch beim Erhitzen von euxanthinsaurem Baryt oder Bleioxyd in einem Schälchen.

Endlich erhält man es bei der Einwirkung von salzsaurem Gase auf eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol und bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Euxanthinsäure. Man braucht zu diesem Zwecke die Euxanthinsäure nur in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen und zu der Flüssigkeit Wasser zu setzen, wodurch das Euxanthon niedergeschlagen wird.

Das Euxanthon kann in Gestalt gelber Nadeln sublimirt werden, wenn man vorsichtig erhitzt; es geschieht jedoch immer, dass ein Theil sich dabei zersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether; siedender Alkohol löst es leicht und scheidet es beim Erkalten je nach der Concentration der Flüssigkeit entweder als krystallinisches Pulver, oder in Nadeln oder Krystallschuppen ab.

1) Erdmann, a. a. O.; Stenhouse, a. a. O.

Die Flüchtigkeit des Euxanthons scheint anzudeuten, dass sein Molekül wahrscheinlicher $C_{80} H_8 O_8$ enthält, als das Doppelte dieser Formel. Die Formel $C_{20} H_4 O_4$ ist übrigens die des Alizarins (§ 1755) und der Oxynaphtalinsäure (§ 1736).

Es gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		*Erdmann*[1]).			
			a.	b.	c.	d.
Kohlenstoff	67,95	68,20	68,01	68,54	68,51	68,9
Wasserstoff	3,59	3,73	3,60	3,58	3,68	3,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Laurent.	*Theorie.*
Kohlenstoff	68,73	68,96
Wasserstoff	3,47	3,40
Sauerstoff	,,	27,64
		100,00.

Das Euxanthon löst sich in starkem Ammoniak mit gelber Farbe auf, beim Abdampfen der Flüssigkeit wird es aber wieder von Neuem gefärbt. Es löst sich auch sehr leicht in Kali.

Seine alkoholische Lösung fällt Lösungen von neutralem essigsaurem Bleioxyd, Chlorbaryum, Chlorcalcium nicht; mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie aber einen gelben, schleimigen Niederschlag.

§ 2007. Trichloreuxanthon, $C_{40}H_9Cl_3O_{12}$ wird durch Auflösen von Bichloreuxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gewonnen[2]). Es setzt sich aus Alkohol in kleinen, gelben, federartigen Krystallen ab, welche enthalten:

	Erdmann.	*Theorie.*
Kohlenstoff	52,28	53,2
Wasserstoff	2,14	2,0
Chlor	23,30	23,5
Sauerstoff	,,	21,3
		100,0.

Das Tribromeuxanthon wird als gelbes Pulver erhalten, wenn man zu der Lösung der Bibromeuxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure Wasser setzt.

§ 2008. Nitroderivate des Euxanthons. In der Kälte

1) *a* Euxanthon durch Sublimation erhalten, *b* vermittelst salzsauren Gases und einer weingeistigen Euxanthinsäurelösung dargestellt; *c* mittelst Schwefelsäure erhalten.

Die Analyse *d* wurde in Gegenwart Gerhardt's von Erdmann erst kürzlich (im December 1853) ausgeführt.

2) Die Bildung des Trichloreuxanthons aus der Bichloreuxanthinsäure ist schwierig zu erklären.

scheint Salpetersäure im Anfang nicht auf das Euxanthon einzuwirken; nach einiger Zeit aber findet lebhafte Reaction unter Entwickelung rother Dämpfe statt; aus der Flüssigkeit setzt sich ein gelbes krystallinisches Pulver ab, welchem Erdmann den Namen Porphyrinsäure gab, in Folge seiner Eigenschaft, mit kohlensaurem Ammoniak ein blutrothes Salz zu bilden.

Die Porphyrinsäure löst sich in reinem Wasser in kleiner Menge mit rother Farbe auf; sie ist unlöslich in säurehaltigem Wasser. In der Kälte ist sie in Alkohol unlöslich; in siedendem ist sie leichter löslich; beim Erkalten scheidet sie sich daraus in röthlichgelben Krystallen ab.

Bei 120° getrocknet, gab sie bei der Analyse:

	Erdmann.			$C_{20} H_4 (N O_4)_2 O_6$.
Kohlenstoff	43,81	43,56	43,51	45,4
Wasserstoff	1,44	1,44	1,49	1,5
Stickstoff	11,65	11,98	,,	10,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	42,5
				100,0.

Bei der fortgesetzten Einwirkung von Salpetersäure auf Porphyrinsäure erhält man Oxypikrinsäure und Oxalsäure.

Die porphyrsauren Salze explodiren beim Erhitzen.

Das *neutrale Ammoniaksalz* besitzt eine blutrothe Farbe, ist wenig löslich in reinem Wasser, unlöslich in kohlensaurem Ammoniak.

Es enthält:

	Erdmann.		$C_{20} H_2 (N H_4) (N O_4)_2 O_6$ [1].
Kohlenstoff	40,79	40,73	42,7
Wasserstoff	2,37	2,45	2,4
Stickstoff	15,30	15,60	14,9.

Bis 130° erhitzt, verliert das neutrale Ammoniaksalz Ammoniak und wird hellroth, wobei es sich in ein *saures Salz* verwandelt; letzteres krystallisirt leichter als das neutrale Salz und scheidet sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser in federartigen hellrothen Krystallen ab.

Das saure Salz gab bei der Analyse:

	Erdmann.	
Kohlenstoff	41,47	41,34
Wasserstoff	2,16	2,16.

1) Ist die von Gerhardt vorgeschlagene Formel richtig, so ist dieser Körper Nitroeuxanthon, d. h. Binitroxynaphtalinsäure.

Das *Kalksalz* und das *Barytsalz* sind rothe, in vielem Wasser lösliche Niederschläge.

Das *Kupfersalz* erscheint in dunkelrothen Flocken, die beim ruhigen Stehen krystallinisch werden und alsdann unter dem Mikroskop als spitze Oktaëder erscheinen.

Das *Bleisalz* ist ein rother, in vielem Wasser löslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist gleichfalls ein rother Niederschlag, den man vermittelst des neutralen Ammoniaksalzes und salpetersauren Silberoxydes erhält. Bei Anwendung des sauren Ammoniaksalzes erhält man ein in hellbronzefarbenen Schuppen krystallisirendes Salz, welches 23,9 Proc. Silberoxyd enthält.

§ 2009. Ein späteres Product der siedenden Salpetersäure auf Euxanthon hat von Erdmann den Namen Oxyporphyrinsäure erhalten. Neben dieser Säure bildet sich zugleich Oxypikrinsäure.

Die Oxyporphyrinsäure setzt sich in gelben, mikroskopischen Krystallen ab. Sie unterscheidet sich von der Porphyrinsäure dadurch, dass sie mit Ammoniak ein in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak leicht lösliches Salz bildet.

Sie gab bei der Analyse:

	Erdmann.		
Kohlenstoff	42,95	42,55	42,77
Wasserstoff	1,34	1,44	1,34
Stickstoff	11,80	,,	12,10
Sauerstoff	,,	,,	,,

Diese Zahlen sind, wie man sieht, den von Erdmann bei der Analyse der Porphyrinsäure erhaltenen sehr ähnlich.

Die Oxyporphyrinsäure verwandelt sich durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Oxypikrinsäure und Oxalsäure.

Die Salze explodiren beim Erhitzen.

Das *Ammoniaksalz* bildet dunkelrothe Krystallkörner. Es fällt Erden und Metalloxyde.

Guajaksäure.

Zusammensetzung: $C_{12} H_8 O_6$.

§ 2010. Diese Säure findet sich nach Thierry[1]) in dem Guajakharze.

1) Thierry, Journ. de Pharm. XXVII. p. 381.

Man stellt sie dar, indem man käufliches Guajakharz in der nöthigen Menge warmen Alkohols auflöst, vom Filtrate $^3/_4$ abdestillirt und den Rückstand erkalten lässt. Man filtrirt die saure, gelbliche Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Harze ab, neutralisirt sie mit Baryt (zu welchem Zwecke?), dampft sie zur Hälfte ein, fällt den Baryt mit Schwefelsäure, wobei sorgfältig jeder Ueberschuss dieser Säure zu vermeiden ist, dampft das Filtrat im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ab und extrahirt daraus durch öfteres Schütteln mit Aether die Guajaksäure, die sich beim Verdunsten des Aethers in harzhaltigen Warzen abscheidet, die man durch Sublimation in kleinen Mengen und bei sehr gelinder Wärme in Mohr's Apparate für die Benzoësäuredarstellung reinigt (Thierry).

Nach Righini zieht man geraspeltes Guajakholz mit siedendem Weingeist aus, destillirt von der Tinctur den grössten Theil des Weingeistes ab, macht die beim Harze bleibende bräunliche Flüssigkeit mit Magnesia zu einem Teig an, destillirt ihn bis zur Trockniss, zersetzt den in Wasser vertheilten Rückstand durch Schwefelsäure, löst die dadurch ausgeschiedene Säure in Weingeist und erhält sie bei dessen Abdampfen in Nadeln.

Die Guajaksäure bildet schöne Nadeln und löst sich viel leichter in Wasser als Benzoësäure und Zimmtsäure und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Nach Deville's [1]) Analyse hat die Guajaksäure die Formel $C_{12} H_8 O_6$.

Diese Säure kann die Elemente der Kohlensäure verlieren und sich in ein eigenthümliches Oel (*Guajacen*, § 914) verwandeln, das man auch bei der trocknen Destillation des Guajakharzes erhält:

$$\underbrace{C_{12} H_8 O_6}_{\text{Guajaksäure.}} = C_2 O_4 + \underbrace{C_{10} H_8 O_2}_{\text{Guajacen.}}.$$

Anhang.

Guajakharz.

§ 2011. Das Guajakharz [2]) ist das Harz eines in Westindien, besonders auf Haïti, Jamaika und St. Thomas vorkommenden Baumes,

1) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 249.

2) Brande, Ann. de Chim. LXVIII. p. 140; Planche, Journ. de Pharm.

Guajacum officinale, aus der Familie der Rutaceen. Es fliesst theils freiwillig, theils durch Einschnitte aus dem Stamme hervor; theils wird es durch Ausschmelzen des harzreicheren Theils des Baumes, theils auch durch Ausziehen des Guajakholzes mittelst Alkohol erhalten.

Es findet sich im Handel in länglichen oder rundlichen, haselnuss- bis wallnussgrossen Stücken; es ist von gelblich- oder röthlichbrauner Farbe, ist in kleinen Stückchen ziemlich durchscheinend, doch findet es sich meist mit einem grünlichgrauen Pulver bedeckt, wodurch es seine Durchsichtigkeit verliert. Es ist hart, sehr spröde, auf dem Bruche glasglänzend und von 1,205 bis 1,228 spec. Gewichte. Zerrieben bildet es ein grünlichweisses Pulver, das an der Luft bald grün wird.

Es besitzt einen süsslich bitteren, hintennach scharfen und kratzenden Geschmack; nach Buchner jedoch soll das durch Auflösen in Weingeist von allen Beimengungen befreite Harz fast ohne Geschmack sein.

In der Kälte ist es fast geruchlos; beim Erwärmen riecht es eigenthümlich aromatisch, schmilzt leicht und entwickelt bei stärkerem Erhitzen einen die Lungen heftig reizenden Dampf. Mit Wasser destillirt, giebt es kein ätherisches Oel. In Alkohol löst es sich fast vollständig, weniger in Aether und Terpentinöl. Reines Wasser löst fast nichts von dem Guajakharze auf; giesst man aber eine weingeistige Lösung des Harzes in eine hinreichende Menge kalten Wassers, so trennt sich das Harz in weissen Flocken von einer klaren und farblosen Flüssigkeit, welche den angenehmen Geruch des Harzes besitzt, sich auf Zusatz von etwas Ammoniak sogleich tief färbt und durch Säuren wieder entfärbt wird.

Aus der Luft absorbirt es Sauerstoff und wird grün oder blau. Diese Färbung wird durch Reductionsmittel oder durch überschüssiges Oxydationsmittel wieder aufgehoben. Auch durch den Einfluss von Luft und Licht tritt diese Färbung ein; hauptsächlich wird sie

VI. p. 16; Unverdorben, Trommsdorff's neues Journ. VIII. p. 1, 57; Poggend. Annal. VIII. p. 401; XVI. p. 369; XVII. p. 179; Ann. der Chem. und Pharm. XVI. p. 369; Buchner, Repertor. III. p. 281; Pelletier, Journ. de Pharm. XXVII. p. 386; Wollaston, Gilbert's Annal. XXXIX. p. 294; Schacht, Arch. der Pharm. XXXV. p. 1; Jahn, ibid. XXXIII. p. 269; Landerer, Buchn. Repert. LII. p. 94.

durch den violetten Strahl des Spectrums hervorgebracht, während der rothe Strahl die frühere Farbe wieder herstellt (Wollaston).

Auch durch verschiedene organische Stoffe wird das Guajakharz gebläut. Taddey und Planche stellten darüber Versuche an, deren Resultate später von Schacht, Müller und Van der Broek[1]) bestätigt wurden. Letzterer Chemiker hält es für wahrscheinlich, dass es der eiweisshaltige Bestandtheil der Pflanzen sei, welchem diese Reaction zukomme.

Die weingeistige Lösung des Guajakharzes wird durch Wasser weiss, durch Chlor blau, durch Schwefelsäure grün gefällt.

Kali und concentrirte Schwefelsäure lösen es auf. Rauchende Salpetersäure ertheilt ihm eine grüne Färbung; setzt man sodann eine gewisse Menge Wasser hinzu, so bildet sich ein grüner Niederschlag und die Flüssigkeit wird blau. Eine grössere Menge Wasser macht den Niederschlag blau und die Lösung braun. Bringt man ein mit Guajaktinktur getränktes Papier in ein Glas, auf dessen Boden sich etwas rauchende Salpetersäure befindet, so färbt der Dampf das Papier blau.

Die blaue Substanz, die sich durch Oxydation des Guajakharzes bildet, kann auf folgende Weise isolirt werden. Man schmilzt das Harz mit kohlensaurem Kali zusammen, löst das so erhaltene Kaliresinat in Wasser und erhitzt die Flüssigkeit fast bis zum Sieden mit Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid. Es bildet sich ein blauer Niederschlag, aus welchem Alkohol das blaue Harz auszieht. Dieses blaue Product entfärbt sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, so wie beim Schmelzen. Die blaue Farbe des durch Schmelzen entfärbten Harzes lässt sich aber wieder herstellen, wenn man dasselbe von Neuem mit oxydirenden Körpern behandelt.

Die alkoholische Lösung des Guajakharzes wird zum Theil durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; basisch essigsaures Bleioxyd fällt es vollständig.

Nach Unverdorben besteht das Guajakharz aus zwei Harzen, von welchen das eine in wässerigem Ammoniak leicht löslich ist; das andere bildet damit eine theerartige Verbindung, die sich erst in

1) Van der Broek, Scheik. Onderzoek. V. 3 Stuck. p. 210; V. 6 Stuck. p. 226; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 455; 1850 p. 519.

6000 Th. Wasser löst. Pelletier löste durch Ammoniak $^9/_{10}$ des Guajakharzes auf.

Das Guajakharz findet in der Heilkunde gegen Syphilis, Skropheln, einige Hautkrankheiten, Gicht, chronische Rheumatismen etc. Anwendung.

§ 2012. Producte der trocknen Destillation des Guajakharzes [1]). Erhitzt man Guajakharz, so schmilzt es und zersetzt sich bei etwa 300°; dabei bilden sich Wasser und ölartige Producte. Gegen das Ende hin verdickt sich die Masse, bläht sich auf und entwickelt Gas, so wie Pyroproducte (Sobrero).

Nach Deville erhält man bei der Destillation des Guajakharzes drei verschiedene Substanzen: 1) ein leichtes Oel $C_{10}H_8O_2$, das bereits § 914 unter dem Namen Guajacen beschrieben worden ist; 2) eine in perlmutterglänzenden und ohne Zersetzung flüchtigen Blättchen krystallisirende Substanz; 3) ein schweres Oel, $C_{14}H_8O_2$, welchem Deville den Namen Guajacylhydrür (Pyroguajaksäure von Sobrero) giebt.

Seit dem Druck des Paragraphen 914 (Bd. II., S. 509) hat Völckel zwei Analysen des leichten Oeles veröffentlicht, das er *Gaïol* nennt — Analysen, die mit der Formel Deville's nicht übereinstimmen.

Er erhielt:

	Versuch.		$C_{10}H_8O_2$.
Kohlenstoff	69,87	69,95	71,43
Wasserstoff	9,43	9,38	9,52
Sauerstoff	„	„	19,05
			100,00.

Völckel nimmt die Formel $C_9H_7O_2$ an, die nicht wohl angenommen werden kann.

Das Gaïol ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft färbt es sich, besonders in der Wärme.

---

1) Deville (1843), Compt. rend. XVII. p. 1143; XIX. p. 134; Deville und Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XIII. p. 247; Sobrero, Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. p. 19; Völckel, ibid. LXXXIX. p. 345; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 99; Pharm. Centralbl. 1854 p. 433; Ebermayer, Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 291; Pharm. Centralbl. 1854 p. 689; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 609 und 612; W. Knöp, Pharm. Centralbl. 1854 p. 690.

Mit Kali geschüttelt, entfärbt es sich zuerst, sodann wird es röthlich und endlich blau; dabei verharzt es sich nach und nach.

Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in einen harzähnlichen Körper. Schwefelsäure löst es auf und scheint sich damit verbinden zu können, Chlor verwandelt es in ein schweres Oel.

§ 2012a. Pelletier und Deville haben den krystallinischen, sublimirbaren Körper aus den Destillationsproducten des Guajakharzes isolirt, in welchem sie 76,9 Proc. Kohlenstoff und 7,5 Proc. Wasserstoff gefunden. E. Ebermayer (in Nürnberg) erhielt in wechselnder und stets nur geringer Menge eine krystallinische Substanz, die er als Pyroguajacin bezeichnet. Es ist löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, sublimirbar; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbliche Blättchen oder Nadeln; durch Fliesspapier sublimirt, ist es farblos.

Bei der Analyse ergab es:

	Ebermayer.		$C_{14} H_7 O_2$.
Kohlenstoff	78,46	78,47	78,504
Wasserstoff	6,90	7,04	6,542
Sauerstoff	14,63	14,48	14,953.

Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Es quillt in Kalilösung auf, löst sich darin beim Erhitzen und beim Erkalten bildet sie eine weisse, feste Masse, deren Kaligehalt indessen an der Luft vollständig zu kohlensaurem Kali wird. Mit Ammoniak färbt sich das Pyroguajacin gelb.

W. Knop ist der Meinung, dass die Formel des Pyroguajacins verdoppelt werden müsse zu $C_{28} H_{14} O_4$, und dass dieser Körper vielleicht toluylsaures Phenyloxyd sei.

§ 2012b. Um das schwere Oel, das Guajacylhydrür, aus den Destillationsproducten des Guajakharzes zu isoliren, rectificirt man die Producte bei mässigem Feuer. Das leichte Oel geht sodann zuerst über und das Guajacylhydrür beginnt zu destilliren, sobald man das Feuer verstärkt. Man erhält das Hydrür farblos, wenn man es von Neuem in einem Kohlensäurestrome rectificirt.

Im reinen Zustande ist das Guajacylhydrür vollkommen farblos und an der Luft unveränderlich; mit Kali zusammengebracht, geht es allmälig durch verschiedene Nüancen hindurch vom blassesten

Rosa bis zum dunkelsten Grün[1]) (Deville). Es besitzt einen schwachen, an Kreosot erinnernden Geruch; sein Geschmack ist scharf. Sein spec. Gewicht = 1,119 bei 22°; seine Dampfdichte = 4,49 (Deville; bei 4,9 Sobrero). Es siedet bei etwa 210°. Es ist wenig löslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Es ist auch leicht löslich in Essigsäure.

Bei der Analyse gab es:

	Sobrero.		*Völckel.*				$C_{14} H_8 O_4$ (*Deville*).
Kohlenstoff	68,92	68,63	68,84	68,88	69,06	69,17	67,74
Wasserstoff	6,79	6,89	6,66	6,97	7,60	7,59	6,45
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	25,81
							100,00.

Es brennt mit weisser, russender Flamme. Es löst sich nicht merklich in Ammoniak und zersetzt die kohlensauren Alkalien nicht. Es löst sich in Kali und verbindet sich auch mit anderen Basen zu Verbindungen, die an der Luft und bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich in einen schwarzen Körper umwandeln, welcher dem analog ist, der sich aus dem Salicylhydrür unter ähnlichen Bedingungen bildet.

Die weingeistige Lösung reducirt Gold- und Silbersalze; Eisen- und Kupfersalze werden dadurch zu Oxydulsalzen reducirt.

Salpetersäure wirkt selbst in verdünntem Zustande heftig darauf ein, und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Oxalsäure. Chlor und Brom verwandeln es in zwei krystallisirbare Körper, welcher die Elemente des Guajacylhydrürs enthalten, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch sein Aequivalent an Chlor und Brom ersetzt worden ist (Deville und Pelletier).

Die weingeistige Lösung des Guajacylhydrürs giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd weisse Flocken, die sich in starkem Alkohol auflösen und bei 100° schmelzen. Dieser Niederschlag scheint $C_{14} H_8 O_4$, 2 Pb O zu enthalten; er gab in der That:

	Sobrero.	*Völckel.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	25,55	25,64	25,60	24,1
Wasserstoff	2,30	2,25	2,27	2,3
Bleioxyd	62,70	62,86	62,77	64,3.

1) Nach Völckel zeigt die reine Substanz diese Färbung nicht.

Gentiansäure.

Syn.: Gentianin

Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_{10}$ (?).

§ 2013. Diese Substanz[1]) wurde im Jahre 1822 von Henry und Caventou in der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) fast zu gleicher Zeit entdeckt. Sie wurde hauptsächlich von Baumert untersucht.

Um das Gentianin darzustellen, wird die Enzianwurzel zuerst durch Ausziehen mit kaltem Wasser von einem Theile des bitteren Extractes befreit, dann wieder getrocknet und mit Weingeist ausgezogen. Nach dem Abdestilliren desselben bleibt eine braune, harzähnliche Masse von stark bitterem Geschmack und saurer Reaction zurück. Uebergiesst man sie mit Wasser, so scheiden sich hellbraune Flocken ab, während der Bitterstoff, die Säure etc. in Wasser gelöst bleiben. Man reinigt den aus dem syrupdicken Rückstande mit Wasser gefällten Niederschlag so viel als möglich von dem Bitterstoffe. Er enthält dann noch Gentianin, eine kautschukähnliche Substanz, Fett und noch etwas von dem Bitterstoffe. Durch Behandeln mit Aether entfernt man das Fett, worauf man den Rückstand nochmals in starkem Alkohol löst. Verdunstet man den Alkohol, so bleibt eine krystallinische Substanz zurück, die immer noch bitter schmeckt und Harz beigemengt enthält. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man endlich das Gentianin rein und in hellgelben Nadeln krystallisirt.

Die Ausbeute an Gentianin ist sehr gering. 10 Kilogramm trockne Wurzeln geben kaum 3 bis 4 Gramm reines Gentianin (Baumert).

Das Gentianin krystallisirt in feinen, hellgelben, geschmacklosen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich, 1 Theil erfordert 3630 Theile Wasser. Kochender Weingeist löst es am besten, alkalisches Wasser löst es und färbt es dadurch intensiv gelb.

Es ist luftbeständig und kann auf 200° ohne Wasserverlust erhitzt werden. Zwischen 200 und 300° sublimirt es und es ent-

---

1) Henry und Caventou, Journ. de Pharm. VII. p. 173; Baumert, Ann. der Chem. u. Pharm. LXII. p. 106; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 459; Pharm. Centralbl. 1847 p. 549; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 809; Leconte, Ann. der Chem. und Pharm. XXIII. p. 370; Berzelius' Jahresber. XVIII. p. 392.

wickeln sich gelbe Dämpfe, die sich in feinen Nadeln wieder condensiren, während der grösste Theil unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruches verkohlt.

Es enthält:

	Baumert.			$C_{28}H_{10}O_{10}$ (?).
Kohlenstoff	65,05	65,09	65,04	65,11
Wasserstoff	4,15	4,24	4,10	3,87
Sauerstoff	30,80	30,67	30,86	31,02
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Salzsäure, Essigsäure und schweflige Säure sind ohne Einwirkung auf das Gentianin. Es lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure kochen, ohne verändert zu werden; concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe.

Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht, die vollkommen frei ist von allen salpetrigsauren Dämpfen, löst das Gentianin mit schön dunkelgrüner Färbung auf. Setzt man Wasser hinzu, so scheidet sich ein grünes Pulver ab, und die überstehende Flüssigkeit ist gelb.

Baumert fand in dem im Vacuum getrockneten Producte:

	Baumert.	
Kohlenstoff	45,60	45,72
Wasserstoff	2,54	2,53
Stickstoff	7,76	,,
Sauerstoff	44,10	,,

Diese Zahlen nähern sich der Formel: $C_{28}H_9(NO_4)_2O_{10} + 2\,Aq$.

Kocht man dieses Nitrogentianin mit Alkalien, so nimmt es eine kirschrothe Färbung an; durch das Ammoniak der Luft erleidet es sogar schon eine Färbung.

Verdünnte Salpetersäure ist ohne Wirkung auf Gentianin. Rothe rauchende Salpetersäure löst das Gentianin, wenn man durch jedesmaligen geringen Zusatz desselben die Erhitzung, die bis zur Entzündung steigen kann, vermeidet, zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser einen anscheinend pulvrigen, unter dem Mikroskope aber nadelförmig krystallinisch sich zeigenden Niederschlag fällt, dessen Zusammensetzung aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.

Leitet man längere Zeit Chlorgas in die Weingeistlösung von Gentianin, so scheiden sich gelbe Flocken aus, die sich beim Verbrennen mit Natron und Salpeter chlorhaltig erweisen.

Das Gentianin treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus.

Seine Verbindungen mit den Alkalien sind krystallisirbar; ihre Zusammensetzung jedoch ist nicht constant.

Das *Kalisalz* krystallisirt in goldgelben, sternförmig gruppirten Nadeln, wenn man eine weingeistige Lösung von Gentianin mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali fällt, das Gemenge zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. behandelt. Das Salz verliert 4,67 Proc. Wasser beim Austrocknen bei 100°; das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse 8,4 Proc. Kali. — Bei zwei anderen mit Aetzkali dargestellten Salzen fand Baumert 16,27 Proc. Wasser und 13,11 Proc. Kali; 12,25 Proc. Wasser und 15,27 Proc. Kali.

Das *Natronsalz* ähnelt dem Kalisalze. Baumert beschrieb mehrere Salze. Im Allgemeinen krystallisiren sie in goldgelben Nadeln, die alkalisch reagiren und an der Luft verwittern. Eben so wie bei dem Kalisalze, variiren die Mengen des Alkalis und der Säure beträchtlich je nach der Darstellungsmethode.

Das *Barytsalz* erhält man durch Vermischen der weingeistigen Gentianinlösung mit Barytwasser als orangefarbenen trockenen Niederschlag, der beim Trocknen sehr zusammenschrumpft und seine ursprüngliche Farbe erst beim Zerreiben wieder erhält. So lange es nicht vollkommen trocken ist, zieht es die Kohlensäure der Luft stark an, und enthält dann immer kohlensauren Baryt beigemengt. Der Niederschlag enthält 37,80 Proc. Baryt (vielleicht $C_{28} H_8 Ba_2 O_{10} + 2$ Aq.).

Das *Bleisalz* erhält man durch Vermischen von mit Ammoniak versetzter weingeistiger Gentianinlösung mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyde in Gestalt eines orangegelben Niederschlages. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält: 23,60 Kohlenstoff, 1,37 Wasserstoff und 63,45 Bleioxyd. Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{28} H_8 Pb_2 O_{10} + 2 PbO, HO$.

Das Gentian giebt mit Kupfersalzen grüne, mit Eisenoxydsalzen braune Niederschläge. Silbersalze werden durch Gentianin reducirt.

Flechtenfarbstoffe.

§ 2014. Die Flechten enthalten verschiedene, in der Färberei angewendete Farbstoffe.

Die gelben Farben rühren hauptsächlich von einer Flechte (*Parmelia parietina,* Ach.) her, die sich häufig bei uns auf alten Mauern und auf Baumstämmen findet. Diese Flechte enthält eine eigenthümliche Säure, die Chrysophansäure (§ 2016). Die Usneaarten enthalten eine ähnliche Säure, die Usninsäure (§ 2017).

Die rothen, violetten und blauen Farben werden von den Orseilleflechten geliefert. Man unterscheidet die See- und die Landorseille. Die Seeorseille wächst auf Klippen, am Ufer des Meeres etc.; sie gehörte stets dem Genus *Roccella* an. Die gesuchtesten Sorten Seeorseille sind die von den canarischen Inseln, vom grünen Vorgebirge, von Madeira, Mogador, den Inseln Corsica und Sardinien etc. Die Landorseille wächst auf nackten Felsen der Pyrenäen, Sevennen, der Alpen und Skandinaviens; zu ihr gehören *Variolaria dealbata* De Cand., *Variolaria orcina*, *Lecanora tartarea* etc.

Keine dieser Flechtenarten enthält die färbende Substanz fertig gebildet; alle enthalten dagegen gewisse ungefärbte Säuren wie die Erythrinsäure (§ 2019), die Lecanorsäure (§ 2023) oder die Everninsäure (§ 2030), welche sämmtlich in eine neutrale, ebenfalls ungefärbte Substanz, in das Orcin (§ 2033) überzugehen fähig sind, das unter Mitwirkung der Luft und des Ammoniaks sich in einen gefärbten Körper, in das Orceïn (§ 2036) umwandelt. Vorstehenden Säuren schliesst sich die schon erwähnte Usninsäure an, die sich in das mit dem Orcin homologe Beta-Orcin umzuwandeln vermag.

Die chemischen Beziehungen, welche das Orcin mit den in den Flechten enthaltenen Säuren verknüpfen, sind nicht mit Sicherheit ermittelt. Möglich ist es, dass die Zahl dieser Säuren sich durch ein gründliches Studium ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften verringern liesse.

Man hat ferner die Bildung einer gewissen Anzahl von Zwischenverbindungen (Orsellesinsäure, § 2025, Pikroerythrin, § 2020 etc.) beobachtet, welche die Bildung des Orcins aus den erwähnten Säuren begleiten oder ihr vorangehen, und es ist sehr leicht möglich, dass der eine oder der andere dieser Körper mit gewissen dieser Zwischenverbindungen gemengt, analysirt worden wäre.

Wir werden uns im Folgenden alle Mühe geben, die Beziehungen, welche alle diese Körper darbieten, zu ermitteln, müssen aber be-

sonders hervorheben, dass noch sehr viel zu untersuchen übrig ist, und dass mit Ausnahme der Formel des Orcins, die allein als festgestellt zu betrachten ist, alle von uns angenommenen Formeln der Bestätigung bedürfen.

Die bis jetzt gewonnenen Thatsachen sind indessen schon geeignet, die Fabrikation der Orseille in gewisser Beziehung aufzuklären.

§ 2014 a. Die Orseille (Oricello, Orchilla, engl. *Archil*) des Handels ist ein violetter, zuweilen auch röthlicher Teig, der aus den oben erwähnten Flechten unter Mitwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak bei passender Temperatur erhalten wird. Schon die Römer und Griechen benutzten gewisse Flechten, um Wolle purpurroth zu färben. Seit Jahrhunderten sind auch in Schottland, Irland und Schweden Flechten zum Rothfärben angewendet worden. Am Anfang des 14. Jahrhunderts lernte ein Edelmann deutscher Abkunft, Namens Ferro oder Frederigo in Florenz, die Orseille aus den Flechten bereiten und ward dadurch der Stammvater einer einflussreichen florentinischen Familie, die nach dem Gewerbe die Orcellarii, später Ruccellai genannt wurden [1]). Man bezog die erforderlichen Flechten ausschliesslich aus der Levante, später von den canarischen Inseln, dem grünen Vorgebirge etc., bis man sie endlich auch im nördlichen Europa fand.

Die Fabrikation der Orseille wird von den Fabrikanten immer noch sehr geheim gehalten. Das, was man über das Technische der Fabrikation weiss, ist Folgendes [2]):

Nach der älteren Fabrikation werden zerschnittene und durch Abwaschen von Staub, Sand, Erde etc. gereinigte Flechten unter Mühlsteinen zerrieben und in hölzernen Kästen, die mit gut schliessenden Deckeln versehen sind, mit Harn übergossen (auf 100 Kilogr. Flechten 120 Liter Harn); es wird oft umgerührt. Nach einigen Tagen setzt man Kalk (5 Kilogr.), arsenige Säure ($^1/_8$ Kilogr.) und Alaun ($^1/_8$ Kilogr.) hinzu. Sobald die Reaction heftiger zu werden beginnt, rührt man halbstündlich oder stündlich um. Nach einigen Tagen wird wieder Kalk zugesetzt und gut umgerührt, worauf die Masse 4 bis 6 Wochen lang stehen bleibt. Es muss jedoch einige Mal

---

1) Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen, Bd. L. p. 334.
2) v. Fehling, Handwörterbuch der Chemie, Bd. V. p. 744.

umgerührt werden, damit die Luft besser auf den Teig einwirken könne.

Anstatt des Harns und des Kalkes kann man eine schwache Lösung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak anwenden, die man entweder durch Destillation von Harn mit Kalk oder aus dem Condensationswasser der Steinkohlengasfabriken erhält. Es ist unzweifelhaft, dass man den Harn wegen des sich bei dessen Fäulniss bildenden Ammoniaks anwendet und dass man den Kalk zur Entwickelung des Ammoniaks hinzusetzt; der überschüssig zugesetzte Kalk mag die Umwandelung der Flechtensäuren in Orcin und dessen Ueberführung in Orcein beschleunigen. Ob die weiteren Bestandtheile des Harns, namentlich die darin enthaltenen fermentartigen Stoffe vortheilhaft einwirken, ist zweifelhaft; dass die Fermente durch eigentliche Fäulniss leicht einen Theil des schon gebildeten Farbstoffs zerstören können, ist sehr wahrscheinlich und der Zusatz von arseniger Säure und Alaun soll wohl nur der Fäulniss entgegenwirken.

Dass vielfache Nebenumstände, so die Mengenverhältnisse, die Natur der Zusätze, die Temperatur des Lokales etc. bei der Orseillebereitung von wesentlichem Einflusse sind, steht unzweifelhaft fest, jedoch influiren auf den Process der Farbstoffbildung wie es scheint noch andere, noch nicht gehörig erkannte Umstände, so dass der Fabrikant den Erfolg nicht in seiner Gewalt hat, sondern unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Producte erhält.

Neuerdings sind hinsichtlich der Orseillefabrikation zwei Vorschläge gemacht worden, so schlägt Robinson [1]) vor, den Teig der Flechten mit dem Ammoniak wiederholt durch einen Cylinder zu treiben, dessen Boden durchlöchert ist, um die Masse auf diese Weise mit der Luft in die innigste Berührung zu bringen.

Chaudois [2]) will zuerst die Flechten mit Wasser ausziehen und dann dieses Extract mit Ammoniak oder Harn wie gewöhnlich behandeln.

Die Orseille ist verschieden reich an Farbstoff (Orcein), je nach den verwendeten Flechten und der Art der Behandlung, sie enthält ausserdem auch die unlöslichen Bestandtheile der Flechten, Holz-

---

1) Robinson, Dingler's polytechn. Journ. CXVI. p. 248.

2) Ach. Chaudois, Chemic. Gazette 1849 p. 456; Pharm. Centralbl. 1850 p. 42.

faser, Salze u. s. w. Diese unlöslichen Bestandtheile lassen sich dadurch trennen, dass man den Teig mit Wasser auszieht, wobei die Farbstoffe sich lösen; die Lösung wird sodann bei niederer Temperatur, am zweckmässigsten in einer Vacuumpfanne, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Dieses Extract heisst Orseilleextract oder Orseillecarmin. 1 Kilogr. Orseille giebt $^1/_2$ Kilogr. Extract.

Die Orseille wird hauptsächlich in der Färberei verwendet; das Extract mehr in der Kattundruckerei. Die Farbe lässt sich ohne Beize anwenden; sie wird zum Färben von Wolle und Seide benutzt und färbt diese amaranth-, granat- bis carmoisinroth. Auf Baumwolle sie zu befestigen, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Die Orseillefarbe ist nicht ächt; sie leidet schon am Sonnenlichte, aber die Farben haben Glanz, sind feurig und lebhaft.

Die Orseillefabrikation ist hauptsächlich in Frankreich heimisch; auch in England bereitet man Orseille, die bessere Sorte *archil* genannt, und eine geringere Sorte, *cudbear* oder Persio, welche beide also nur verschiedene Qualitäten eines und desselben Präparates vorstellen.

Wenn man, anstatt die Flechten und namentlich die *Roccella tinctoria* der Einwirkung des Ammoniaks allein auszusetzen, auf dieselben ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Ammoniak einwirken lässt, so bildet sich unter Mitwirkung der Luft zuerst eine rothe Farbe, die aber bald in Blau übergeht. Mit dem so erhaltenen Teig, den man durch Kreide und Gyps consistenter macht, stellt man den Lakmus (§ 2037) dar.

§ 2015. Die farbstoffgebenden Säuren sind in denjenigen Flechten, deren man sich zur Orseillefabrikation bedient, in verhältnissmässig geringer Menge enthalten. *Roccella Montagnei* von Angola enthält etwa 12 Proc. davon, die südamerikanischen Flechten etwa 7 Proc., die vom Vorgebirge der guten Hoffnung zwischen $2^1/_2$ Proc. Stenhouse glaubt, dass es vortheilhaft sei, an Ort und Stelle diese Farbstoffe auszuziehen, wodurch bedeutend an Transportkosten erspart werden würde. Diese Operation könnte auf sehr einfache Weise ausgeführt werden; man braucht nur die Flechten mit Kalk in hölzernen Kufen zu maceriren und das Extract mit Salzsäure oder Essigsäure zu sättigen. Der gallertartige Niederschlag (von Lecanor-

säure, Erythrinsäure etc.) könnte auf Leinwand aufgesammelt und bei gelinder Wärme getrocknet werden.

Derselbe Chemiker hat den Vorschlag gemacht, den Gehalt der Flechten vermittelst einer titrirten Lösung von Chlorkalk zu bestimmen. Das Kalkextract nimmt mit dieser Flüssigkeit zusammengebracht, eine rothe Färbung an, die nach einigen Minuten verschwindet und nur eine gelbe oder gelblichbraune Färbung zurücklässt; man schüttelt um und setzt eine neue Menge Chlorkalk hinzu, so lange als noch diese Färbung entsteht. Man bestimmt nun die Menge des Chlorkalkes, die erforderlich war, um den Farbstoff der Flechten zu zerstören.

Man könnte auch die Flechtenfarbe in der Weise ausführen, dass man das Gewicht des Niederschlages bestimmte, den Salzsäure oder Essigsäure in dem Extract, das mit einem bestimmten Gewichte von Flechten mittelst Kalkmilch erhalten worden ist, hervorbringt.

§ 2016. Chrysophansäure [1]) (von χρυσός, Gold und φαίνω, ich scheine), Parietinsäure, Rheïnsäure, Rheïn, Rhabarbersäure, Rhabarbarin, Rhabarbergelb, Rhabarberbitter, Rheumin, Rhaponticin, Rumicin, $C_{20}H_8O_6$ (?).

Die Chrysophansäure (die schon im unreinen Zustande von Herberger, Dulk und Brandes dargestellt worden war, bildet zum Theil den gelben Farbstoff der Rhabarberwurzel und der *Parmelia parietina* Ach. Rochleder und Heldt haben sie zuerst im reinen Zustande aus der erwähnten Flechte dargestellt und analysirt; Döpping und Schlossberger aus der Rhabarberwurzel erhalten.

Man stellt die Chrysophansäure am schnellsten und bequemsten nach folgender von Brem (unter Rochleder's Leitung) ausgeführten Methode dar:

---

1) Herberger, Buchn. Repert. XXXVIII. p. 183; Brandes, Archiv der Pharm. VI. p. 11, Dulk, ibid. XVII p. 26; Brandes und Leber, ibid. XVII. p. 42; Rochleder und Heldt, Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 12; Döpping und Schlossberger, ibid. L. p. 215; R. D. Thomson, Journ. für prakt. Chem. XXXIII. p. 218; Rochleder (1855), Journ. für prakt. Chem. LXVI. p. 246

Die Vulpinsäure aus der Wolfsflechte (*Lichen vulpinus* L., *Evernia vulpina* Ach.) ist wahrscheinlich mit der Chrysophansäure identisch (Béhert, Journ. de Pharm. XVII. p. 196); dasselbe gilt vielleicht auch von Lapathin und Rumicin (Rochleder, Journ. für prakt. Chem. LXVI. p. 247).

Man zieht mit sehr schwachem Weingeist, dem etwas Aetzkalilösung zugesetzt ist, die *Parmelia parietina* oder die gepulverte Rhabarber aus, seiht die Flüssigkeit durch Leinen, presst den Rückstand aus, filtrirt die Flüssigkeit und leitet einen Strom Kohlensäuregas hindurch. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man von der Flüssigkeit ab, löst ihn in Weingeist von 50 Proc., der mit etwas Kalihydrat versetzt ist, filtrirt von dem ungelöst gebliebenen Antheile ab und fällt das Filtrat mit etwas Essigsäure. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Das Filtrat mit Wasser gemischt, giebt die Chrysophansäure in Form von rein gelben Flocken, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden.

Die Chrysophansäure krystallisirt in goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln; bei 100° getrocknet, erscheint sie als eine orangegelbe, goldglänzende Masse, ähnlich dem krystallisirten Jodblei. Sie ist geruchlos und fast ohne Geschmack, löst sich kaum in kaltem Wasser; in Alkohol und Aether ist sie besonders in der Wärme in grosser Menge löslich; eine sehr verdünnte Lösung erscheint noch merklich gelb gefärbt.

Sie gab bei der Analyse:

	Rochleder u. Heldt.		*Schlossberger u. Döpping.*	$C_{20}H_8O_6$.	$C_{22}H_{10}O_6$.
Kohlenstoff	67,96	68,10	68,12	68,12	69,42
Wasserstoff	4,56	4,59	4,24	4,54	4,13
Sauerstoff	,,	,,	,,	27,34	26,45
				100,00	100,00.

Bei höherer Temperatur verdampft ein kleiner Theil der Säure unzersetzt und sublimirt in goldgelben Nadeln, der grössere Theil wird zersetzt, wobei ein kohliger Rückstand bleibt.

Die Chrysophansäure löst sich, ohne zersetzt zu werden, in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt sie aus der Lösung; verdünnte Salpetersäure verändert die Säure selbst bei fortgesetztem Kochen nicht; durch concentrirte Salpetersäure wird sie aber erst beim Kochen zersetzt und in eine rothe Substanz verwandelt, welche mit Ammoniak eine violettrothe Lösung giebt, die nun durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird, aus der sich aber beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwickelung ein violetter unlöslicher Körper abscheidet.

Sie löst sich in Alkalien mit schön dunkelrother Farbe auf; diese Färbung ist so charakteristisch, dass eine verdünnte Lösung der Säure ein äusserst empfindliches Reagens auf Alkalien abgiebt.

Ihre Lösung in Kali kann bis zur Trockne verdampft werden, ohne dass sie sich verändert; bei einem gewissen Concentrationsgrade aber, setzen sich daraus blaue oder violette Flocken ab, die sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe auflösen.

Mit Baryt und Bleioxyd bildet sie so wenig beständige Verbindungen, dass sie schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Mischt man die weingeistige Lösung der Säure mit einer weingeistigen Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich ein weisser pulvriger Niederschlag, der schon beim Sieden verschwindet, zugleich bilden sich schön carmoisinrothe gallertartige Flocken, die sich in Wasser nicht lösen. Diese Flocken zersetzen sich aber leicht und zeigen keine constante Zusammensetzung.

§ 2017. Usninsäure oder Usnein, $C_{38}H_{16}O_{14}$ (?). Diese Substanz wurde von W. Knop[1]) entdeckt, sodann von Rochleder und Heldt in mehreren Flechten gefunden, so in *Usnea florida* Hoffm., *U. hirta*, *U. plicata*, *U. barbata*, so wie in *Cladonia rangiferina*, *Parmelia purpuracea*, *Ramalina calicaris etc.*

Um die Usninsäure darzustellen, digerirt man die Flechten einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether, filtrirt und destillirt von der Flüssigkeit den grössten Theil des Aethers ab; aus dem mit Alkohol vermischten Rückstande setzen sich beim Erkalten schwefelgelbe Krystalle von Usninsäure ab, die man durch Waschen mit siedendem Alkohol reinigt.

Nach Stenhouse begleitet die Usninsäure die Everninsäure in der *Evernia prunastri*.

Nach dem genannten Chemiker stellt man die Usninsäure am vortheilhaftesten dar, wenn man wie bei der Darstellung der Lecanorsäure und Erythrinsäure die Flechten mit Kalkmilch extrahirt. *Cladonia rangiferina* und besonders *Usnea florida* geben nach diesem

---

1) W. Knop (1843), Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p. 103; Rochleder und Heldt, ibid. XLVIII. p. 12; Stenhouse, ibid. LXVIII. p. 97; Thomson, ibid. LIII. p. 252. — Thomson hat unter dem Namen Parietin eine aus *Parmelia parietina* dargestellte Substanz beschrieben, welche jedenfalls Usninsäure ist.

Verfahren sehr gute Resultate. Man fällt das Kalkextract mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus starkem, siedendem Alkohol aus.

Die Usninsäure krystallisirt in schwefelgelben, spröden, prismatischen Krystallen, welche, zerrieben, ein blasses, sehr elektrisches Pulver geben. Vom Wasser wird sie nicht benetzt; sie verhält sich gegen dasselbe wie ein Harz. In gewöhnlichem Weingeist und Aether löst sie sich selbst in der Siedehitze wenig, in beträchtlicher Menge aber in siedendem Aether; sie löst sich ferner in siedendem Terpentinöl und in heissen, fetten Oelen.

Sie gab bei der Analyse:

	Rochleder u. Heldt.		*Knop*		*Stenhouse.*
Kohlenstoff	63,54	63,25	63,74	63,70	63,62
Wasserstoff	5,09	4,88	4,85	4,95	5,03
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

	Thomson: Parietin.	$C_{38} H_{16} O_{14}$.
Kohlenstoff	63,65	64,04
Wasserstoff	4,95	4,49
Sauerstoff	,,	31,47
		100,00.

Die Krystalle der Usninsäure schmelzen bei 200° zu einer durchsichtigen, gelben, harzähnlichen Flüssigkeit, welche zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen sublimirt sie zu krystallinischen Nadeln, wobei sich jedoch auch ein Theil zersetzt; die dabei entstehende Flüssigkeit enthält Beta-Orcin; es bleibt ein Kohlerückstand.

Die Alkalien lösen die Usninsäure leicht auf; bei Gegenwart von überschüssigem Alkali färben sich die Lösungen an der Luft carmoisinroth, besonders in der Wärme. Die Flüssigkeit wird endlich ganz schwarz. Unter den Producten der Einwirkung der fixen Alkalien auf Usninsäure findet sich auch Beta-Orcin, so wie ein Harz.

Chlor verwandelt die Usninsäure in eine harzähnliche Substanz.

Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht merklich auf die Usninsäure ein. Salpetersäure verwandelt sie in der Wärme in ein gelbes Harz. Schwefelsäure löst die Usninsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher die Säure unverändert gefällt wird.

§ 2018. Die usninsauren Salze werden schon durch

schwache Säuren zersetzt; die Darstellung dieser Salze gelingt nur mit der harzfreien Säure. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind fast alle usninsauren Salze unlöslich, sie lösen sich aber in Alkohol. Aether zieht daraus die Usninsäure aus.

Das *Ammoniaksalz* erscheint in Nadeln, wenn man in in absolutem Alkohol suspendirte Usninsäure Ammoniakgas leitet.

Das *Kalisalz* scheint $C_{38} H_{15} K O_{14}$ zu enthalten. Man stellt es vermittelst einer siedenden Lösung von kohlensaurem Kali dar. Da es wenig löslich ist, so krystallisirt es beim Erkalten in grossen, farblosen Blättchen. Man krystallisirt es aus wässrigem Alkohol um. Wenn die zu dieser Darstellung benutzte Usninsäure Harz enthält, so kann dieses die Krystallisation des Salzes verhindern.

Bei 100° getrocknet, gab das Kalisalz bei der Analyse:

	Knop.	*Stenhouse.*		*Theorie.*
Kali	11,05	11,55	11,50	11,92.

Die Lösung dieses Salzes schäumt wie Seifenwasser; mit vielem Wasser verdünnt, beginnt es sich zu zersetzen, wobei sich Flocken eines sauren Salzes abscheiden.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalze, es ist aber leichter zersetzbar. Man erhält es in seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_{38} H_{15} Ba O_{14}$ lässt sich aus Alkohol leicht krystallisirt erhalten; die Lösung wird an der Luft schnell braun.

Es enthält:

	Knop.		*Theorie.*
Baryt	17,32	17,47	17,96.

Das *Kupfersalz*, $C_{38} H_{15} Cu O_{14}$ wird in Gestalt eines grünen Niederschlages erhalten; beim Reiben wird es stark elektrisch.

Es enthält bei 100°:

	Knop.	*Theorie.*
Kohlenstoff	57,15	58,91
Wasserstoff	4,38	3,89
Kupferoxyd	10,2	10,33.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der sich schnell zersetzt und dabei schwarz wird.

§ 2019. Erythrinsäure oder Erythrin, $C_{32} H_{16} O_{16}$ (?).

Diese Substanz [1]) wurde von Heeren in der *Roccella tinctoria* entdeckt und von Schunck und Stenhouse näher untersucht. Sie scheint in den meisten derjenigen Flechten enthalten zu sein, die man zur Bereitung der Orseille anwendet.

Nach Schunck kann man sie mit siedendem Wasser ausziehen; aus diesem setzt sie sich beim Erkalten in Form eines krystallinischen Pulvers ab, das man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol reinigt. (Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher sich die Erythrinsäure ausgeschieden hat, enthält in Lösung Pikroerythrin und Orcin.)

Stenhouse findet zur Darstellung der Erythrinsäure die Anwendung der Kalkmilch, wie bei der Darstellung der Lecanorsäure und Everninsäure vortheilhafter. Dieses Verfahren giebt etwa 12 Proc. Erythrinsäure vom Gewicht der Flechten.

Behandelt man die Flechten in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche Erythrinsäure und Roccellsäure enthält. Die Erythrinsäure lässt sich dadurch trennen, dass man Chlorcalcium zusetzt, wodurch roccellsaurer Kalk gefällt wird, oder, dass man beide Säuren durch Salzsäure fällt und den Niederschlag mit siedendem Wasser behandelt, welches nur die Erythrinsäure auflöst; die so erhaltene Säure ist jedoch nicht vollkommen rein, Ammoniak zieht zugleich aus ihr eine braune Substanz aus (Stenhouse).

Die Erythrinsäure krystallisirt aus ihrer Lösung in siedendem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln; Wasser fällt sie daraus in Form von Gallerte. Sie ist geruchlos, geschmack- und farblos. Sie bedarf zu ihrer Lösung 240 Th. siedendes Wasser; in Alkohol ist sie leichter löslich, eben so in Aether.

Die Lösungen röthen Lakmus (Schunck; nach Stenhouse röthen die Lösungen Lakmus nicht).

Sie gab bei der Analyse [2]):

---

1) Heeren, Schweigger's Journ. LIX. p. 313; Kane, Ann. der Chem. und Pharm. XXXIV. p. 25; Schunck, ibid. LXI. p. 69; Stenhouse, ibid. LXVIII. p. 72.

2) Die Formel $C_{32} H_{16} O_{16}$ repräsentirt die Formel der Lecanorsäure plus 2 H O.

	Schunck.		*Stenhouse.*		$C_{32} H_{16} O_{16}$.
Kohlenstoff	58,78	58,70	56,85	57,14	57,15
Wasserstoff	5,20	5,55	5,33	5,63	4,76
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	38,09
					100,00.

Die wässrige Lösung der Erythrinsäure verwandelt sich durch fortgesetztes Sieden in Pikroerythrin (Schunck); zugleich entwickelt sie Kohlensäure (Stenhouse).

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{32} H_{16} O_{16}}_{\text{Erythrinsäure.}} + 4\,HO = C_2 O_4 + \underbrace{C_{34} H_{20} O_{16}}_{\text{Pikroerythrin.}}.$$

Wird Alkohol längere Zeit mit Erythrinsäure gekocht, so bildet sich endlich eine Substanz, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung des orsellsauren Aethyloxydes zeigt; Holzgeist bildet orsellsaures Methyloxyd.

In einer Glasröhre erhitzt, giebt die Erythrinsäure ein Sublimat von Orcin.

Sie löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien auf; Säuren fällen sie aus dieser Lösung in Form einer Gallerte.

Ihre Lösung in Ammoniak giebt nach und nach an der Luft eine purpurfarbene oder dunkelrothe Lösung.

Beim Kochen mit Barytwasser giebt die Erythrinsäure kohlensauren Baryt und Orcin (Schunck). Sättigt man sie mit Kalk oder Baryt und lässt die neutralisirte Lösung einige Zeit lang sieden, so erhält man eine Säure[1]), die Erythrelinsäure, die der Orsellesäure sehr ähnlich ist, und Pikroerythrin; die neue Säure aber bildet sich nur in sehr geringer Menge, während das Pikroerythrin vorherrscht (Stenhouse).

Die weingeistige Lösung der Erythrinsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; wenn man aber letzteres Salz zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure setzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der beim Sieden sich schwärzt und die Wände des

1) Nach Stenhouse krystallisirt diese Säure in kleinen, glimmerartigen Schuppen, die sehr sauer schmecken und sich in Wasser etwas schwerer lösen als die Orsellsäure. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich Orcin. Mit Baryt bildet sich ein leicht lösliches, in langen Prismen krystallisirendes Salz. Dies sind unstreitig die Charaktere der Orsellsäure.

Glases mit einem Silberspiegel überkleidet. Goldchlorid wird durch Sieden mit einer alkoholischen Lösung der Erythrinsäure nicht verändert.

Eisenchlorid ertheilt der Säure eine dunkelpurpurrothe Färbung; Zusatz von Ammoniak führt sie in Gelb über, ohne Oxyd zu fällen, wenn man nicht das Gemisch bis zum Sieden erhitzt.

Eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd fällt die Erythrinsäure nicht; wohl aber wird diese Säure durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der Bleiniederschlag enthält 59,12 Proc. Bleioxyd.

§ 2020. Picroerythrin, $C_{30} H_{20} O_{16}$ (?). Das Picroerythrin ist nach Schunck[1]) das Product der Einwirkung von siedendem Wasser auf Erythrinsäure. Behandelt man diese Säure einige Zeit lang mit siedendem Wasser, so löst sie sich auf; die Flüssigkeit nimmt einen bitteren Geschmack an und scheidet beim Erkalten keine Erythrinsäure mehr ab. Beim Abdampfen erhält man eine braune, klebrige Substanz, die nach einiger Zeit krystallinisch wird; man behandelt sie mit kaltem Wasser, welches das Picroerythrin im reinen Zustande zurücklässt.

Stenhouse kocht die Erythrinsäure, nachdem er dieselbe mit Kalk oder Baryt gesättigt hat, sättigt mit Salzsäure, um die Erythrelinsäure zu fällen, filtrirt und lässt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen. Das Picroerythrin setzt sich sodann in gelblichen Krystallen ab, die man mittelst siedenden Wassers und Thierkohle reinigt.

Das Picroerythrin ist eine farblose, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht lösliche Substanz. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine Krystallmasse. Sie besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Seine Lösung röthet Lakmus etwas. Sie verändert sich nicht durch fortgesetztes Sieden mit Wasser und ätherificirt den Alkohol nicht.

Das Picroerythrin löst sich in der Kälte in den Alkalien auf.

Es gab bei der Analyse:

---

1) Schunck, a. a. O.; Stenhouse, a. a. O.

	Schunck.		*Stenhouse.*		$C_{30}H_{20}O_{16}$.
Kohlenstoff	52,86	52,16	53,07	53,23	54,8
Wasserstoff	6,22	5,94	6,08	5,95	6,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	39,2
					100,0.

Beim Erhitzen in einem Glasrohr giebt es ein Sublimat von Orcin.

Beim Kochen mit Barytwasser giebt es kohlensauren Baryt und eine Flüssigkeit, welche Orcin enthält, so wie Erythromannit (Stenhouse).

Seine Lösung wird an der Luft sehr bald roth gefärbt.

Die Reaction geschieht vielleicht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{30}H_{20}O_{16}}_{\text{Picroerythrin.}} + 4\,HO = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{C_{14}H_{16}O_{12}}_{\text{Erythromannit.}}$$

Seine wässrige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, wohl aber durch basisch essigsaures Bleioxyd; der Niederschlag enthält 68,94 Proc. Bleioxyd. Mit Eisenchlorid nimmt sie eine schöne Purpurfarbe an. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Siedehitze nicht reducirt; bei Gegenwart von Ammoniak geschieht aber die Reduction sehr leicht. Goldchlorid wird durch Sieden mit einer Lösung von Picroerythrin nach und nach reducirt.

§ 2021. Erythromannit [1]), Erythroglucin, Pseudo-Orcin, $C_{14}H_{16}O_{12} + Aq.$ (?) [2]). Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Picroerythrins. Stenhouse schlägt vor, ihn auf folgende Weise darzustellen: Man kocht den mit Kalk und Wasser bereiteten Auszug der *Roccella Montagnei* einige Stunden lang und verdampft ihn dann bis auf ein Dritttheil oder Viertheil; nach dem Erkalten wird der Kalk durch Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsdicke verdampft. Dieser Syrup besteht hauptsächlich aus Orcin und Erythromannit, gemischt mit einem rothen Farbstoff und einer harzähnlichen Substanz. Man lässt während einiger Tage Aether oder starken Weingeist auf ihn einwirken,

---

1) Stenhouse (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 78; LXX. p. 225; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 755; ibid. 1849 p. 460.

2) Rud. Wagner (Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 125) hat die Aehnlichkeit des Erythromannits mit dem Phycit (vergl. Bd. II. p. 666) hervorgehoben und ist der Ansicht, dass beide Körper identisch seien.

wodurch sich das Orcin und ein Theil der färbenden Materie auflösen und der Erythromannit sich in kleinen, glänzenden Krystallen ausscheidet, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt werden.

Die Krystalle des Erythromannits gehören dem Tetragonalsysteme an. Nach Miller's Bestimmung bilden sie die Combination P. ∞ P ∞ mit einer quadratischen Pyramide dritter Ordnung $\frac{3\,P\,3}{2}$, welche die Hälfte der Combinationskanten zwischen P und ∞ P ∞ abstumpft (P : P in den Endkanten = 141° 2′; in den Seitenkanten = 123° 43′; P : ∞ P ∞ = 109° 29′; 3 P 3 : ∞ P ∞ = 138° 42′).

Der Erythromannit ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung ist vollkommen neutral. Sie besitzt einen süssen Geschmack, der aber schwächer als der des Orcins ist.

Er ist nicht gährungsfähig. Bei dem Trocknen im luftleeren Raume und bei 100° verliert er kein Wasser.

Bei der Analyse gab er:

	Stenhouse.			$C_{14}H_{16}O_{12} + Aq.$ [1])
Kohlenstoff	39,46	39,43	39,36	40,9
Wasserstoff	8,55	8,30	8,60	8,3
Sauerstoff	,,	,,	,,	50,8
				100,0.

Nach dieser Zusammensetzung scheint es, als sei das Erythromannit homolog mit dem Mannit.

Auf einem Platinbleche erhitzt, riecht es nach gebranntem Zucker.

Ammoniak und Chlorkalk sind ohne Einwirkung auf ihn; ätzende und kohlensaure Alkalien ebenfalls.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt ihn in der Kälte nicht; beim Erhitzen findet Bräunung statt. Gewöhnliche Salpetersäure greift ihn in der Kälte nicht an; siedende Oxalsäure verwandelt ihn in

---

1) Die Formel $C_{14}\,H_{16}\,O_{12}$ ist gleich der Formel des Orcins plus 8 H O:

$$\underbrace{C_{14}\,H_8\,O_{12}}_{\text{Erythromannit.}} = \underbrace{C_{14}\,H_8\,O_4}_{\text{Orcin.}} + 8\,H\,O.$$

Diese Beziehung giebt der für den Erythromannit angenommenen Formel einige Wahrscheinlichkeit.

Stenhouse nimmt die Formel $C_{16}\,H_{12}\,O_{16}$ an, Strecker $C_{16}\,H_{20}\,O_{16}$.

Oxalsäure. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt ihn in eine eigenthümliche Nitroverbindung.

Brom greift ihn nicht an.

Die Lösung des Erythromannits wird weder durch neutrales, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; durch Silber- und Kupfersalz allein oder mit Ammoniak versetzt, wird sie gleichfalls nicht getrübt.

§ 2022. Wenn man Erythromannit in kleinen Portionen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure einträgt, nach vollendeter Lösung ein dem der angewendeten Salpetersäure gleiches Gewicht, oder etwas mehr, an Schwefelsäure zusetzt, den allmälig entstehenden Krystallbrei auf einen mit Asbest verstopften Trichter bringt, nach Abtropfen der Säure mit kaltem Wasser abwäscht, auspresst und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man den Nitro-Erythromannit. Er krystallisirt in grossblättrigen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen, welche bei 61° schmelzen und nach dem Erkalten krystallinisch erstarren, bei stärkerem Erhitzen sich entzünden und rasch verbrennen und durch einen Hammerschlag detoniren, sich also dem Nitromannit ganz ähnlich verhalten.

Im leeren Raume getrocknet, gab dieser Körper bei der Analyse:

	Stenhouse.		$C_{14} H_{10} (N O_4)_6 O_{12}$.
Kohlenstoff	16,56	16,68	18,02
Wasserstoff	2,46	2,50	2,14
Stickstoff [1])	17,83	17,83	18,82
Sauerstoff	„	„	61,82
			100,00.

Aus dieser Zusammensetzung scheint hervorzugehen, dass der Nitro-Erythromannit mit dem Nitromannit (§ 1002) homolog sei.

§ 2023. Lecanorsäure, Lecanorin, Alpha-Orsellsäure, Beta-Orsellsäure, $C_{32} H_{14} O_{14}$ (?). Dieser Körper [2]) wurde von

1) Der Stickstoff ist nach der qualitativen Methode bestimmt worden.

2) Schunck (1842), Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 157; LIV. p. 264; LXI. p. 72; Rochleder und Heldt, ibid. XLVIII. p. 1; Stenhouse, ibid. LXVIII. p. 61; LXX. p. 218; Strecker, ibid. LXVIII. p. 112; Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 315; Robiquet, ibid. XLII. p. 236.

Schunck aus verschiedenen Flechten der Arten *Lecanora* und *Variolaria* dargestellt. Man verwandelt zuerst die Flechten in Pulver und zieht sie in einem Verdrängungsapparate mit Aether aus; nachdem der Aether abdestillirt worden, erhält man einen Rückstand, den man auf einem Trichter sammelt und mit Aether wäscht, bis er farblos geworden ist; man zieht ihn sodann mit Wasser aus und löst und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Nach Rochleder und Heldt ist es bei dieser Darstellung vortheilhaft, Ammoniak beim Behandeln der Flechten anzuwenden; wenigstens ist es diesen Chemikern mit Hülfe dieses Lösungsmittels möglich gewesen, aus der *Evernia prunastri* Lecanorsäure darzustellen. Man zieht die Flechte mit einem Gemenge von Ammoniak und Weingeist aus, setzt zu dem Auszug $^1/_3$ Volumen Wasser und sättigt ihn mit Essigsäure. Die Lecanorsäure schlägt sich dadurch in grauen Flocken nieder, die man auswäscht, bei 100° trocknet und sie in einer kleinen Menge absoluten und siedenden Alkohols löst. Die Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten.

Stenhouse bewirkt die Extraction der Lecanorsäure (Alpha-Orsellsäure) mit Hülfe von Kalk. Die Flechte (die südamerikanische Varietät von *Roccella tinctoria*) wird zerschnitten, einige Stunden lang mit Wasser macerirt und dann mit Kalkhydrat versetzt, nach dem Umrühren und Absetzenlassen die gelblich gefärbte Flüssigkeit hinweggenommen, der Rückstand wieder mit Wasser angerührt und ausgepresst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Flüssigkeit scheidet sich die Lecanorsäure als weisser, gelatinöser Niederschlag aus, welcher gewaschen und auf einer Gypsplatte getrocknet in warmem Weingeist, ohne zu kochen, gelöst wird, wo die Säure bei dem Erkalten sich in kleinen, weissen, sternförmig vereinigten Nadeln absetzt.

Die Lecanorsäure ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig

---

Das von Robiquet im Jahre 1829 aus *Variolaria dealbata* D. C. dargestellte Variolarin ist wahrscheinlich nur Lecanorsäure.

Stenhouse nimmt die Existenz zweier verschiedener Säuren in der südamerikanischen Varietät von *Roccella tinctoria* und in der vom Cap der guten Hoffnung an. Die erstere soll Alpha-Orsellsäure, die letztere Beta-Orsellsäure enthalten. Ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung sind aber einander so ähnlich, dass Gerhardt sich bewogen fühlte, einen Unterschied zwischen diesen beiden Säuren nicht gelten zu lassen.

löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem, löslich in Aether und Essigsäure. (Nach Schunck braucht 1 Th. Lecanorsäure zu seiner Lösung 2500 Th. siedendes Wasser, 150 Th. Alkohol von 80 Proc. bei 15°; 5,15 Th. siedenden Alkohol und 80 Th. Aether bei 15,5°. Die Lösungen röthen Lakmus.)

Die Analyse der Lecanorsäure gab folgende Resultate:

	Schunck.		*Rochleder u. Heldt.*	*Schunck* [1]).		
Kohlenstoff	59,57	60,24	59,73	56,43	58,94	59,27
Wasserstoff	4,58	4,55	4,79	4,92	4,54	4,66
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,
	Stenhouse [2]).			*Stenhouse* [3]).		$C_{32}H_{14}O_{14}$.
Kohlenstoff	59,65	60,98	60,78	60,07	60,20	60,37
Wasserstoff	5,03	5,00	4,96	5,06	5,26	4,40
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	35,23
						100,00.

Die krystallisirte Lecanorsäure verliert bei 100° nichts von ihrem Gewichte.

Sie löst sich in der Kälte leicht in Baryt- und Kalkwasser auf und wird durch Säuren aus diesen Lösungen als Gallerte gefällt. Wenn man die Lösung der mit Kalk oder Baryt gesättigten Säure bis zum Sieden erhitzt, so bildet sich orsellsaurer Kalk, der in Wasser sich weit leichter löst als der lecanorsaure Kalk. Setzt man das Sieden fort, so setzt sich kohlensaurer Kalk ab und die Flüssigkeit enthält dann Orcin.

Diese Umwandelungen lassen sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{14}}_{\text{Lecanorsäure.}} + 2\,HO = 2\,C_{16}H_8O_8$$

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}.$$

An der Luft nimmt die ammoniakalische Lösung der Säure nach und nach eine schön purpurrothe Färbung an (Orceïn).

---

1) Bei diesen einige Jahre früher als die übrigen angestellten Analysen scheint Schunck Lecanorsäure angewendet zu haben, die schon zum Theil in Orsellsäure übergegangen war. (Die Orsellsäure enthält nur 57,15 Proc. Kohlenstoff.)

2) Alpha-Orsellsäure.

3) Beta-Orsellsäure.

Bei der trocknen Destillation giebt die Lecanorsäure ein brenzliches Oel und Orcin.

In der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure hingestellt, verwandelt sich die Lecanorsäure endlich auch in Orcin.

Salpetersäure führt die Lecanorsäure in der Siedehitze in Oxalsäure über. Siedende Essigsäure löst sie leicht auf und scheidet sie beim Erkalten in kleinen Nadeln ab.

Leitet man einen Strom salzsaures Gas in eine siedend gesättigte Lösung von Lecanorsäure in absolutem Alkohol und erhitzt darauf das Product im Wasserbade, um die flüchtigsten Theile auszutreiben, so scheidet Wasser aus dem Rückstande eine harzähnliche Substanz ab. Dieses Product ist krystallisirbar und bildet das orsellsaure Aethyloxyd (Pseuderythrin). Man erhält es auch einfach durch Kochen der Lecanorsäure mit Alkohol.

Mit Chlorkalk zusammengebracht, nimmt die Lecanorsäure sogleich eine rothe Färbung an, die schnell in Braun oder Gelb übergeht.

Ihre ammoniakalische Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd weiss, der Niederschlag wird aber schnell reducirt. Sie fällt auch basisch essigsaures Bleioxyd.

Eine weingeistige Lösung von Lecanorsäure wird von einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd nicht sofort gefällt; mit der Zeit bildet sich aber ein hellapfelgrüner Niederschlag. Sie fällt weingeistige Lösungen von neutralem essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd nicht.

Einige Tropfen Eisenchloridlösung bewirken in einer weingeistigen Lösung von Lecanorsäure eine dunkelpurpurrothe Färbung.

§ 2024. Die lecanorsauren Salze zersetzen sich in Lösung besonders in der Wärme nach und nach in Orsellsäure und Orcin.

Das *Barytsalz*, $C_{32} H_{13} Ba O_{14}$ wird erhalten, indem man in der Kälte Lecanorsäure in Barytwasser auflöst, durch die Lösung einen Strom Kohlensäuregas leitet und den Niederschlag mit siedendem Alkohol behandelt, aus welchem sich der lecanorsaure Baryt in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet.

Dieses Salz gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		Theorie.
Kohlenstoff	49,86	49,18	49,87
Wasserstoff	3,83	3,79	3,37
Baryt	19,49	19,34	19,73.

Das *Kalksalz* ist ein gallertartiger Niederschlag, leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird erhalten, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Lecanorsäure mit Chlorcalcium zusammenbringt (Schunck).

Das *Bleisalz* bildet sich nach Rochleder und Heldt als Niederschlag, wenn man siedende und weingeistige Lösungen von Lecanorsäure und essigsaurem Bleioxyd zusammenbringt. (Dieser Niederschlag gab bei der Analyse 37,71 Kohlenstoff, 2,73 Wasserstoff; Gerhardt glaubt, dass er zum grössten Theile aus orsellsaurem Bleioxyd bestand.)

§ 2025. Orsellsäure oder Alpha-Orsellinsäure, $C_{16}H_8O_8$. Diese Säure ist ein Umwandelungsproduct der Lecanorsäure. Zertheilt man letztere Säure in Wasser und neutralisirt sorgfältig mit Kalk oder Baryt und erhitzt bis zum Sieden, so bildet sich orsellsaures Salz, das weit leichter ist, als das entsprechende lecanorsaure Salz. Das Sieden darf aber nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden, ausserdem würde sich unter Abscheiden von kohlensaurem Kalk Orcin bilden. Man scheidet aus dem Kalksalze die Orsellsäure vermittelst Salzsäure ab.

Die Orsellsäure setzt sich in Gestalt eines gallertartigen Niederschlages ab; man krystallisirt sie aus Alkohol oder warmem Wasser um, aus welchen Flüssigkeiten sie sich in prismatischen Krystallen abscheidet.

Sie enthält:

	Stenhouse.		Theorie.
Kohlenstoff	57,99	57,90	57,15
Wasserstoff	5,25	5,08	4,76
Sauerstoff	,,	,,	38,09
			100,00.

Sie löst sich leichter in Wasser als die Lecanorsäure; sie ist gleichfalls löslich in Aether. Ihre wässrige Lösung ist von etwas bitterem und saurem Geschmack und röthet Lakmus. Erhält man sie lange Zeit im Sieden, so entwickelt sich Kohlensäure und bildet Orcin.

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellsäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}.$$

Mit Chlorkalk nimmt sie vorübergehende rothbraune oder violette Färbung an. Ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft nach und nach roth.

Die orseillsauren Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich. Bei Gegenwart von überschüssiger Base zersetzen sie sich leicht in der Wärme unter Bildung von kohlensaurem Salz und Orcin.

Das *Barytsalz*, $C_{16}H_7BaO_8$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und setzt sich aus diesen Lösungen in vierseitigen Prismen ab. Man erhält es auf Zusatz von Aetzbaryt zu einer alkoholischen Lösung von Orseillesäure, wobei, um eine Zersetzung des Salzes zu vermeiden, die Säure im Ueberschusse gehalten werden muss. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ein, sättigt die überschüssige Säure und stellt die Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Das Salz wird im leeren Raume getrocknet, da es bei 100° sich zersetzt.

Es gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		*Theorie.*
Kohlenstoff	41,29		40,78
Wasserstoff	3,63		2,97
Baryt	31,94	31,77	32,45.

§ 2026. Orseillsaures Methyloxyd[1], $C_{16}H_7(C_2H_3)O_8 = C_{18}H_{10}O_8$; man erhält diese Verbindung durch mehrstündiges Sieden von Lecanorsäure oder Erythrinsäure mit Holzgeist. Man verdampft die Flüssigkeit zur Trockne und löst den Rückstand in siedendem Wasser, aus welchem sich die Verbindung in seidenglänzenden Nadeln absetzt. Sie ist unzersetzt flüchtig, leichter löslich in Wasser als das orseillsaure Aethyloxyd, mit welchem sie übrigens alle Reactionen gemein hat.

Orseillsaures Aethyloxyd, $C_{16}H_7(C_4H_5)O_8 = C_{20}H_{12}O_8$, auch Lecanoräther oder Erythrinäther genannt, ist schon vor längerer Zeit von Heeren unter dem Namen *Pseuderythrin* beschrieben worden. Es bildet sich leicht, wenn man eine weingeistige Lösung von Lecanorsäure einige Stunden lang sieden lässt. Beim

1) Schunck (1845), a. a. O.; Stenhouse, a. a. O.

Erkalten scheidet es sich in Krystallblättchen oder Nadeln ab; in der Mutterlauge ist viel Orcin enthalten. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Leitet man salzsaures Gas durch eine warm gesättigte weingeistige Lösung von Lecanorsäure und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade ab, um den grössten Theil der Salzsäure zu verjagen, so scheidet Wasser sodann eine schwärzlichgrüne Harzmasse ab, die fast gänzlich aus orseillsaurem Aethyloxyd besteht. Man reinigt es, wie oben angegeben.

Derselbe Aether bildet sich auch beim Kochen von Erythrinsäure mit Alkohol.

Das orseillsaure Aethyloxyd ist in kaltem Wasser kaum löslich; es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, so wie in alkalischen Flüssigkeiten, aus welchen es durch eine Säure unverändert gefällt wird. Die wässrige Lösung ist neutral. Sie wird schnell braun; diese Färbung tritt sehr bald bei Lösungen in fixen Alkalien ein. Die ammoniakalische Lösung nimmt an der Luft eine weinrothe Färbung an.

Es gab bei der Analyse:

	Kane[1]).		*Schunck.*		*Schunck.*	
	a.	a.	b.	b.	c.	c.
Kohlenstoff	60,45	60,42	60,65	60,72	60,63	60,72
Wasserstoff	6,20	6,31	6,13	6,14	6,13	6,14
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,

	Stenhouse.		*Stenhouse.*		*Theorie.*
	d.	d.	e.	e.	
Kohlenstoff	60,65	60,74	61,24	61,13	61,23
Wasserstoff	6,33	6,31	6,26	6,15	6,12
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	32,65
					100,00.

Das orseillsaure Aethyloxyd schmilzt etwas über 120°, ohne Wasser zu verlieren (Heeren; bei 104,5° Kane); in Wasser erhitzt, schmilzt es schon bei dessen Siedepunkt. Es lässt sich unverändert sublimiren.

Es löst sich in ätzenden Alkalien, Säuren fällen es aus diesen

1) Die Substanz war dargestellt durch Sieden mit Alkohol *a*) der Roccellaflechte, *b*) der Erythrinsäure, *c*) der Lecanorsäure, *d*) der Erythrinsäure, *e*) der Alpha-Orseillsäure.

Lösungen unverändert und krystallisirt. Mit Alkalien gekocht, entwickelt es Alkohol und giebt Orcin. Wendet man Aetzbaryt an, so setzt sich kohlensaurer Baryt ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht auf, Wasser fällt ihn aus der Lösung unverändert. Das Gemisch bräunt sich beim Sieden. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure.

Eine Lösung von orseillsaurem Aethyloxyd fällt wässrige Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und schwefelsaurem Kupferoxyd nicht; wohl aber fällt sie basisch essigsaures Bleioxyd. Eisenchlorid wird schmutzigroth gefällt. Sie reducirt in der Wärme ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd, so wie Goldchlorid.

Die *Bleiverbindung* des orseillsauren Aethyloxydes scheint nach folgender Analyse $C_{20}H_{12}O_8$, 8 PbO zu enthalten:

	Kane.	*Theorie.*
Kohlenstoff	11,73	10,9
Wasserstoff	1,32	1,1
Bleioxyd	80,59	82,0.

§ 2027. Kane beschrieb zwei Zersetzungsproducte des orseillsauren Aethyloxydes.

Das eine derselben, Amarythrin genannt, bildet sich nach diesem Chemiker, wenn man orseillsaures Aethyloxyd in warmem Wasser löst und einige Tage lang der Einwirkung der Luft aussetzt. Das Product wird dann in den leeren Raum über Schwefelsäure, sodann in ein Sandbad gestellt; man erhält auf diese Weise eine braune, in Wasser leicht lösliche Masse, die sich weniger leicht in Alkohol, nicht in Aether löst, einen bitteren und zugleich süssen Geschmack besitzt und nach gebranntem Zucker riecht. Das Product wird selbst durch mehrstündiges Verweilen im Sandbade nicht fest. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen röthlichbraunen Niederschlag, welcher enthält [1]):

	Kane.	
Kohlenstoff	27,92	27,46
Wasserstoff	2,96	2,72
Bleioxyd	45,62	45,90.

1) Bei diesen, so wie bei den folgenden Analysen ist der Kohlenstoff nach dem älteren Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet worden.

Wenn man das halbflüssige Amarythrin monatelang der Luft aussetzt, so verwandelt es sich nach und nach in eine Masse körniger, etwas gefärbter Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. Diese Substanz, welcher Kane den Namen Telerythrin giebt, ist neutral, besitzt einen süssen und zugleich bitteren Geschmack und fällt basisch essigsaures Bleioxyd. Ihre ammoniakalische Lösung wird nach und nach weinroth.

Das Telerythrin gab bei der Analyse:

	Kane.		$C_{14}H_8O_{12}$ (?).
Kohlenstoff	44,79	45,35	45,1
Wasserstoff	6,78	6,67	3,2
Sauerstoff	„	„	51,7
			100,0.

Vielleicht ist das Telerythrin ein Oxydationsproduct des Oreins.

§ 2028. Parellsäure oder Parellin, $C_{18}H_8O_8$ (?). Schunck [1]) bezeichnet mit diesem Namen eine eigenthümliche Säure, die man bei der Darstellung der Lecanorsäure, zuweilen mit letzterer gemengt, erhält. Man kann sie aus den Flechten mit siedendem Alkohol ausziehen: nachdem der Auszug einige Zeit lang gekocht worden ist, dampft man ihn zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser, welches das durch die Einwirkung von Alkohol auf die Lecanorsäure gebildete orseillsaure Aethyloxyd aufnimmt. Der Rückstand wird hierauf in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Parellsäure krystallinisch ab.

Die Parellsäure bildet farblose Nadeln, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die sich beim langsamen Verdunsten absetzenden Krystalle sind gewöhnlich glänzend und schwerer. Ihre weingeistige Lösung röthet Lakmus und schmeckt sehr bitter; Wasser fällt daraus die Parellsäure in Gestalt einer Gallerte.

Die in Nadeln krystallisirte Säure verliert bei 100° 6,51 Proc. Krystallwasser.

Die so getrocknete Säure gab bei der Analyse:

1) Schunck (1845), Ann. der Chem. und Pharm. LIV. p. 374; Pharm. Centralbl. 1845 p. 730 und 744.

	Schunck [1].		$C_{18} H_6 O_8$.
Kohlenstoff	60,70	61,84	60,7
Wasserstoff	3,36	3,42	3,3
Sauerstoff	,,	,,	36,0
			100,0.

Es ist möglich, dass die Parellsäure ein Zersetzungsproduct der Lecanorsäure sei, denn man hat:

$$\underbrace{C_{32} H_{14} O_{14}}_{\text{Lecanorsäure.}} = \underbrace{C_{18} H_6 O_8}_{\text{Parellsäure.}} + \underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Orcin.}} + 2\,HO.$$

In einer Probirröhre erhitzt, schmilzt sie; es entwickeln sich Dämpfe, welche sich in dem kälteren Theile der Röhre zu einem fest und oft krystallinisch werdenden Oele verdichten; nach einiger Zeit erscheinen lange Nadeln in dem Sublimat.

Lange Zeit mit Wasser gekocht, bildet sie eine gelbe, bittere und nicht krystallisirbare Substanz.

Mit Salpetersäure erhitzt, wird die Parellsäure unter Entwickelung dicker, rother Dämpfe zersetzt und in Oxalsäure verwandelt. Siedende Essigsäure löst mehr davon als Wasser.

Mit Aetzkali behandelt, schwillt die Säure zu einer weissen, gallertartigen Masse auf, welche sich allmälig auflöst. Auf Zusatz einer starken Säure scheidet sich die Parellsäure als eine dicke Gallerte wieder aus. Erhitzt man die Lösung vorher, so entsteht durch Säuren kein Niederschlag, nach einiger Zeit aber setzen sich daraus kleine, glänzende Krystalle ab.

Wurde das Sieden zu lange fortgesetzt, so entstehen diese Krystalle nicht mehr. Sie schmelzen in siedendem Wasser, ehe sie sich lösen; sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol und setzen sich beim Abdampfen unverändert wieder ab. Sie lösen sich in Barytwasser; beim Sieden dieser Lösung bildet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Baryt und Kalk verhalten sich wie Kali.

Die Parellsäure löst sich in Ammoniak weniger leicht als in Kali. Die Lösung verliert beim Abdampfen das Ammoniak und hinterlässt die Säure in krystallinischen Nadeln. Die ammoniakalische Lösung nimmt beim Kochen eine hellcitronengelbe Farbe an, welche sich an der Luft in Braun, nicht in Roth verwandelt. Setzt man

1) Schunck giebt der Parellsäure die Formel $C_{21} H_7 O_9$.

das Kochen fort, und sobald sich die Säure auszuscheiden beginnt, frisches Ammoniak hinzu, so erhält man eine braune Lösung, welche beim Abdampfen eine braune, brüchige, durchsichtige, firnissartige Substanz zurücklässt. Während des Verdampfens bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne, braune, unlösliche Haut, wahrscheinlich wie bei dem Extractivstoffe, in Folge einer Oxydation.

Die Parellsäure treibt aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Ihre weingeistige Lösung fällt essigsaures Kupferoxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd. Sie fällt salpetersaures Silberoxyd nicht; setzt man zu dem Gemenge Ammoniak, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der beim Sieden zu metallischem Silber reducirt wird.

Durch Quecksilberchloridlösung entsteht keine Fällung. Eine wässrige, mit Goldchlorid versetzte Lösung der Parellsäure wird beim Kochen nicht verändert, aber eine Lösung der Säure in Kali setzt bei Zusatz von Goldchlorid, langsam, aber viel langsamer als Lecanorsäure unter denselben Umständen, metallisches Gold als schwarzes Pulver ab.

Das *Barytsalz* ist eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung. Man erhält sie durch Behandeln der Parellsäure mit Barytwasser. Dieselbe Verbindung entsteht durch Vermischen von Chlorbaryum mit einer ammoniakalischen Lösung der Säure, wobei ein Niederschlag von kleinen krystallinischen Nadeln entsteht. Behandelt man jetzt diese unlösliche Verbindung mit einem Ueberschusse von Barytwasser, und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Siedepunkte, so löst sie sich plötzlich vollständig auf. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich nichts aus. Kocht man die Lösung in Barytwasser längere Zeit, so wird sie gelb und es schlägt sich allmälig gelb gefärbter kohlensaurer Baryt nieder.

Das *Kupfersalz* ist ein gelblichgrüner Niederschlag.

Das *Bleisalz*, $C_{18} H_5 Pb O_8$ (?) bildet sich in grosser Menge in weissen Flocken, wenn man eine weingeistige Lösung von Parellsäure mit einer weingeistigen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mengt.

Es gab bei der Analyse:

	Schunck.	*Theorie.*
Kohlenstoff	37,86	38,4
Wasserstoff	2,73	1,7
Bleioxyd	33,72	39,8.

Die berechnete Zusammensetzung weicht, wie man sieht, ziemlich von den analytischen Resultaten ab.

Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt in der weingeistigen Lösung der Parellsäure einen reichlichen weissen Niederschlag.

§ 2029. Roccellinin [1]). Nach Stenhouse enthält die *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung zwei krystallisirbare Körper, von welchen der eine von Stenhouse *Beta-Orsellsäure* genannt, mit der Lecanorsäure (§ 2013) identisch zu sein scheint; der andere findet sich in der Flechte in grösserer Menge und hat den Namen *Roccellinin* erhalten.

Um letztere Substanz darzustellen, kocht man das gallertartige Product, das sich beim Ausziehen der Flechte mit Kalk und Wasser und Fällen dieser Flüssigkeit mit Salzsäure bildet, mit Alkohol. Die Beta-Orsellsäure verwandelt sich in oxalsaures Aethyloxyd, während das Roccellinin unverändert bleibt, welches durch Kochen mit viel starkem Weingeist gelöst wird und bei dem Erkalten sich in weissen haarförmigen Krystallen abscheidet, die sich kaum in kaltem Alkohol und Aether lösen.

Es gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		$C_{16} H_8 O_8$.	$C_{36} H_{16} O_{14}$
Kohlenstoff	62,67	62,44	64,0	62,8
Wasserstoff	4,90	4,65	4,0	4,7
Sauerstoff	,,	,,	32,0	32,5
			100,0	100,0.

Reines Roccellinin wird durch Chlorkalk gelbgrün gefärbt; es löst sich leicht in fixen Alkalien und in Ammoniak, ohne dass die Lösung an der Luft roth wird. Bei dem Kochen desselben mit Barytwasser erzeugt sich kein kohlensaurer Baryt.

Es fällt Metalloxydlösungen nicht. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure.

§ 2030. Evernsäure, $C_{34} H_{16} O_{14}$ (?). Diese mit der Lecanorsäure homologe Säure ist von Stenhouse [2]) aus *Evernia Prunastri* dargestellt worden.

---

1) Stenhouse (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 69; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 753. Vielleicht ist das Roccellinin nur Zersetzungsproduct der Lecanorsäure (Beta-Orsellsäure).

2) Nach Rochleder und Heldt (Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 1;

Man stellt die Säure dar, indem man den mit Kalk und Wasser bereiteten, hellgelben Auszug der Flechte mit Salzsäure neutralisirt und den reichlichen, flockigen, hellgelben Niederschlag wiederholt mit sehr schwachem Weingeist erwärmt, bis etwa $^2/_3$ des Niederschlages gelöst sind (der Rückstand enthält Usninsäure); die Lösungen erstarren bei dem Erkalten zu einer Masse kleiner, gelblicher Krystalle, welche durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Die Evernsäure ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen röthen Lakmus. Sie ist geruch- und geschmacklos.

Sie gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		$C_{36}H_{16}O_{14}$.	$C_{36}H_{18}O_{14}$.
Kohlenstoff	61,63	61,61	61,44	62,2
Wasserstoff	5,00	5,16	4,82	5,2
Sauerstoff	,,	,,	33,74	32,6
			100,00	100,0.

Bei der trocknen Destillation bildet sie ein brenzliches Oel und Orcin. Ihre ammoniakalische Lösung nimmt an der Luft nach und nach eine dunkelrothe Farbe an; mit Chlorkalklösung färbt sie sich gelblich.

Das *Kalisalz* bildet sich, indem man die Säure in überschüssigem Kali auflöst und in die Lösung Kohlensäuregas leitet; es entstehen kleine Krystalle des Kalisalzes, welche durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol mit Zusatz von Thierkohle gereinigt werden; sie sind dann weiss und seidenglänzend und verlieren bei 100° kein Wasser.

Es enthält:

	Stenhouse.		$C_{34}H_{15}KO_4$.	$C_{36}H_{17}KO_4$.
Kohlenstoff	55,82	55,28	55,14	56,2
Wasserstoff	4,39	4,30	4,06	4,4
Kali	12,39	12,30	12,70	12,2.

Das *Barytsalz* wird wie das Kalisalz dargestellt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich aber in schwachem Alkohol und wird in Gestalt von kleinen prismatischen Krystallen erhalten.

Berzelius' Jahresber. XXIV. p. 382) enthält *Evernia Prunastri* Lecanorsäure. Stenhouse ist der Ansicht, dass diese Chemiker nicht die richtige Flechte unter den Händen gehabt haben.

Es enthält:

	Stenhouse.		$C_{34}H_{15}BaO_4$.	$C_{36}H_{17}BaO_5$.
Kohlenstoff	50,30	50,31	49,95	52,3
Wasserstoff	4,10	3,96	3,91	4,1
Baryt	18,30	18,35	18,66	18,4.

§ 2031. Stenhouse[1]) bezeichnet mit dem Namen Gyrophorsäure eine Substanz, die von ihm aus einigen Flechten wie *Gyrophora pustulata* (in Canada *Tripe de roche* genannt), *Roccella Montagnei*, *Lecanora tartarea*, welche man in Norwegen zur Darstellung der Orseille sammelt, dargestellt worden ist. (Nach Gerhardt ist es möglich, dass diese Substanz nichts als Everninsäure oder Lecanorsäure sei.)

Stenhouse macerirt die Flechten mit Kalkmilch und zersetzt den Auszug durch Salzsäure. Es bildet sich ein gallertartiger, rothbrauner Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und zur Entfernung einer grünen, harzartigen Substanz mit schwachem Weingeist bis fast zum Kochen erhitzt wird. Das ungelöst Gebliebene wird mit viel Thierkohle und starkem Alkohol, aber nicht bis zum Kochen erwärmt, wobei eine braune, humusartige Substanz ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich die Gyrophorsäure in kleinen, warzenförmigen Krystallen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten werden.

Die Gyrophorsäure bildet im reinen Zustande kleine, weiche, farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln, die sich in kaltem und siedendem Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether schwer lösen. Die Lösungen reagiren nicht auf Lakmus, aber auf den geringsten Zusatz eines Alkalis alkalisch.

Bei dem Kochen der Gyrophorsäure mit überschüssigen Alkalien und alkalischen Erden wird sie unter Bildung von Kohlensäure zu Orcin; bei dem Kochen mit wenig Alkali wird sie in eine andere, in Wasser lösliche, deutlich sauer reagirende Säure übergeführt. Mit Chlorkalklösung giebt die Gyrophorsäure eine schöne, rothe Färbung, die jedoch weniger schnell verschwindet, als dies bei der Orsellsäure und ähnlichen Säuren der Fall ist.

---

1) Stenhouse (1849), Ann. der Chem. und Pharm. LXX. p. 218; Pharm. Centralbl. 1849 p. 625; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 488.

Sie ist selbst in stark überschüssigem, kaltem, wässrigem Ammoniak nicht löslich; mit weingeistigem Ammoniak gekocht, löst sie sich unter Zersetzung und Bildung einer anderen Säure. Mit überschüssigem Ammoniak verwandelt sie sich an der Luft langsam, den anderen Säuren der Flechten ähnlich, in purpurrothen Farbstoff.

Sie gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		
Kohlenstoff	60,81	61,16	61,12
Wasserstoff	4,90	5,20	5,0
Sauerstoff	,,	,,	,,

Bei mehrstündigem Kochen der Gyrophorsäure mit starkem Alkohol bildet sich neben etwas Orcin und einer harzähnlichen Substanz ein fester Aether, welcher die Eigenschaften des orsell- und everninsauren Aethyloxydes besitzt.

Dieser Aether gab bei der Analyse:

	Stenhouse.		*Orsellsäureäther.*	*Everninsäureäther.*
Kohlenstoff	61,33	61,31	61,23	62,86
Wasserstoff	6,31	6,19	6,12	6,67
Sauerstoff	,,	,,	32,65	30,47
			100,00	100,00.

§ 2032. Everninsäure, $C_{18}H_{10}O_8$. Löst man Everusäure in einem geringen Ueberschuss von Kali und lässt einige Zeit lang sieden, neutralisirt sodann mittelst eines Kohlensäurestromes und dampft ab, so setzen sich Krystallblättchen des Kalisalzes einer der Orsellsäure ähnlichen Säure ab. Man wäscht sie mit kaltem Alkohol oder löst sie in Wasser, worin sie sich leicht lösen und entfärbt die Lösung durch Thierkohle. Baryt eignet sich zu dieser Darstellung noch besser als Kali.

Die wässrige Lösung des so erhaltenen Salzes giebt mit Salzsäure weisse Flocken, die sich aus siedendem Wasser in seideglänzenden Krystallen absetzen.

Die Bildung dieser Säure ist von der Bildung von Orcin begleitet, vielleicht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Everusäure.}} + 2\,HO = C_2O_4 + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}.$$

Die Everninsäure ist geruch- und geschmacklos, wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in siedendem. Sie ist

leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen röthen Lakmus. In einem Probirglase erhitzt, entwickelt sie einen angenehmen Geruch und giebt ein krystallinisches Sublimat. Bei 100° verliert sie nichts am Gewicht.

Sie gab bei der Analyse [1]):

	Stenhouse.		$C_{18} H_{10} O_8$.
Kohlenstoff	59,25	59,48	59,34
Wasserstoff	5,78	5,66	5,49
Sauerstoff	,,	,,	35,17
			100,00.

Beim Kochen mit Kali bildet sie kein Orcin. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft nicht roth gefärbt.

Das *Barytsalz* krystallisirt in harten, fächerförmigen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, welcher enthält:

	Stenhouse.	$C_{18} H_9 Ag O_8$.
Kohlenstoff	37,12	37,37
Wasserstoff	3,22	3,12
Silberoxyd	40,00	40,13.

Das everninsaure Aethyloxyd, $C_{18} H_9 (C_4 H_5) O_8 = C_{22} H_{14} O_8$ wird erhalten, indem man Evernsäure einige Stunden lang mit Alkohol kocht, oder die Evernsäure in Alkohol löst, einige Stückchen Kali zusetzt, einige Zeit lang kochen lässt und die Flüssigkeit mittelst eines Stroms Chlorwasserstoffgas sättigt. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzen sich prismatische Krystalle ab, die man mit Wasser wäscht und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Dieser Aether ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Er schmilzt bei 56°, und ist unlöslich in Ammoniak, mit welchem er keine rothe Färbung giebt. Chlorkalk ist ohne Einwirkung auf diesen Aether.

Er löst sich leicht in Aetzkali; die Lösung giebt beim Sieden kein Orcin.

Er enthält:

---

1) Die Everninsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Veratrinsäure (§ 2066).

	Stenhouse.		Theorie.
Kohlenstoff	63,07	62,94	62,86
Wasserstoff	7,15	6,93	6,67
Sauerstoff	,,	,,	30,47
			100,00.

Es gelang Stenhouse nicht, diesen Aether direct durch Behandeln von Everninsäure mit absolutem Alkohol und salzsaurem Gase darzustellen.

Umwandelungsproducte der Flechtensäuren.

§ 2033. Orcin[1]) oder Alpha-Orcin, $C_{14}H_8O_4 + 2Aq$. Diese von Robiquet in der *Variolaria dealbata* entdeckte Substanz scheint fertig gebildet in mehreren Flechten vorzukommen, sie bildet sich jedoch am häufigsten durch Umwandelung der Säuren der Orseille, namentlich durch die Einwirkung der Wärme oder der Alkalien auf Lecanorsäure, Erythrinsäure und Evernsäure.

Zur Darstellung des Orcins wird die Flechte gepulvert und mit kochendem Weingeist ausgezogen. Die erkaltete, von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und mit siedendem Wasser behandelt; aus der wässrigen, zur Syrupsconsistenz abgedampften Flüssigkeit krystallisiren nach einigen Tagen braune Nadeln von Orcin heraus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln der Lösung mit Thierkohle gereinigt werden.

Nach Schunck erhält man das Orcin in reinem Zustande, wenn man Lecanorsäure mit Aetzbaryt kocht; man trennt den kohlensauren

1) Robiquet (1829), Ann. de Chim. et de Phys. XLII. p. 245; LVIII. p. 320; Journ. de Pharm. juin et aout 1835; Ann. der Chem. u. Pharm. XV. p. 289; Journ. für prakt. Chem. VI. p. 130; Dumas, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 140; Ann. der Chem. und Pharm. XVI. p. 422; E. Schunck, Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p. 157; Journ. für prakt. Chem. XLVI. p. 18; Pharm. Centralbl. 1842 p. 140; 1845 p. 727; Berzelius' Jahresber. XXVI. p. 528; Stenhouse, ibid. LXVIII. p. 93 und 99; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 759; Gerhardt, Compt. rend. des trav. de Chim. 1845 p. 287; Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 315; Compt. rend. XXVII. p. 164; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 304; Pharm. Centralbl. 1848 p. 716; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 761; Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 108; Pharm. Centralbl. 1849 p. 119; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 763.

Baryt durch ein Filter und dampft zur Krystallisation ab. Die Krystalle sind gewöhnlich gefärbt; man reinigt sie durch Kochen mit Thonerde oder Eisenoxyd, wodurch der färbende Bestandtheil entfernt wird. Das Orcin kann auch der Destillation unterworfen werden; die Krystalle behalten jedoch immer eine gelbe oder röthliche Färbung bei.

Die beste Methode, Orcin in grösserer Menge darzustellen, besteht nach Stenhouse darin, den mit Kalk gemachten Auszug einer der Varietäten von *Roccella* oder *Lecanora* einige Stunden lang kochen zu lassen und schnell auf ein Viertel abzudampfen, den Kalk mit Kohlensäure auszufällen und das Filtrat auf dem Wasserbade einzudampfen, bis ein dicker Syrup von geschmolzenem Orcin zurückbleibt, der in starkem Alkohol gelöst, rothgefärbte Krystalle von Orcin giebt. Diese Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und dann aus wasserfreiem Aether krystallisirt; beim Verdampfen bilden sich grosse, schwach röthliche Krystalle, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren nur noch schwach gelblich erscheinen.

Das reine Orcin krystallisirt in monoklinoëdrischen Prismen[1]). Beobachtete Form ∞ P. ∞ P ∞. — P ∞, zuweilen mit O P. Neigung der Flächen ∞ P : ∞ P im orthodiagonalen Hauptschnitte = 102° 24′, ∞ P ∞ : O P = 83° 57′, ∞ P ∞ : — P ∞ = 136° 16′; Spaltbarkeit parallel ∞ P ∞. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie lösen sich gleichfalls in Aether. Die wässrige Lösung ist neutral und hat einen stark süssen, widrigen Geschmack. Die sich aus Flüssigkeiten abscheidenden Krystalle enthalten 2 At. (12,67 Proc.) Wasser, das über Schwefelsäure im Vacuum oder beim Austrocknen im Wasserbade fortgeht. Absoluter Aether setzt das Orcin wasserfrei ab.

Das wasserhaltende Orcin schmilzt schon unter 100°, wobei es sein Krystallwasser verliert. Wird wasserfreies Orcin plötzlich bis auf 290° erhitzt, so geht es als eine syrupsdicke Flüssigkeit über, welche an der Luft nach und nach Feuchtigkeit anzieht und dann krystallinisch wird; in flachen, oben abgekühlten Gefässen langsam

---

1) Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 317; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 304; Pharm. Centralbl. 1848 p. 718; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 761; Miller, Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 99; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 761.

erhitzt, sublimirt es in Nadeln. Die durch den Versuch ermittelte Dampfdichte = 5,7 (Dumas)[1].

Zusammensetzung des krystallisirten Orcins:

	Dumas:	*Will.*	*Schunck.*	*Stenhouse.*	$C_{14}H_8O_4 + 2Aq.$
Kohlenstoff	57,4	58,4	59,6	58,90	59,15
Wasserstoff	6,8	6,8	7,2	6,82	7,04
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	33,81
					100,00.

Zusammensetzung des wasserfreien Orcins:

	Robiquet.	*Dumas.*	*Schunck.*	*Stenhouse.*		$C_{14}H_8O_4$.
Kohlenstoff	67,7	66,6	67,8	68,28	67,80	67,74
Wasserstoff	6,8	6,5	6,6	6,60	6,52	6,45
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	25,81
						100,00.

Die Lösung des Orcins wird durch Quecksilberchlorid, neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Leim und Gerbsäure nicht gefällt; wohl aber wird sie gefällt durch basisch essigsaures Bleioxyd; eben so giebt sie mit Eisenchlorid einen dunkelrothen, ins Schwärzliche sich ziehenden Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak verschwindet die Färbung.

Salpetersaures Silberoxyd wird in der Siedehitze nicht verändert, sobald man aber Ammoniak zusetzt, findet Reduction statt. Goldchlorid wird ebenfalls reducirt, besonders in der Wärme.

An der Luft, namentlich in der Sonne, wird das Orcin nach und nach roth.

Salpetersäure löst das Orcin auf; erhitzt man, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe und die Flüssigkeit wird unter Abscheidung einer harzähnlichen Substanz, die sich in Alkohol und Säuren löst, roth gefärbt. Dieses Product geht durch fortgesetztes Behandeln mit Salpetersäure in Oxalsäure über.

Erhitzt man Orcin mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali, so bildet sich eine braune Substanz; auf Zusatz von Schwefelsäure geht diese Zersetzung noch schneller vor sich.

Chlorkalklösung färbt das Orcin dunkelviolett; diese Färbung wird nach und nach braun und endlich gelb.

---

1) Diese Zahl entspricht nur 3 Volumen Dampf; 4 Volumen würden der Zahl 4,13 entsprechen. Es ist wahrscheinlich, dass der Versuch bei zu niedriger Temperatur ausgeführt wurde.

Die mit Natron oder Kali versetzte wässrige Orcinlösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich dabei roth oder braun.

Ammoniakgas wird im Ammoniak in grosser Menge absorbirt, das Gas geht an der Luft aber wieder fort. Stellt man Orcin unter einer Glocke neben Ammoniakflüssigkeit, so wird es nach und nach dunkelbraun. Es bildet sich dabei Orcein (§ 2036).

Chlor zersetzt das Orcin unter Entwickelung von Salzsäure; es bildet sich dadurch eine krystallinische, in siedendem Wasser und Alkohol lösliche Substanz, aus welchen Flüssigkeiten sie sich in farblosen Nadeln abscheidet. Dieses Product schmilzt bei etwa 59°, löst sich in den Alkalien und verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Es scheint die Elemente des Orcins zu enthalten, worin eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen durch Chlor ersetzt worden sind. Die Bildung dieses Chlororcins ist mit der einer harzähnlichen Substanz von dunkler Farbe begleitet, von welcher das Chlororcin nur schwierig befreit werden kann. Letzteres fällt eine weingeistige Lösung des salpetersauren Silberoxydes erst in der Wärme.

Brom giebt mit dem Orcin eine dem Chlororcin ähnliche Verbindung (§ 2035); Jod greift das Orcin nicht an.

§ 2034. Die *Bleiverbindung des Orcins* scheint $C_{14} H_6 Pb_2 O_4$, $2 PbO$ zu enthalten. Man erhält sie in Gestalt eines weissen Niederschlages, wenn man Orcin mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, oder etwas ammoniakalisch gemachtes Orcin mit salpetersaurem Bleioxyd.

Sie gab bei der Analyse:

	Dumas.			*Schunck.*		*Theorie.*
Kohlenstoff	15,14	15,52	14,93	14,56	13,31	15,16
Wasserstoff	1,18	1,14	1,11	1,20	1,17	1,08
Bleioxyd	79,60	79,95	80,34	79,94	79,68	80,86.

Das Orcin-Bleioxyd wird während des Waschens nach und nach roth.

§ 2035. Das Bromorcin[1]), $C_{14} H_5 Br_3 O_4$ bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Orcin.

Brom greift das Orcin schon in der Kälte unter Entwickelung von viel Bromwasserstoffsäure an; das anfänglich flüssige Product

1) Laurent und Gerhardt (1843), Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXV. p. 317; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 90.

wird beim Verdampfen des überschüssigen Broms fest. Man krystallisirt es aus schwachem Alkohol um und erhält es so in schönen, seidenglänzenden Nadeln.

Dieser Körper gab bei der Analyse:

	Laurent u. Gerhardt.	*Stenhouse.*			*Tavorès.*
Kohlenstoff	23,1	23,60	23,64	23,44	23,27
Wasserstoff	1,7	1,55	1,60	1,54	1,59
Brom	66,0	66,34	66,50	66,33	66,47
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	8,87
					100,00.

Das Bromorcin ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Freiwerden von Bromwasserstoffsäure, während ein Oel übergeht, das beim Erkalten erstarrt; es bleibt viel Kohle zurück. Kali über Bromorcin gegossen, färbt sich dunkelbraunviolett; beim Verdünnen mit Wasser, löst es sich mit rothbrauner Farbe auf. Ammoniak bewirkt diese Färbung nicht. Säuren entfärben die Kalilösung.

§ 2036. Orcein [1]), $C_{14}H_7NO_6$ (?). Dieser Körper findet sich in der Orseille des Handels mit anderen ähnlichen Farbstoffen [2]) gemengt. Er ist das Product der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Ammoniaks auf Orcin:

---

1) Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. XLII. p. 245; Journ. de Pharm. juin 1835; Ann. der Chem. und Pharm. XV. p. 289; Dumas, Ann. der Chem. und Pharm. XXVII. p. 145; Kane, ibid. XXXIX. p. 42; Laurent und Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIV. p. 320; Journ. für prakt. Chem. XLV. p. 306.

2) Nach Kane enthält die Orseille ausser Orcein (β Orcein) zwei andere ähnliche rothe Körper, das Azoerythrin, die Erythroleïnsäure und das α Orcein.

Das *Azoerythrin* enthält:

Kohlenstoff	38,3
Wasserstoff	5,7.

Die *Erythroleïnsäure* enthält:

Kohlenstoff	64,70
Wasserstoff	9,33.

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + O_4 = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Orceïn.}} + 2\,HO.$$

Für sich verändern Sauerstoff und Ammoniak das Orcin nicht merklich, in Vereinigung wirken beide aber bei Gegenwart von Wasser sogleich darauf ein; in letzterem Falle verwandelt sich das Orcin in gefärbtes Orceïn, das mit dem Ammoniak verbunden zurückbleibt.

Um diesen Farbstoff darzustellen, stellt man eine flache Schale mit geriebenem Orcin neben eine andere mit flüssigem Ammoniak und bedeckt dann beide mit einer grossen Glasglocke. Sobald das Orcin dunkelbraun geworden ist, setzt man es der Luft aus, um das überschüssige Ammoniak abdunsten zu lassen, löst es dann in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak auf und fällt aus der röthlich violetten Lösung das Orceïn mit Essigsäure. Das Orcin darf hierbei nicht zu lange Zeit mit dem Ammoniak und der Luft in Berührung bleiben, weil sich sonst das Orceïn in eine braune Substanz verwandeln würde.

Das Orceïn ist ein amorphes, schön carmoisinrothes Pulver; es ist in reinem Wasser kaum löslich, ertheilt demselben jedoch eine rothe Farbe, durch Salze, Kochsalz etc. wird es vollständig wieder abgeschieden. In Alkohol löst es sich leicht mit carmoisinrother Färbung. In Aether ist es unlöslich.

In Kali und Ammoniak löst es sich mit prächtiger Purpurfarbe; aus diesen Lösungen fällt Kochsalz das Orceïn in Verbindung mit Alkali.

Alkalische Lösungen des Orceïns geben mit Metalloxydlösungen verschieden nüancirte purpurrothe Lacke, welche beim Austrocknen viel an Schönheit der Farbe verlieren.

Zusammensetzung des Orceïns:

Das *α Orceïn:*

Kohlenstoff	63,32
Wasserstoff	6,11.

Kane giebt dem Azoerythrin die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$, der Erythroleïnsäure $C_{20}H_{22}O_8$.

	Dumas.	Kane.			$C_{14} H_7 N O_6$.
Kohlenstoff	55,1	54,5	54,2	53,8	54,8
Wasserstoff	5,2	5,4	5,1	4,9	4,5
Stickstoff	7,9	,,	,,	,,	8,9
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	31,8
					100,0.

Bei der trocknen Destillation entwickelt das Orceïn Ammoniak.

Eine ammoniakalische Lösung von Orceïn, die mit Salzsäure etwas alkalisch gemacht worden ist, entfärbt sich vollkommen, wenn man ein Stück Zink hineintaucht; an der Luft nimmt sie aber ihre Färbung bald wieder an; auf Zusatz von Ammoniak bildet sich ein reichlicher weisser Niederschlag (*Leucorceïn*), der an der Luft violett und endlich purpurroth wird.

Schwefelammonium entfärbt gleichfalls die rothe Lösung des Orceïn-Ammoniaks, an der Luft kommt die rothe Färbung wieder zum Vorschein (Kane).

Wird Chlor mit Orceïn und Wasser oder mit ammoniakalischer Lösung zusammengebracht, so verändert sich die Farbe der Substanz nach und nach und man erhält endlich eine gelbbraune Substanz (Chlororceïn), die unlöslich ist in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether.

Kane fand in einem solchen Producte:

	Versuch.	
Kohlenstoff	40,35	39,82
Wasserstoff	4,38	4,31
Chlor	37,00	26,00.

Die analysirte Substanz war jedenfalls nicht rein.

§ 2037. Farbstoff des Lakmus [1]). Der unter dem Namen Lakmus (*tournesol*) bekannte Farbstoff wird aus *Roccella tinctoria*, welche den Namen Krautorseille führt, dargestellt. Auch die *Lecanora tartarea* wird zur Lakmusfabrikation verwendet. Die Flechten werden einige Tage lang in einer gleichen Gewichtsmenge Harn, der mit $^1/_{20}$ gelöschtem Kalk und eben so viel Alaun versetzt

1) Kane, Ann. de Chim. et de Phys. (3) II. p. 5 und 129; Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p. 25; Gélis, Revue scientif. VI. p. 50; Peretti, Journ. de Pharm. XIV. p. 538; Desfosses, ibid. XIV. p. 487.

worden ist, eingeweicht. Ueber die fernere Behandlung des Lakmus ist nichts bekannt, da sie in Holland, wo man allein den Lakmus darstellt, äusserst geheim gehalten wird. So wie er im Handel in Gestalt dunkelblauer parallelepipedischer Stücke von mattem, erdigem Bruche vorkommt, enthält er grosse Mengen von Erden, welche zur Vermehrung der Masse absichtlich zugesetzt werden. Die mineralischen Bestandtheile des Lakmus sind: kohlensaures Kali, kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk (welche beiden Körper dem Lakmus, wie es scheint, zugesetzt werden, um einen Theil der Feuchtigkeit der Masse zu absorbiren und dem Teige die gehörige Consistenz zu geben), ausserdem Thonerde, Kieselerde, Spuren von Eisenoxyd etc. Ausserdem fand Pereira [1]) in einer grossen Anzahl von Proben des holländischen Lakmus beigemengten Indig. Ausser den genannten Stoffen enthält der Lakmus Flechtenüberreste und ein organisches, beim Erhitzen als kohlensaures Ammoniak sich verflüchtigendes Ammoniaksalz.

Aus den Versuchen von Gélis folgt, dass die blaue Farbe sich in den Flechten während der Gährung entwickelt, wenn die darin enthaltenen Stoffe sich bei Gegenwart eines kohlensauren Alkalis umsetzen: unter dem Einflusse von Ammoniak und Luft allein bilden die Färberflechten nur Orseille; wenn aber die Einwirkung beider Agentien durch die von kohlensaurem Alkali unterstützt wird, so erleiden die Flechten zugleich eine ganz verschiedene Umsetzung und das Product der Gährung ist nicht mehr roth oder violett, sondern blau. Diese blaue Farbe ist die Folge einer Verbindung des neu gebildeten Farbstoffs mit dem Alkali, denn wie bekannt, röthen die Säuren Lakmus, d. h. sie bemächtigen sich des Alkalis und machen den Lakmusfarbstoff frei, welcher in dieser Form roth ist wie der der Orseille [2]).

---

1) Ueber die Fabrikation von Lakmus siehe Pereira, Pharm. J. Transact IX. p. 12; Pharm. Centralbl. 1849 p. 586; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849 p. 461.

2) Eine grosse Anzahl der sogenannten Neutralsalze (Kupfer-, Zink- und Thonerdesalze) röthen Lakmus ganz so wie die Säuren. *Diese Reaction ist besonders bei denjenigen Metallsalzen wahrzunehmen, welche Neigung haben, basische Salze zu bilden.* Bringt man z. B. schwefelsaures Kupferoxyd mit Lakmus zusammen, so findet bekanntlich Röthung statt, d. h. der Farbstoff des Lakmus wird frei, während das Alkali, das mit dem Farbstoff verbunden war, sich mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure verbindet; es entsteht demnach: basisch schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Alkali und freier Lakmusfarbstoff.

Der Farbstoff der Orseille, das Orcein, bildet jedoch mit den Alkalien keine blauen Verbindungen.

Kohlensäure und Borsäure färben den Lakmusfarbstoff weinroth, die übrigen Säuren zwiebelroth; aber auch erstere Säuren bringen die zwiebelrothe Färbung hervor, sobald sie nur in genügender Menge einwirken. Verdünnte Lakmustinctur färbt sich beim Sättigen mit Kohlensäure unter dem Druck von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären zwiebelroth; durch Entweichen von Kohlensäure geht diese Färbung ins Weinrothe über. Heiss gesättigte Lösung von Borsäure giebt mit Lakmustinctur zwiebelrothe, kalt gesättigte, weinrothe Färbung [1]).

Die chemische Natur des Lakmus ist nur ungenügend bekannt: es ist indessen wahrscheinlich, dass die Substanzen, welchen der Lakmus seine Farbe verdankt, eben so wie der Farbstoff der Orseille (Orcein) direct vom Orcin deriviren.

Kane nimmt in dem Lakmus die Existenz von drei oder vier besonderen Stoffen an, welche sich wie schwache Säuren verhalten und auf folgende Weise isolirt werden: Man zieht Lakmus mit siedendem Wasser aus und fällt die blaue Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Niederschlage wird der Farbstoff durch Digestion mit Ammoniak ausgezogen, darauf die Lösung eingedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol ausgewaschen. Der so erhaltene braunrothe Rückstand ist Azolitmin und Spaniolitmin. Wird der Rückstand des wässrigen Auszugs von Lakmus mit Wasser angerührt, darauf bis zur sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit abfiltrirt, so bleibt auf dem Filter eine rothe Masse zurück, welche man auswäscht, trocknet und mit Alkohol auszieht; die Auszüge werden vereinigt und zur Trockne

---

Andere sogenannte Neutralsalze (chromsaures Kali, phosphorsaures Natron etc.) bläuen bekanntlich rothen Lakmus. *Dieses Verhalten gehört denjenigen Neutralsalzen an, welche leicht in saure oder übersaure Salze übergehen.* Bringt man z. B. neutrales chromsaures Kali mit rother Lakmustinctur zusammen, so wird dieselbe geblauet, weil der rothe Farbstoff sich mit einem Theil des Alkalis zu einem blauen Salze verbindet, und das neutrale chromsaure Kali in zweifach chromsaures übergeht.

1) Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXXVII. p. 206; Journ. für prakt. Chem. LIX. p. 60; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVIII. p. 227; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 320.

eingedampft und mit Aether behandelt, der beim Verdunsten das Erythroleïn als carmoisinrothe ölige Masse hinterlässt. Die in Aether unlösliche Masse, aus welcher das Erythroleïn gewonnen ist, wird durch einen Strom erwärmter Luft vom Aether befreit; sie bildet das Erythrolitmin.

§ 2037a. Das *Azolitmin* ist ein amorpher, dunkelbraunrother Körper, der sich in Wasser wenig, besser in Alkalien, und zwar mit lakmusblauer Farbe löst. Seine Verbindung verliert beim Abdampfen fast alles Ammoniak und bildet mit Metallsalzen Lacke, in denen rothe und blaue Farben vorherrschen. Die Bleiverbindung ist frisch bereitet purpurroth, nach dem Trocknen aber blau.

Kane fand bei der Analyse[1]:

Kohlenstoff	49,50	50,05
Wasserstoff	5,35	5,52
Sauerstoff / Stickstoff	45,15	44,43.

Von den vier in dem Lakmus enthaltenen Substanzen ist das Azolitmin allein stickstoffhaltig; es scheint den Hauptbestandtheil des Lakmus auszumachen.

Es ist bemerkenswerth, dass seine Zusammensetzung sich sehr der Formel $C_{14}H_7NO_8$ (49,6 Kohlenstoff, 4,1 Wasserstoff, 8,2 Stickstoff) nähert; nach dieser Formel enthielte das Azolitmin 2 At. Sauerstoff mehr als das Orceïn und derivirte von dem Orcin nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + 6\,O = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Azolitmin.}} + 2\,HO.$$

Sind diese Beziehungen richtig, so erklärt sich daraus die Rolle der kohlensauren Alkalien bei der Lakmusfabrikation, wenn man annimmt, dass diese Alkalien die Sauerstoffabsorption des Orcins unter dem Einflusse der Luft und des Ammoniaks dergestalt begünstigen, dass ein Körper sich bildet, der noch mehr Sauerstoff enthält als das Orceïn. Es ist ja bekannt, mit welcher Energie gewisse organische Substanzen (Gallussäure, Pyrogallussäure, Oxyphensäure, Gerbsäure, Hämatoxylin etc.) den Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, wenn Alkalien vorhanden sind.

---

1) Eine Kritik der Analysen Kane's findet sich in Berzelius' Jahresber. XXII. p. 384.

Es wäre von grossem Interesse, zu untersuchen, ob man nicht Lakmus erhielte, wenn man eine Lösung von Orceïn in einem kohlensauren Alkali der Luft aussetzt.

§ 2037 b. Das *Spaniolitmin* ist nur in geringer Menge in dem Lakmus enthalten. Es ist von hellrother Farbe, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. Durch Alkalien wird es blau und giebt mit Metallsalzen Lacke.

Kane fand bei der Analyse des Spaniolitmins:

Kohlenstoff	44,54
Wasserstoff	3,11
Sauerstoff	52,35.

Die bei 121° getrocknete Bleiverbindung bestand aus 13,69 Kohlenstoff, 0,75 Wasserstoff, 15,97 Sauerstoff und 69,59 Bleioxyd. Die purpurrothe, am Lichte sich schwärzende Bleiverbindung besteht aus 18,53 Kohlenstoff, 1,18 Wasserstoff, 25,64 Sauerstoff und 54,65 Silberoxyd. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Spaniolitmin eine Verbindung von himmelblauer Farbe, welche bei 100° getrocknet 84,55 Proc. Bleioxyd enthält.

§ 2037 c. Das Erythrolitmin ist ein amorphes, hellrothes Pulver, das sich wenig in Wasser, leicht und mit dunkelrother Farbe in Weingeist auflöst. Aus der warm gesättigten Lösung setzen sich weiche, glanzlose, dunkelrothe Körner ab. In kleinen Mengen Wasser aufgelöst, wird das Erythrolitmin durch Ammoniak, besonders beim Erwärmen, vollständig wieder abgeschieden.

Nach Kane enthält es bei 100° getrocknet:

Kohlenstoff	55,78	55,3
Wasserstoff	8,69	8,1
Sauerstoff	35,45	36,6.

Nach dem erwähnten Chemiker bildet das Erythrolitmin die Hauptmasse des im Lakmus vorhandenen Farbstoffs und bedingt die Haupteigenschaften desselben (nach Gerhardt § 2037 a ist das Azolitmin der Hauptbestandtheil des Lakmus).

Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen purpurrothe Lacke. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man eine Verbindung, welche 44,6 Proc. Bleioxyd enthält.

Das Erythroleïn ist ein öliger Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur halb, bei 38° ganz flüssig ist, sich in Wasser nur in sehr geringer Menge, leicht in Alkohol und Aether und zwar mit dunkel-

rother Farbe löst. In Terpentinöl ist er nicht löslich. Durch Alkalien wird er nicht blau, in Ammoniak löst er sich mit reiner Purpurfarbe, ebenso sind die Lacke, welche er mit Metallsalzen bildet, purpurroth.

Kane fand bei der Analyse des Erythroleins:

Kohlenstoff	74,27
Wasserstoff	10,68
Sauerstoff	15,05.

§ 2037 d. Nach Gélis verfährt man bei der Reindarstellung der in dem Lakmus enthaltenen Farbstoffe auf folgende Weise: Man zieht den Lakmus mit Wasser aus und kocht den Rückstand mit schwacher Kali- und Natronlösung; man vereinigt alle Flüssigkeiten und fällt sie mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Ist die Lösung hinlänglich alkalisch, so wird die Flüssigkeit vollständig entfärbt und der Niederschlag ist schönblau. Man wäscht ihn durch Decantiren aus, bis der Niederschlag, der in salzhaltigem Wasser fast unlöslich, aber etwas löslich in reinem Wasser ist, die Flüssigkeit zu färben beginnt; sodann zersetzt man ihn durch einen Strom Schwefelwasserstoff. Nach vollendeter Zersetzung und nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Aussetzen des Gemenges an die Luft verjagt worden ist, bringt man Alles auf ein Filter und digerirt die so erhaltene Masse mit ammoniakalischem Wasser, welches den Farbstoff auflöst. Man giesst sodann Schwefelsäure oder Salzsäure in die ammoniakalische Lösung und sammelt die sich abscheidenden rothen Flocken auf einem Filter; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine kleine Menge des Farbstoffes α. Die Flocken bilden fast die Gesammtmenge des in dem Lakmus enthaltenen Farbestoffs. Zieht man sie mit Aether aus, so erhält man eine orangerothe Flüssigkeit, welche nach dem freiwilligen Verdunsten einen schönrothen Rückstand hinterlässt, in welchem man eine grosse Menge kleiner Krystalle unterscheiden kann. Dieses Product β ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol; alkalische Flüssigkeiten lösen es mit schönvioletter Farbe auf. Die von dem Aether nicht aufgelöste beträchtliche Menge wird mit Alkohol behandelt, der sich dadurch blutroth färbt; die der freiwilligen Verdunstung überlassene Lösung giebt eine grosse Menge des purpurrothen, goldglänzenden Productes γ, das nach Gélis den Hauptbestandtheil des Lakmus bildet. Der in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Rückstand enthält endlich das

Product δ, welches in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist und aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt werden kann. Die drei Körper β, γ und δ scheinen stickstoffhaltig zu sein.

Nach Kane verlieren die Farbstoffe des Lakmus durch reducirende Agentien ihre Farbe, so durch Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür, an der Luft nehmen sie aber ihre Farbe wieder an.

§ 2038. Die *Bezetta rubra*[1]) der Pharmaceuten (Schminklappchen, *tournesol en drapeaux*), die man zur Färbung der Käse, von Backwerk, Eingemachtem und Liqueuren, zum Färben des blauen Zuckerpapiers und grober Leinwand anwendet, wird im südlichen Frankreich (bei Grand-Gallargues, im Gard) aus dem Farbstoff des Krebskrautes oder des Croton (*Croton tinctorium*), einer einjährigen Pflanze aus der Familie der Euphorbiaceen, welche in Südeuropa und der Levante wild wächst, gewonnen. Man beginnt mit der Ernte der Pflanze, sobald sie ihre grösste Entwickelung erlangt hat und ihre unteren Blätter sich abzulösen beginnen. Die Pflanzen werden unter einer Mühle zerrieben, die zermalmten Pflanzen in aus Binsen geflochtene Körbe gefüllt und darin unter die Presse gebracht. Der abfliessende Saft ist dunkelgrün, beinahe blau. In diesen Saft taucht nun der Arbeiter Lappen von grober Leinwand und trocknet dieselben so rasch als möglich an einem der Sonne und dem Wind ausgesetzten Orte. Die auf diese Weise zubereiteten Lappen werden alsdann der Einwirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt, die einem Pferde- oder Eselmisthaufen entströmen. Diese letzte Operation führt den Namen *Aluminadou*[2]). Auf die frische und warme Düngerschicht wird Häckerling gestreut, darauf die Lappen gelegt, diese wieder mit etwas Stroh und einer leichten Lage Mist bedeckt oder auch einfach mit einem groben Tuche, welches die Ammoniakdämpfe verdichten soll. Von Zeit zu Zeit werden sie gewendet und nach Verlauf von 1—1½ Stunde wieder herausgenommen; sie sind alsdann weich, feucht und prächtig blau. Der Fabrikant trocknet sie ein zweites Mal, tränkt sie mit mit Harn vermischtem Saft, bringt sie aufs Neue unter den Einfluss der Sonne und des Windes und lässt

1) Joly, Ann. de Chim. et de Phys. (3) VI. p. 111.

2) Früher hing man die mit dem Crotonsaft getränkten Lappen über Küpen auf, in denen sich gefaulter Harn, Kalk und Alaun befand, daher ohne Zweifel die Benennung Aluminadou.

sie da so lange, bis sie durch das Trocknen jene Purpurfarbe oder jenes dunkle Grün erhalten haben, das im Handel weit mehr geschätzt wird, als die blaue Farbe. Die Schminklappen sind alsdann steif und wie gestärkt; sie werden in grosse Säcke verpackt und gehen meist nach Holland [1]).

§ 2039. Beta-Orcin [2]), $C_{16}H_{10}O_4$ (?). Dieser Körper scheint mit dem Orcin homolog zu sein und bildet sich bei der Einwirkung der Wärme auf Usninsäure, so wie beim Sieden dieser Substanz mit Kali, Baryt oder Kalk.

Unterwirft man Usninsäure der trocknen Destillation, so erhält man ein Sublimat, so wie eine bewegliche Flüssigkeit und einen Kohlerückstand. Man behandelt das Product mit Wasser und dampft die Flüssigkeit bei Syrupconsistenz ab. Aus dem Rückstand setzen sich sodann nach einigen Tagen braune Krystalle von Beta-Orcin ab, die man durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol unter Zusatz von Steinkohle reinigt.

Beim Behandeln von Usninsäure behufs der Darstellung des Beta-Orcins mit den Alkalien erhält man ein bei weitem minder günstiges Resultat, da ein grosser Theil der Usninsäure durch diese Agentien verharzt wird.

Nach den Bestimmungen von Miller [3]) krystallisirt das Beta-Orcin im Tetragonalsysteme; die Krystalle besitzen viel Glanz und sind oft ziemlich gross. Beobachtete Combination ∞ P. P. $\frac{1}{2}$ P. O P. ∞ P ∞. P ∞ ($\frac{1}{2}$ P : O P = 130° 57′, P : O P = 113° 27′, P ∞ : O P = 121° 31′, P : ∞ P = 156° 33′, $\frac{1}{2}$ P : ∞ P = 139° 3′, P ∞ : ∞ P ∞ = 148° 29′). Eine Spaltungsrichtung war nicht zu bemerken.

Das Beta-Orcin ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, minder

---

1) Frankreich führt gegenwärtig etwa 1200 Ctr. aus, von welchen der Centner mit 40—50 Francs bezahlt wird. Nach Holland werden im Ganzen jährlich für 100,000—200,000 Gulden Tournesol eingeführt, der allein zum Färben der Rinde des Edamer Käses verwendet wird. Keine andere Farbe vermag diese zu ersetzen, wie vielfältige Versuche dargethan haben.

2) Stenhouse (1848), Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 104; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48. p. 762.

3) Miller a. a. O.; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 762.

leicht jedoch als das Orcin. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether; es schmeckt süss und reagirt neutral; erhitzt sublimirt es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, unter Ausstossung stechender Dämpfe. Mit Ammoniak, kohlensaurem oder ätzendem Kali oder Chlorkalklösung färbt es sich roth. Es entzündet sich leicht und verbrennt mit russender Flamme.

Im luftleeren Raume getrocknet, gab es bei der Analyse:

	Stenhouse [1].				$C_{16}H_{10}O_4$
Kohlenstoff	68,84	68,70	68,70	69,20	69,56
Wasserstoff	7,32	7,22	7,36	7,50	7,24
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	23,20
					100,00.

Die Krystalle des Beta-Orcins verlieren im Vacuum über Schwefelsäure nichts von ihrem Gewichte; wenn man sie aber im Sandbade erhitzt, so verlieren sie viel Wasser. Sie schmelzen noch nicht bei 109°. (Eine gewisse Menge Beta-Orcin war im Wasserbade vier Wochen lang erwärmt worden; es fand ein Gewichtsverlust von 30 Proc. statt, dieser Verlust hatte aber nicht nur in dem Entweichen von Wasser, sondern auch in der Verflüchtigung von Substanz seinen Grund.)

Mit Ammoniak zusammengebracht, nimmt es schon nach wenigen Minuten eine schöne rothe Färbung an, die viel schneller als bei Anwendung von Orcin eintritt.

Mit ätzendem oder kohlensaurem Kali zusammengebracht, bildet das Beta-Orcin eine purpurrothe Substanz.

Chlorkalklösung färbt das Beta-Orcin sofort blutroth.

Eine Lösung von Beta-Orcin fällt reines oder ammoniakalisches, Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, Eisensalzen, Baryt- und Kupfersalzen, neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst; dieser Niederschlag verändert sich schnell und färbt sich dabei dunkelroth.

---

1) Stenhouse giebt dem Beta-Orcin die Formel $C_{38}H_{34}O_{10}$.

Mellithsäure.

Syn.: Honigsteinsäure.

Zusammensetzung: $C_8 H_2 O_8 = C_8 H_6, 2 HO$.

§ 2040. Die Mellithsäure [1]) wurde von Klapproth in der natürlichen honigsteinsauren Thonerde, dem Honigstein oder Mellith der Mineralogen entdeckt.

Zur Darstellung der Mellithsäure wird der Honigstein mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gekocht, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks anhaltend gekocht. Das mellithsaure Ammoniak verliert beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und das saure Salz löst dann wieder etwas Thonerde auf. Um diese zu entfernen, muss die von kohlensaurem Ammoniak befreite Flüssigkeit mit Aetzammoniak versetzt und von der gefällten Thonerde abfiltrirt werden, dann lässt man das Salz anschiessen und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren, wobei jedesmal etwas Ammoniak zugesetzt wird. Endlich löst man das gereinigte Ammoniaksalz in Wasser, fällt die Lösung durch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd, zersetzt den ausgewaschenen Bleiniederschlag vermittelst Schwefelwasserstoff, Silberniederschlag durch wässerige Salzsäure, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab (Wöhler).

Nach Erdmann und Marchand enthält der Bleiniederschlag Ammoniak, welches mit der durch Schwefelwasserstoff frei gemachten

---

1) Klaproth (1799), Scheele allgem. Journ. d. Chem. III. p. 461; Beiträge III. p. 114; Vauquelin, Ann. d. Chim. XXXVI. p. 203; Wöhler, Pogg. Annal. VII. p. 325; LII. p. 600; Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 263; Liebig und Wöhler, Pogg. Annal. XVIII. p. 161; Pelouze und Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 252; Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 129; Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII. p. 327; Pharm. Centralbl. 1848. p. 233; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 495; H. Schwarz, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 46; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 497; Erdmann, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 432; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 281; Pharm. Centralbl. 1851 p. 513; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 386; N. W. Fischer, Journ. für prakt. Chem. LI. p. 113; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 370; Karmrodt, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 169; Pharm. Centralbl. 1852 p. 225; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 458.

Mellithsäure verbunden bleibt. Man muss deshalb das Product wieder mit essigsaurem Bleioxyd fällen, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzen und diese Operationen wiederholen, bis die Mellithsäure vollkommen frei von Ammoniak ist.

Man kann auch nach Erdmann und Marchand, um die reine Säure zu erhalten, das Ammoniaksalz durch Kochen mit überschüssigem Baryt zersetzen, das Barytsalz mit Schwefelsäure digeriren und die enthaltene Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser von der Schwefelsäure befreien.

Vauquelin hatte seiner Zeit vorgeschlagen, mellithsaure Thonerde mit kohlensaurem Kali zu zersetzen und zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure zu setzen; die so erhaltenen Krystalle sind aber eine Verbindung von salpetersaurem Kali mit zweifach mellithsaurem Kali (Wöhler).

Die Mellithsäure krystallisirt in weissen, feinen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, die stark sauer schmecken, sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen und kein Krystallwasser enthalten. Sie ist luftbeständig und schmilzt in der Wärme.

Zusammensetzung der krystallisirten Mellithsäure $C_8 H_2 O_8$:

	Wöhler.	*H. Schwarz.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	42,38	42,15	42,11
Wasserstoff	1,82	1,77	1,75
Sauerstoff	55,80	56,18	56,14
	100,00	100,00	100,00.

Die Mellithsäure erträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Bei der trockenen Destillation giebt sie Pyromellithsäure (§ 2047).

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen selbst in der Siedehitze nicht auf die Mellithsäure einzuwirken.

Metallderivate der Mellithsäure. Mellithsaure Salze.

§. 2041. Die Mellithsäure ist eine zweibasische Säure; die neutralen mellithsauren Salze haben die allgemeine Formel:

$$C_8 M_2 O_8 = C_8 O_6, \; 2 M O.$$

Erhitzt man die mellithsauren Salze bei Zutritt der Luft, so entwickelt sich ein aromatischer Geruch, der an Cumarin oder Spiraeaöl erinnert. Von allen mellithsauren Salzen giebt das Kupfer-

salz bei der trockenen Destillation die meisten flüchtigen Producte. (Siehe *Mellithsaures Kupferoxyd.*)

Mellithsaures Ammoniak. Man kennt zwei Ammoniaksalze.

α) Das *neutrale Salz*, $C_8 (NH_4)_2 O_8 + 6$ Aq. Man erhält es durch Digestion von Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak. Es krystallisirt in zweierlei Formen, wahrscheinlich mit verschiedenem Krystallwassergehalt.

Nach G. Rose [1]) gehören beide Formen dem rhombischen Systeme an; die Winkel der Formen sind aber verschieden.

Die Krystalle α sind von einem rhombischen Oktaëder abzuleiten, worin sich die drei Axen verhalten $= \sqrt{3,290} : \sqrt{7,881} : 1$. Beobachtete Combination O P. ∞ P. ∞ $\breve{P}$ ∞. $\breve{P}$ ∞. $\bar{P}$ ∞. Neigung der Flächen O P : $\bar{P}$ ∞ = 151° 8′; O P : $\breve{P}$ ∞ = 160° 24′; ∞ : ∞ P = 144° 16′; ∞ P : ∞ $\breve{P}$ ∞ = 122° 5′. Die Flächen ∞ $\breve{P}$ ∞ sind der Länge nach gestreift. Seine Spaltbarkeit parallel O P.

Die Krystalle β sind von einem rhombischen Oktaëder abzuleiten, worin sich die drei Axen verhalten $= \sqrt{2,675} : \sqrt{7,923} : 1$. Beobachtete Combination O P. P. ∞ P. ∞ $\breve{P}$ ∞. Neigung der Flächen O P : P = 144° 44′; P : P = 146° 17′; P : ∞ P = 125° 16′; ∞ P : ∞ P = 119° 41′; ∞ P : ∞ $\breve{P}$ ∞ = 120° 9½′. Spaltbarkeit parallel O P.

Nach Erdmann und Marchand enthalten die α Krystalle 6 At. Krystallwasser. Sie verwittern langsam in trockener Luft, wobei sie 2 At. Wasser verlieren. Bei 100° verlieren die Krystalle 24,1 Proc. Wasser, so wie eine kleine Menge Ammoniak. Die β Krystalle verwittern fast vom Augenblicke an, wo sie aus der Mutterlauge herausgenommen werden; sie werden dadurch undurchsichtig und zerreiblich; zuweilen jedoch behalten sie ihren Glanz bei.

Erhitzt man das Salz einige Stunden lang bei 150°, so entweicht Wasser und Ammoniak und es entsteht ein Gemenge von Paramid (§ 2044) und euchronsaurem Ammoniak (§ 2045). Ueber 160° geht eine andere Umwandelung vor sich und das Paramid geht in einen bitteren Körper über.

---

1) G. Rose, Poggend. Annal. VII. p. 335.

Wird mellithsaures Ammoniak in einer Retorte auf 300 bis 350° erhitzt, so geht Wasser mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak über, es bildet sich ein blaugrünes, halbgeschmolzenes und wenig weisses krystallinisches Sublimat und es bleibt ein kohliger Rückstand, der aus einem Gemenge von Kohle, grüngelben glänzenden Nadeln und wenig durch Wasser ausziehbarer saurer Substanz besteht. Mit Ammoniak digerirt, giebt dieser Rückstand eine dunkelbläulichgrüne Lösung, aus welcher sich beim Erkalten weisse feine Blättchen abscheiden, welche beim Erhitzen ein wolliges Sublimat geben. Aus der von diesen Blättchen abfiltrirten Lösung scheidet Salzsäure einen dunkelblaugrünen, schwer auszuwaschenden Niederschlag. Aus der salzsauren Flüssigkeit setzen sich bald kleine gelbe Krystalle ab, welche wahrscheinlich mit der gelben und bitteren Substanz identisch sind, die sich in dem Rückstand findet.

Eine concentrirte Lösung des mellithsauren Ammoniaks verändert sich nicht, wenn man sie einige Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Bei Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, verliert es Ammoniak und verwandelt sich in ein weit löslicheres saures Salz.

β. Das *saure Salz*, $2\,C_8H\,(NH_4)\,O_8, C_8H_2O_8 + 8$ Aq. Man erhält es durch Zersetzen von ammoniakhaltigem mellithsaurem Kupferoxyd mittelst Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, welche an den vier Seitenkanten abgestumpft sind [1]). (Beobachtete Combination $0\,P.\,\infty\,P.\,\infty\,\bar{P}\infty\,.\,\infty\,\breve{P}\infty$. Neigung der Flächen $\infty\,P : \infty\,P = 122°$.)

Diese Krystalle enthalten:

	Erdmann u. *Marchand.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	32,03	32,1
Wasserstoff	4,78	4,5
Stickstoff	6,3	6,25
Sauerstoff	56,9	57,1.

Mellithsaures Kali. Es giebt zwei Kalisalze:

α) Das *neutrale Salz*, $C_8H_2O_8 + 6$ Aq. Die der Verwitterung sehr unterworfenen Krystalle sind mit dem entsprechenden Ammoniaksalz isomorph. Beobachtete Combination [2]): $0\,P.\,\infty\,P.$

1) Naumann, Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 137.

2) Naumann, Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 134.

$\infty \breve{P} \infty$. $\bar{P} \infty$. $\breve{P} \infty$. Neigung der Flächen $\infty P : \infty P = 114°$; $\infty P : \bar{P} \infty = 151°$; $O P : \breve{P} \infty = 160°$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 123°$ ungefähr. Da die Flächen der gemessenen Krystalle nicht hinreichend spiegelnd waren, so sind vorstehende Messungen nur approximativ.

β) Das *saure Salz*, $C_8 H K O_8 + 4$ Aq. Beim Erkalten einer Lösung von 1 Atom des neutralen Salzes und 1 At. Mellithsäure erhält man grosse durchsichtige, gerade rhombische Säulen mit abgestumpften Endkanten und bald abgestumpften, bald zugeschärften schärferen Seitenkanten. Sie werden bei gelinder Wärme unter Wasserverlust milchweiss und verlieren bei 180° 17,93 Proc. = 4 Aq. Wasser. Sie lösen sich leichter in Wasser als das neutrale Salz.

Beim Behandeln dieses Salzes mit Salpetersäure erhält man eine Verbindung von *zweifach mellithsaurem und salpetersaurem Kali*, $4 C_8 H K O_8$, $N O_6 K + 6$ Aq. Diese Verbindung bildet sich auch, wenn man eine concentrirte Lösung von neutralem mellithsaurem Kali mit Salpetersäure mischt, so lange als noch ein Niederschlag sich bildet, und darauf die Flüssigkeit erhitzt, um den Niederschlag wieder aufzulösen. Das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten in unregelmässigen sechsseitigen Säulen mit zwei auf zwei Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft. Sie schmecken sauer und lösen sich sehr wenig in Wasser.

Erdmann und Marchand [1]) erhielten, als sie zu einer concentrirten Lösung des neutralen Kalisalzes freie Mellithsäure setzten, ein feines Krystallpulver, welches, wieder aufgelöst, beim Erkalten in kleinen, perlmutterglänzenden, breiten Krystallen sich wieder ausschied.

Es gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	20,63
Kali	30,49
Wasser	24,68

welche Resultate vielleicht der Formel $C_8 H K O_8$, $C_8 K_2 O_8 + 12$ Aq. entsprechen.

Mellithsaures Natron. Dieses Salz lässt sich mit verschiedenem Wassergehalt darstellen. Das aus einer warmen und

1) O. L. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 136.

concentrirten Lösung sich abscheidende Salz enthält 32,81 Proc. = 8 At. Wasser, die bei 180° vollständig entweichen. Aus der Lösung des kalt gesättigten Salzes setzen sich beim freiwilligen Verdunsten grosse gestreifte, dem triklinoëdrischen Systeme angehörende Krystalle ab, welche 38,88 Proc. = 12 At. Wasser enthalten, welches bei 160° entweicht (Erdmann und Marchand).

Mellithsaurer Baryt, $C_8 Ba_2 O_8 + 2$ Aq. Mischt man gesättigte Lösungen von mellithsaurem Ammoniak und einem Barytsalz, so erhält man einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der nach kurzer Zeit in Blättchen übergeht. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen erhält man Nadeln. Auch die Mellithsäure bildet in einer Lösung von Chlorbaryum nach einigen Augenblicken Nadeln. Der vermittelst des mellithsauren Ammoniaks erhaltene Niederschlag hält hartnäckig etwas Ammoniak zurück.

Mellithsaurer Strontian. Der weisse Niederschlag, welchen Mellithsäure in Strontianwasser erzeugt, ist in Salzsäure löslich.

Mellithsaurer Kalk. Die Mellithsäure bildet mit Kalkwasser weisse, in Salzsäure lösliche Flocken. Setzt man mellithsaures Ammoniak zu einer Lösung von Chlorcalcium, so bilden sich reichliche weisse Flocken, welche nach dem Trocknen seidenglänzende Nadeln darstellen, die Krystallwasser enthalten.

Mellithsaure Magnesia, $C_8 Mg_2 O_8 + 12$ Aq. Neutralisirt man in der Wärme Mellithsäure mit kohlensaurer Magnesia, so scheiden sich Oeltröpfchen ab, die beim Erkalten sich trüben und an der Luft krystallinisch werden. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser; es verliert erst bei 120° all sein Krystallwasser (44,01 Proc. = 12 At.).

Setzt man zu der wässerigen Lösung Alkohol, so trübt sie sich und setzt nach einiger Zeit kleine Prismen ab, welche 14 At. (= 47,06 Proc.) Krystallwasser enthalten (Karmrodt).

Mellithsaure Thonerde, $C_8 Al_2 O_8 + 12$ Aq. = $3 C_8 O_6$, $2 Al_2 O_3 + 36$ Aq. Diese Verbindung findet sich als Mineral in dem *Honigstein* oder *Mellith*, das besonders zu Artern in Thüringen auf einem Braunkohlenlager, ausserdem, ebenfalls in Braunkohle zu Lauschitz unweit Bilin in Böhmen vorkommt. Nach Glocker [1]) hat

1) Glocker, Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 52; XXXVIII. p. 321.

es sich in geringer Menge und nur derb in einem schwarzen kohligen Thone des Grünsandsteines im Eugeniaschachte bei Walchow in Mähren gefunden.

Die Krystalle des Honigsteins gehören dem quadratischen Systeme an (Hauy). Beobachtete Combination: P. ∞ P, O P. P. ∞ P. Die Flächen P herrschen gewöhnlich vor. Länge der Hauptaxe = 0,7453. Neigung von ∞ P ∞ : P = 120° 40′ bis 120° 55′; Endkantenwinkel P = 118° 11′; Seitenkantenwinkel P = 93° 2′ [1]). Unvollkommene Spaltbarkeit parallel P.

Die Krystalle sind durchscheinend und von honiggelber Farbe. Ihr specifisches Gew. = 1,597.

Der Honigstein gab bei der Analyse:

	Klaproth [2]).	*Wöhler* [3]).
Mellithsäure	46	41,4
Thonerde	16	14,5
Wasser	38	44,1

ausserdem finden sich darin Spuren von Eisen und einem harzähnlichen Stoffe. Auf Kohle brennt sich der Honigstein vollkommen weiss und es bleibt reine Thonerde zurück. In Salpetersäure ist er leicht und vollständig auflöslich, so auch in Kalilauge.

Mellithsaures Kali bewirkt in Alaunlösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher 9,5 Proc. Thonerde und 48,0 Proc. Wasser enthält; er besteht wahrscheinlich aus einem sauren Salze (Wöhler).

Mellithsaures Zinkoxyd, $C_8 Zn_2 O_8 + 10$ Aq. Sättigt man Mellithsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd, so scheidet sich ein aus kleinen rectangulären Prismen bestehendes krystallinisches Pulver aus. Kaltes Wasser löst das Salz in grosser Menge; die bis auf 50—60° erhitzte Lösung setzt einen Theil des Salzes ab. Verdünnte Mineralsäuren und Mellithsäure lösen das mellithsaure Zinkoxyd leicht auf.

Dieses Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 205° (33,69 Proc. = 10 At.).

Versetzt man die wässrige Lösung mit Alkohol, so werden

---

1) Kenngott, Mineral. Untersuch. 1849, 1. Heft p. 17; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 781.

2) Klaproth's Beiträge III. p. 114.

3) Wöhler, Poggend. Annal. VII. p. 325.

käsige Flocken aus mikroskopischen Nadeln bestehend gefällt, die sich leichter lösen als das vorhergehende Salz und 23,36 Proc. = 6 At. Wasser enthalten, die schon bei 160° entweichen.

Mellithsaures Nickeloxydul, $C_8Ni_2O_8 + 16$ Aq. Sättigt man in der Wärme eine Lösung von Mellithsäure mit kohlensaurem Nickeloxydul, so scheidet sich eine halbflüssige grüne Masse aus, die an der Luft erhärtet und glasartig wird. Dieses Salz ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Es verliert bei 100° die Hälfte seines Wassers (8 At.) und ist vollkommen trocken, nachdem es bis 300° erwärmt worden ist (Karmrodt).

Mellithsaures Kobaltoxydul, $C_8Co_2O_8 + 12$ Aq. Es scheidet sich beim Neutralisiren von Mellithsäure mit kohlensaurem Kobaltoxydul in der Wärme als eine braune schmierige Masse, die beim Erkalten zu einem Stück erstarrt, oder wenn sie während des Erkaltens mit einem Glasstabe bewegt wird, als körnig-krystallinisches Pulver aus. Kaltes Wasser löst sehr wenig davon auf, heisses weit mehr. Aus solcher Lösung setzt sich beim Erkalten ein blass röthliches Pulver ab, das unter dem Mikroskope aus kurzen rhombischen Prismen bestehend erscheint (Karmrodt).

Mellithsaures Kupferoxyd.

α) Das *neutrale Salz*, $C_8Cu_2O_8 + 8$ Aq. Fällt man essigsaures Kupferoxyd in der Siedehitze mit Mellithsäure, so scheidet sich das mellithsaure Kupferoxyd in Gestalt von Flocken aus. Während des Auswaschens wird der Niederschlag krystallinisch, verliert dabei Säure und geht in das neutrale Salz über.

Fällt man ein neutrales Kupfersalz mit mellithsaurem Kali, so schlägt sich ein kalihaltiges Kupfersalz nieder, welchem durch Waschen das Kali höchst schwierig entzogen werden kann.

Destillirt man nach Erdmann[1]) mellithsaures Kupferoxyd über der Flamme einer Spirituslampe aus einer mit langem Vorstoss versehenen Retorte, so entwickelt sich Wasser und im Halse der Retorte setzt sich ein Sublimat in gelblichen glänzenden Blättchen ab. In das Rohr strömt ein weisslicher Dampf, welcher sternförmig gruppirte gelbliche Nadeln und Blätter absetzt, die vom Wasser fortgeführt werden und in der Vorlage nebst einem zugleich sich

1) Erdmann, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 440.

bildenden ölartigen Körper, der in Tröpfchen mit dem Wasser übergeht, zu einer weichen Masse sich ansammeln. In der Retorte bleibt nach dem Glühen ein Gemenge von Kupferoxydul mit Kupfer zurück. Erwärmt man die übergegangene weiche Masse mit Wasser bis zum Sieden, so löst sich der grösste Theil darin auf, unter Zurücklassung eines schmierigen, einem verdickten fetten Oele ähnlichen Körpers von widrigem Geruch. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weiche gelbe Nadeln aus.

Die schmierige Substanz ist ein Gemisch eines nach bittern Mandeln riechenden Oeles und einer in Alkohol leicht löslichen krystallinischen Substanz, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem löst.

Diese krystallinische Substanz gab bei der Analyse:

	Erdmann.
Kohlenstoff	75,3
Wasserstoff	3,1
Sauerstoff	21,5

welche Resultate annähernd zu der Formel $C_{28} H_7 O_6$ führen.

Vorstehende Producte bilden sich nur in sehr kleiner Menge.

β) Das *saure Salz*, $C_8 Cu_2 O_8$, $C_8 Cu H O_8 + 16$ Aq. Wird essigsaures Kupferoxyd mit kalter Mellithsäure gemischt, so bildet sich nach Erdmann und Marchand [1]) bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit, eine dicke Gallerte von hellblauer Farbe, welche so steif ist, dass das Gefäss umgewendet werden kann, ohne dass etwas herausfliesst. Nach dem Pressen erscheint die Gallerte ganz weiss; beim Trocknen wird sie blau und krystallinisch. Ueberlässt man die steife Gallerte sich selbst, so sondern sich bei gewöhnlicher Temperatur kleine Krystallpünktchen aus, welche sich vergrössern und endlich zu kleinen, doch schon messbaren Krystallen werden, welche endlich in der sich auspressenden Flüssigkeit zu Boden fallen.

Diese Krystalle gaben bei der Analyse:

	Erdmann u. Marchand	*Theorie.*
Kohlenstoff	21,06	20,64
Wasserstoff	3,59	3,65
Kupferoxyd	25,51	25,91

1) Erdmann, Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 138.

γ) Das *Kupferoxyd-Ammoniaksalz*, $C_8 Cu_2 O_8$, $C_8 Cu (NH_4) O_8$ + 16 Aq. Der vermittelst mellithsauren Ammoniaks und schwefelsauren Kupferoxydes dargestellte Niederschlag besteht aus himmelblauen mikroskopischen Krystallen von der oben angegebenen Zusammensetzung. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen grünen Niederschlag (eines basischen Salzes?).

Die Krystalle des Kupferoxyd-Ammoniaksalzes gaben bei der Analyse:

	Erdmann u. Marchand	*Theorie.*
Kohlenstoff	19,53	19,92
Wasserstoff	4,35	4,15
Stickstoff	8,04	2,99
Kupferoxyd	23,20	24,90

Mellithsaures Eisen.

α) Das *Eisenoxydulsalz*. Mellithsaures Ammoniak giebt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen grünlichweissen Niederschlag, der in der Wärme verschwindet. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, so bildet sich ein Niederschlag eines *basischen Salzes*, $C_8 Fe_2 O_8$, 2 FeO + Aq. von citronengelber Farbe, der aus mikroskopischen Oktaëder-Würfeln besteht. Es ist in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Nach dem Trocknen ist der Niederschlag hellolivengrün und verliert bei 190° sein Krystallwasser (Karmrodt).

β) Das *Eisenoxydsalz*. Mellithsäure fällt aus salpetersaurem Eisenoxyd ein schmutziggelbes, in Salzsäure lösliches Pulver.

Mellithsaures Manganoxydul, $C_8 Mn_2 O_8$ + 12 Aq. Es wird erhalten, indem man Mellithsäure mit kohlensaurem Manganoxydul sättigt und erwärmt. Es fällt ein weisses Pulver nieder, das unter dem Mikroskope aus büschelförmig vereinigten Nadeln besteht. Kaltes Wasser löst mehr von diesem Salze auf als heisses, das nur $^1/_{900}$ löst.

Mellithsaures Bleioxyd, $C_8 Pb_2 O_8$ (bei 180°). Ein weisser voluminöser Niederschlag, den man mit essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd und Mellithsäure oder mellithsaurem Ammoniak erhält. Der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich. Damit er vollkommen frei von Ammoniak sei, muss man das mellithsaure Ammoniak tropfenweise zu dem überschüssigen Bleisalze setzen.

Das mellithsaure Bleioxyd gab bei der Analyse:

	Bei 100° getrocknet.	Bei 180° getrocknet		Berechnete Zusammensetzung des wasserfreien Salzes
	Erdmann u. Marchand	Wöhler	Erdmann u. Marchand	
Kohlenstoff	,,	,,	14,57	15,0
Wasserstoff	0,5	,,	0,26	,,
Bleioxyd	67,5	67,5	69,74	70,0

Mellithsaures Silberoxyd, $C_8 Ag_2 O_8$. Man erhält es durch Giessen von Mellithsäure oder mellithsaurem Ammoniak in salpetersaures oder essigsaures Silberoxyd, in Gestalt eines weissen krystallinischen glänzenden Pulvers, das unter dem Mikroskope als aus wasserhellen quadratischen Tafeln mit oft abgestumpften Ecken bestehend erscheint. Beim Erhitzen verzischt das Salz unter Zurücklassung von metallischem Silber, ohne jedoch dabei Elektricität zu erregen, wie es bei dem oxalsauren Silberoxyd in hohem Grade der Fall ist.

Stellt man das Salz vermittelst des mellithsauren Ammoniaks dar und giesst man nicht sorgfältig dieses Salz in einen grossen Ueberschuss des Silbersalzes, so enthält es stets etwas Ammoniak und Wasser, so dass es beim Trocknen bei 100° sich schwärzt.

Das mellithsaure Silberoxyd gab bei der Analyse [1]):

	Liebig u. Pelouse.		Erdmann u. Marchand		Berechnete Zusammensetzung des trocknen Salzes.
	a	b	c	d	
Kohlenstoff	14,73	14,53	14,55	14,37	14,63
Wasserstoff	,,	0,08	0,10	0,13	,,
Silber	65,71	,,	,,	65,30	65,86

Bei 100° in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, wird das mellithsaure Silberoxyd schwarz, wobei Wasser entweicht; der Rückstand löst sich in Wasser zu einer dunkelbraunen sehr sauren Flüssigkeit, aus welcher sich nach und nach ein Silberspiegel ab-

1) Das Salz *a* wurde im Vacuum bei 180° getrocknet; dadurch war es schwarz geworden, was anzudeuten scheint, dass es Ammoniak enthielt. Das Salz *b* war mittelst Mellithsäure und eines Silbersalzes dargestellt worden; das Salz *c* enthielt Ammoniak und war im leeren Raume getrocknet worden; das Salz *d* ist das vorstehende an der Luft getrocknete Salz.

setzt; man hat sodann eine Lösung von mellithsaurem Silberoxyd in Mellithsäure. Der braune Rückstand enthält jedenfalls mellithsaures Silberoxydul.

Erhitzt man vorher bis auf 180° erhitztes mellithsaures Silberoxyd mit Jod, so bildet sich ausser Jodsilber ein weisses, krystallinisches, sehr saures und in Wasser leicht lösliches Sublimat.

Mellithsaures Silberoxyd-Kali. Nach Wöhler setzt ein mit Salpetersäure versetztes Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und mellithsaurem Ammoniak nach einiger Zeit kleine durchscheinende Prismen eines Doppelsalzes ($\infty P : P = 121° 30'$; $\infty \breve{P} : \infty \breve{P} \infty = 119° 11'$) ab. Erhitzt man die Krystalle, so werden sie anfangs undurchsichtig und verlieren Wasser; später blähen sie sich plötzlich mit einer Art von Verpuffung zu einer langen, gewundenen Masse auf, die aus Silber und kohlensaurem Kali besteht.

Mellithsaures Quecksilber.

α) Das *Oxydulsalz* enthält nach Karmrodt nach dem Trocknen bei 100° $C_8 Hg_2 O_8 + 4$ Aq. Es wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul aus der Lösung mellithsaurer Alkalien oder freier Mellithsäure als feinkörniger, weisser Niederschlag gefällt. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Salpetersäure löslich. Das Wasser entweicht daraus bei 190°.

β) Das *Oxydsalz* enthält bei 100° getrocknet $C_8 Hg_2 O_8 + 4$ Aq. Wenn man Quecksilberoxyd und Mellithsäure mit Wasser zusammenreibt und etwas erwärmt, so erhält man eine weisse, körnige Masse. Freie Mellithsäure oder auch mellithsaure Alkalien geben mit der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen schwere, harte Stücken bildet. Diese Masse ist in erwärmter Salpetersäure löslich, Ammoniak giebt in solcher Lösung keinen Niederschlag. Das Wasser entweicht bei 200°.

Mellithsaures Palladiumoxydul. Man erhält es nach Karmrodt [1]) durch Sättigen von Palladiumoxydul, das aus der Lösung von Palladiumchlorür mit kohlensaurem Natron bei Siedehitze erhalten ist. Es ist nicht krystallisirbar und hinterbleibt beim Abdunsten seiner Lösung als eine amorphe, braune Masse.

---

1) Karmrodt (1852), a. a. O.

Ammoniak löst das vorstehende Salz zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdunsten farblose, rhombische Prismen absetzen, welche oft Hemitropien zeigen. Nach Karmrodt enthält dieses Salz $C_8 Pd_2 O_8$, $4 NH_3 + 4 Aq$.

Mellithsaures Palladiumoxydul-Kali krystallisirt in undeutlichen, warzenförmig gruppirten Prismen, die an der Luft zerfliessen.

Mellithsaures Palladiumoxydul-Natron setzt sich aus der zur Syrupsconsistenz abgedampften Lösung in triagonalen Pyramiden ab, deren je zwei, um 180° um ihre Längsaxe verdreht, in einander gewachsen sind. Es enthält 34,0 Proc. Palladium.

Aethylderivate der Mellithsäure. Mellithsäureäther.

§ 2042. Die Aethermellithsäure oder Wein-Mellithsäure[1]), $C_8 H (C_4 H_5) O_8$ ist nur als Barytsalz bekannt. Man stellt nach Erdmann und Marchand dieses Salz dar, indem man freie Mellithsäure, der noch etwas Schwefelsäure anhängt, anhaltend mit absolutem Alkohol kocht, so dass der verdampfende Alkohol in den Kolben zurückfliessen kann. Die Flüssigkeit wird mit Baryt gesättigt, wobei schwefelsaurer und mellithsaurer Baryt sich ausscheiden, sodann einige Tage der Luft ausgesetzt, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, und dann abfiltrirt. Das Filtrat, im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, hinterlässt ein amorphes, gummiartiges *Barytsalz*, $C_8 Ba (C_4 H_5) O_8$, das sich klar in Wasser löst. Auf der Oberfläche des Wassers zeigt das Salz eine drehende Bewegung, wie man sie z. B. auch bei dem buttersauren Baryt wahrnimmt. Die Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so erleidet es eine partielle Zersetzung.

Es gab bei der Analyse:

	Erdmann u. Marchand.	*Theorie.*
Kohlenstoff	34,02	34,28
Wasserstoff	2,58	2,85
Baryt	36,57	36,19.

Wenn man nach Wöhler Mellithsäure einige Stunden lang mit

1) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 141.

absolutem Alkohol kocht und sodann die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, so erhält man einen dunkelbraunen Rückstand, der zu einer durchscheinenden Masse eintrocknet, die keine Spur von Krystallisation zeigt. Unter Wasser wird sie nach einigen Stunden auf der Oberfläche weiss und undurchsichtig; nach längerem Stehen wird das Wasser emulsionähnlich und sauer. Das nicht Gelöste, mit kaltem und heissem Wasser gewaschen, stellt ein geschmackloses, leicht schmelzbares, dann beim Erkalten strahlig erstarrendes Pulver dar, welches mit russender Flamme wie ein Harz verbrennt und in einer Glasröhre erhitzt, eine Kohle, aber kein Sublimat liefert. Es löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist; letztere Lösung röthet Lakmus und wird durch Wasser milchig gefällt. Es löst sich leicht in Ammoniak; diese Flüssigkeit giebt mit Salzsäure weisse Flocken und hinterlässt nach dem Verdampfen eine krystallinische Salzmasse, die mit Kali Ammoniak entwickelt.

Amide der Mellithsäure.

§ 2043. Wöhler beschrieb zwei Amide der Mellithsäure.

Das eine davon, das *Paramid* entspricht den Imiden und hat die Zusammensetzung eines zweifach mellithsauren Ammoniaks minus Wasser:

$$\underbrace{C_8H(NH_4)O_8}_{\text{Zweifach mellithsaures Ammoniak.}} - 4\,HO = \underbrace{C_8HNO_4}_{\text{Paramid.}}.$$

Das andere Amid, die *Euchronsäure*, hat nach Wöhler die Zusammensetzung des dreifach mellithsauren Ammoniaks minus Wasser:

$$\underbrace{2\,C_8H(NH_4)O_8,\ C_8H_2O_8}_{\text{Dreifach mellithsaures Ammoniak.}} - 8\,HO = \underbrace{C_{24}H_4N_2O_{16}}_{\text{Euchronsäure.}}.$$

§ 2044. Paramid [1]), Mellimid, C_8HNO_4. Man erhält diesen Körper leicht, indem man gepulvertes mellithsaures Ammoniak,

1) Wöhler (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p 268; Poggend. Annal. LII. p. 605; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 216; Schwarz, Ann. der Chem. und Pharm. LXVI. p. 52; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 497.

auf einer Porzellanschale dünn ausgebreitet, mehrere Stunden lang und unter öfterem Umrühren in einer Temperatur zwischen 150 und 160° erhält, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Die Ammoniakentwickelung beginnt schon bei 100°. Uebersteigt die Temperatur 160°, so entstehen secundäre Producte, die das Resultat verwirren. Nach beendigter Zersetzung ist das Salz in ein blassgelbes Pulver umgeändert. Von Wasser wird es in zweierlei Substanzen zerlegt, in einen weissen Körper, das Paramid, welches ungelöst zurückbleibt, und in das Ammoniaksalz der Euchronsäure, das sich auflöst. Man bringt die Masse auf ein Filter, lässt die Lösung abfliessen und wäscht dann das Paramid so lange aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das euchronsaure Ammoniak in Gestalt einer weissen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

Das Paramid bildet im trocknen Zustande eine weisse, ziemlich hart zusammengebackene Masse. An der Luft wird es allmälig gelblich, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geruch- und geschmacklos. Mit Wasser zerrieben, sieht es genau wie mit Wasser zerriebener weisser Thon aus; auch riecht es dann wie befeuchteter Thon. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heisser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder unverändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht; es verliert kein Wasser. Beim stärkeren Erhitzen verkohlt es, entwickelt Cyanammonium und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bitteren Geschmack ausgezeichnet sind. War bei der Bildung des Paramids die Temperatur so hoch gestiegen, so enthält es nachher von diesem bittern Körper beigemengt, der sich nicht mit Sicherheit davon trennen lässt.

Zusammensetzung des Paramids:

	Wöhler.	*Schwarz.*	$C_8 H N O_4$.
Kohlenstoff	51,17	50,01	50,53
Wasserstoff	1,65	1,52	1,06
Stickstoff	,,	13,47	14,74
Sauerstoff	,,	,,	33,67
			100,00.

Lange Zeit mit Wasser gekocht, löst sich das Paramid endlich auf und bildet saures mellithsaures Ammoniak:

$$\underbrace{C_8 H N O_4}_{\text{Paramid.}} + 4 H O = \underbrace{C_8 H (N H_4) O_8}_{\text{Saures mellithsaures Ammoniak.}}.$$

Diese Umwandelung geschieht sehr leicht, wenn man das Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre bei 200° einwirken lässt.

Alkalien bewirken eine ähnliche Umwandelung, indessen geschieht sie nicht augenblicklich, sondern das Paramid scheint sich anfangs, oder wenn kein Ueberschuss von Base vorhanden ist, unverändert damit zu verbinden. Denn übergiesst man Paramid mit Kali oder Ammoniak, so wird es voluminös, flockig und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure unverändertes Paramid gefällt. Lässt man aber die Auflösung in Kali einige Zeit lang stehen, so fängt sie an, Ammoniak zu entwickeln, und von Säuren wird sie dann nicht mehr getrübt.

Dagegen zeigt sie nun die eigenthümlichen Reactionen der Euchronsäure. Aber auch diese gehen bald vorüber und dann findet man in der Lösung nur Mellithsäure. In der Wärme geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich. Bei Anwendung von Ammoniak jedoch scheint die Verwandelung in Mellithsäure nur partiell vor sich zu gehen und ein Theil des euchronsauren Ammoniaks sich unverändert zu erhalten.

Das *Silbersalz* wird erhalten, indem man das Paramid in sehr verdünntem Ammoniak auflöst und die Flüssigkeit in salpetersaures Silberoxyd giesst; es bildet sich so ein reichlicher gallertartiger Niederschlag, welcher bei 150° getrocknet, rein gelb aussieht. Diese Verbindung wird bei 200° unter Ammoniakentwickelung braun; bei höherer Temperatur entwickelt sie Blausäure.

Das bei 150° getrocknete Salz[1]) scheint Paramid-Silber-Ammonium $C_8 (N H_3 Ag) N O_4$ und das bei 200° getrocknete Salz Paramid-Silberoxyd $C_8 Ag N O_4$ zu sein.

	Bei 150° getrocknetes Salz.			Bei 200° getrocknetes Salz.	
	Wöhler.	*Theorie.*		*Wöhler.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	22,74	21,92	Silber	52,74	53,47
Wasserstoff	0,82	1,37			
Silber	51,22	49,31			

1) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXIII. p. 121.

§ 2044 a. **Paramidsäure.** Mit diesem Namen bezeichnet H. Schwarz einen weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag [1]), den er durch Auflösen des Paramids in Ammoniak und Fallenlassen von Salzsäure in die Lösung erhielt. Dieses Product ist in Wasser etwas löslich und giebt mit Zink die blaue Reaction der Euchronsäure. Seine Auflösung in Ammoniak verwandelt sich beim Sieden in mellithsaures Ammoniak.

Schwarz fand in dem bei 179° getrockneten Producte:

Kohlenstoff	47,25
Wasserstoff	2,10
Stickstoff	18,78
Sauerstoff	,, [2]).

§. 2045. **Euchronsäure** [3]), $C_{24}H_4N_8O_{16}$ (?). Zu ihrer Darstellung löst man das euchronsaure Ammoniak in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung, noch heiss, mit Salzsäure oder Salpetersäure. So wie sie um einige Grade abgekühlt ist, fängt die Säure an, sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers abzuscheiden; nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heissem Wasser; durch sehr langsames Erkalten dieser Lösung kann sie in kleinen, aber bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Durch Essigsäure wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschobenen vierseitigen Prismen, die meist auf eigenthümliche Weise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie Cremor tartari. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen.

Die bei 200° getrocknete Euchronsäure gab bei der Analyse folgende Resultate:

---

1) Schwarz (1847), a. a. O.

2) Nach Gerhardt ist das frisch gefällte Product Mellaminsäure (Euchronsäure?), welche durch das Trocknen bei 179° theilweise in Paramid übergeführt worden ist.

3) Wöhler (1841), Pogg. Ann. LII. p. 610; Ann. der Chemie und Pharm. XXXVII. p. 273; Journ. für prakt. Chem. XXIII. p. 219.

	Wöhler.	*Schwarz* [1].			$C_{24}H_4N_2O_{16}$
Kohlenstoff	48,66	47,31	47,55	47,39	47,13
Wasserstoff	1,66	1,42	1,51	1,56	1,37
Stickstoff	10,98	9,26	9,10	,,	9,21
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	42,11
					100,00

Obgleich die Zahlen der Formel $C_{24}H_4N_2O_{16}$ so ziemlich mit den Resultaten der Analyse übereinstimmen, so ist doch diese Formel, als eine durchaus exceptionelle für eine Amidsäure, noch keineswegs als festgestellt zu betrachten. Gerhardt glaubt, dass die reine Euchronsäure $C_3H_3NO_6$ (Mellaminsäure) enthalte und dass in deren partieller Umwandelung in Paramid (Mellimid) beim Erwärmen, die Differenzen zwischen der Formel und den analytischen Resultaten zu suchen seien. Wöhler und H. Schwarz haben in der That bei 200° getrocknete Euchronsäure untersucht, d. h. solche, welche durch Trocknen 10,54 Proc. Wasser verloren hat. Es ist zu verwundern, dass nicht vielmehr die krystallisirte Säure analysirt wurde.

Wird die Euchronsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge erhitzt, so löst sie sich endlich vollständig auf und verwandelt sich in saures mellithsaures Ammoniak.

Gegen metallisches Zink verhält sich die Euchronsäure eigenthümlich. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Auflösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Niederschlag nach und nach eine so intensive Farbe an, dass er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine ins Rothe, ungefähr wie Indigo. Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in sehr

1) H. Schwarz will funfzehn Verbrennungen der Euchronsäure mit abweichenden Resultaten gemacht haben und doch führt er in seiner Abhandlung nur drei Verbrennungen an, deren Resultate sich den von Wöhler erhaltenen nähern.

verdünnte Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun abfiltriren, auswaschen und trocknen. Er bildet eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weiss und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Wöhler nennt diesen Körper Euchron.

In Alkalien, flüchtigen und fixen, löst sich das Euchron mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf, die an Intensität und Schönheit die vom übermangansauren Kali und vom Murexid noch zu übertreffen scheint. Aber in dieser Lösung ist es in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dass die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dass es hinreicht, sie zu bewegen oder sie auszugiessen, um sie vollkommen farblos zu machen.

Das Euchron kann sich auch durch Eisenoxydulsalze bilden. Zusatz von Euchronsäure zu einer Lösung von Eisenchlorür bewirkt keine Veränderung; fügt man aber dann ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von grosser Schönheit der Farbe. Man kann ihn nicht unverändert abfiltriren; so wie er an die Luft kommt, nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an.

§ 2046. Die euchronsauren Salze zersetzen sich mit Alkalien zusammengebracht in mellithsaure Salze und in Ammoniak. Man erkennt sie an der blauen Färbung, die sie bei Gegenwart von Alkalien metallischem Zink ertheilen.

Das *Ammoniaksalz* wird durch Verdampfen der Waschwässer von der Darstellung des Paramids in weissen, kaum krystallinischen Krusten erhalten.

Das bei 200° getrocknete Salz gab:

	Wöhler.	$C_{24} H_2 (NH_4)_2 N_2 O_{16}$
Kohlenstoff	42,98	42,60
Wasserstoff	2,92	2,96

Das *Barytsalz* scheidet sich als ein hellgelbes Pulver ab, wenn man Barytwasser zu einer überschüssigen und warmen Lösung von Euchronsäure setzt.

Das *Bleisalz* ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich bildet, wenn man eine wässrige siedende Lösung von Euchronsäure in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd giesst.

Das an der Luft getrocknete Salz verliert bei 160° 11,36 Proc. Wasser und enthält sodann 42,41 Proc. Bleioxyd (Wöhler).

Das *Silbersalz* ist ein blass schwefelgelbes, schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Es ist bemerkenswerth, dass sich dieses Salz nicht in Ammoniak auflöst; es wird aber dadurch verändert und farblos und schlämmt sich so auf, dass beim Filtriren der grösste Theil durch das Papier geht.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	Wöhler.		$C_{24}Ag_4N_2O_{16}$.
	Bei 150° getrocknet.	Bei 200° getrocknet.	
Kohlenstoff	20,23	,,	19,67
Wasserstoff	0,19	,,	,,
Silber	56,77	58,53	59,01

Pyroproducte der Mellithsäure.

§ 2047. Pyromellithsäure [1]), $C_{20}H_4O_{16}+4$ Aq. (Gerhardt), $C_{10}H_2O_8$ (Erdmann). Um diese Säure darzustellen, destillirt man freie Mellithsäure sehr langsam aus einer Retorte. Das sich bildende Sublimat schmilzt und fliesst in ölartigen, farblosen Tropfen in den Hals der Retorte ab, wo es zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. In der Retorte bleibt Kohle zurück, deren Menge um so grösser ist, je rascher man erhitzt hat. Mit der Pyromellithsäure geht Wasser über. Die bei der Destillation sich bildenden Gase bestehen grösstentheils aus Kohlensäure nebst etwas Kohlenoxydgas.

Eine andere Darstellungsweise, welche sich auf die Unzersetzbarkeit derselben durch Schwefelsäure gründet, besteht darin, dass man mellithsaure Salze, z. B. mellithsaures Natron oder mellithsaures Kupferoxyd, mit concentrirter Schwefelsäure bei allmälig gesteigerter Temperatur destillirt. Die Pyromellithsäure destillirt mit Schwefelsäure über, von welcher sie leicht durch Krystallisiren ge-

---

1) O. L. Erdmann (1851), Journ. für prakt. Chem. LII. p. 432; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 281; Pharm. Centralbl. 1851 p. 513; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 386.

trennt werden kann. Bei der Destillation entwickelt sich viel Kohlensäure, etwas Kohlenoxydgas und zuletzt schweflige Säure. In der Retorte bleibt, wenn die Hitze am Schlusse bis zum Glühen gesteigert worden ist, das schwefelsaure Salz der Base des angewandten Salzes fast ohne alle Beimengung von Kohle zurück.

Um die Pyromellithsäure vollkommen rein zu erhalten, ist es am besten, sie an Natron zu binden und das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Salz durch Salpetersäure oder Salzsäure zu zersetzen. Man krystallisirt die Säure aus Wasser um.

Die Pyromellithsäure krystallisirt in triklinoëdrischen Prismen, die gewöhnlich wie rhombische oder rhomboëdrische Tafeln mit zweiseitig angesetzten Randflächen erscheinen. Prof. Naumann [1]) beobachtete die Combinationen O P. ∞ P'. ∞ 'P. P,. ,P. ∞ $\bar{P}$ ∞. 2 $\bar{P}$ ∞. Neigung der Flächen O P : ∞ P' = 111°; O P : ∞ 'P = 94° 15'; ∞ 'P : ∞ P' = 76° 30'; O P : ,P = 62°; O P : P, = 71° 45'; ∞ 'P : P, = 73°; ∞ P' : P, = 140° 45'; ∞ P : ,P = 147° 45'; O P : ∞ $\bar{P}$ ∞ = 99° 45'; O P : 2 $\bar{P}$ ∞ = 76° 30'; ∞ P ∞ : 2 $\bar{P}$ ∞ = 156° 45'. Die Krystalle sind in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in siedendem; Alkohol löst sie auch in grosser Menge.

Zusammensetzung der zwischen 100 und 120° getrockneten Pyromellithsäure:

	Erdmann.		$C_{20}H_6O_{16}$.	$C_{10}H_2O_8$.
Kohlenstoff	47,27	47,81	47,24	47,6
Wasserstoff	2,34	2,41	2,37	1,6
Sauerstoff	,,	,,	49,39	50,8
			100,00	100,00
			+ 4 Aq.	+ 2 Aq.
Krystallwasser	12,33	12,53	12,41	12,5

Die Formel $C_{20}H_6O_{16}$ stimmt am besten mit den analytischen Resultaten überein; sie erklärt gleichfalls die Bildung der Pyromellithsäure, denn:

$$\underbrace{3\,C_8H_2O_8}_{\text{Mellithsäure.}} = 2\,C_2O_4 + \underbrace{C_{20}H_6O_{16}}_{\text{Pyromellithsäure.}}.$$

1) Naumann (1851), Journ. für prakt. Chem. LII. p. 188.

Nach dieser Formel wäre die Pyromellithsäure vierbasisch, was bis jetzt beispiellos ist in der organischen Chemie.

Bei 100° verlieren die Krystalle der Pyromellithsäure 12,5 Proc. Wasser. Bei höherer Temperatur schmilzt die Pyromellithsäure. Ein Theil wird dabei zersetzt und hinterlässt Kohle. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die geschmolzene Säure und brennt mit leuchtender russender Flamme.

In Alkohol ist die Pyromellithsäure sehr auflöslich. Von Salpetersäure, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure wird sie im Sieden gelöst, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Durch Wasser wird die Säure aus ihrer Lösung in Schwefelsäure gefällt. Selbst eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure kann von der Säure abgeraucht werden, ohne sie zu zersetzen.

Die wässrige Lösung der Pyromellithsäure giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weissen Niederschlag, mit den Lösungen anderer Salze giebt sie keine Fällungen.

§ 2048. Die pyromellithsauren Alkalien sind krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, in starkem Alkohol unlösliche, in schwachem wenig lösliche farblose Salze. Ihre Lösung fällt eine grosse Anzahl von Salzen. Die Niederschläge enthalten häufig eine gewisse Menge Alkali. Man vermeidet diesen Uebelstand, wenn man in der Wärme die pyromellithsauren Alkalien in einen Ueberschuss des Metallsalzes giesst.

Das *Barytsalz* ist ein weisser, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag.

Das *Kalksalz* entsteht in der Kälte nicht sogleich. Später entsteht eine krystallinische Fällung. Beim Erhitzen bildet sich der krystallinische Niederschlag sogleich. In siedendem Wasser ist er unauflöslich. Das lufttrockne Salz giebt beim Trocknen bei 130° 24,6 Proc. Wasser ab. Der Rückstand enthält 33,92 Proc. Kalk.

Das *Zinksalz* entsteht in der Kälte nicht. Nach längerem Stehen, so wie beim Erhitzen der Flüssigkeit bildet sich eine krystallinische Fällung.

Das *Nickel-* und das *Kobaltsalz* werden beim Mischen eines pyromellithsauren Alkalis mit einem Nickel- oder Kobaltoxydulsalze nicht gefällt; beim Verdunsten der Flüssigkeit entstehen kleine Krystalle des Nickel- und Kobaltoxydulsalzes, erstere von grüner, letztere von rother Farbe.

Das *Eisenoxydsalz* ist ein bräunlichgelber Niederschlag, den man vermittelst Eisenchlorid erhält. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt pyromellithsaure Alkalien bei abgehaltener Luft nicht.

Das *Manganoxydulsalz* wird beim Mischen von schwefelsaurem Manganoxydul mit pyromellithsaurem Alkali nicht gefällt.

Das *Bleisalz* ist ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag, der sich in siedendem Wasser nicht löst. Er entsteht beim Mischen von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit Pyromellithsäure oder pyromellithsaurem Alkali. Das bei 200° getrocknete Salz enthält noch Wasser.

Es gab bei der Analyse:

	Erdmann		$C_{20}H_2Pb_4O_{16} + 2Aq.$	$C_{10}Pb_2O_8 + Aq.$
Kohlenstoff	17,55	,,	17,54	17,59
Wasserstoff	0,55	,,	0,58	0,29
Bleioxyd	65,34	65,23	65,49	65,68

Das *Silbersalz* ist ein krystallinischer weisser Niederschlag, der in siedendem Wasser fast unlöslich ist. Beim Auswaschen mit Wasser geht es leicht milchig durchs Filter. Am Lichte wird es nicht verändert. Beim Erhitzen brennt es mit Heftigkeit ab und hinterlässt eine voluminöse Kohle, die bei fortgesetztem Erhitzen an der Luft mit Zurücklassung von höchst fein zertheiltem Silber verbrennt. Beim Abbrennen des Salzes erzeugt sich nach Hankel [1]) keine Elektricität.

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	Erdmann.			$C_{20}H_2Ag_4O_{16}$.	$C_{10}Ag_2O_8$
Kohlenstoff	17,81	17,73	17,82	17,5	17,6
Wasserstoff	0,32	0,28	0,31	0,3	,,
Silberoxyd	67,70	67,67	68,01	68,01	68,2

Das *Quecksilbersalz* (Oxydul- und Oxydsalz) ist ein weisser Niederschlag.

Das *Goldsalz* wird beim Mischen von Goldchlorid mit einem pyromellithsauren Alkali nicht gefällt.

Roccellsäure.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{22}O_6$ (?).

§. 2049. Die Roccellsäure [2]) ist eine Art Fett, die von Heeren aus *Roccella tinctoria* dargestellt wurde. Man erhält sie leicht

1) Hankel, Journ. für prakt. Chem. LII. p. 435.

2) Liebig (1830), Pogg. Ann. XXI. p. 1; Schunck, Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 78; Journ. für prakt. Chem. XXXVIII. p. 450.

durch Ausziehen dieser Flechte mit starkem Aetzammoniak, Fällen des mit Wasser verdünnten Auszuges mit Chlorcalcium, Auswaschen des Niederschlages, Zersetzen mit Salzsäure und Lösen der freigewordenen Roccellsäure in Aether. Aus der ätherischen Lösung setzen sich beim Verdunsten kleine, vollkommen weisse, seidenglänzende Krystalle ab, die unter dem Mikroskope als aus kleinen viereckigen Tafeln bestehend erscheinen.

Die Roccellsäure ist geruch- und geschmacklos, und selbst bei 100° in Wasser vollkommen unlöslich. Von siedendem Alkohol von 0,819 specifischem Gew. bedarf sie 1,81 Th., um sich vollständig aufzulösen. Sie ist leicht löslich in Aether. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt sie in kurzen Nadeln. Die weingeistige Lösung röthet Lakmus.

Sie enthält:

	Liebig [1].	*Schunck.*		$C_{34}H_{22}O_6$
Kohlenstoff	67,17	66,07	65,83	67,29
Wasserstoff	10,64	10,62	10,73	10,29
Sauerstoff	,,	,,	,,	22,42
				100,00.

Die Roccellsäure schmilzt bei etwa 130°, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden und erstarrt beim Erkalten bei 122° zu einer weissen Krystallmasse. Sie enthält demnach kein Krystallwasser.

Bei höherer Temperatur entzündet sie sich und verbrennt wie ein Fett. In einem Probirgläschen erhitzt, giebt sie ein ölartiges Sublimat und hinterlässt fast keinen Rückstand. Das Sublimat erstarrt nach und nach.

Verdünnte Alkalien lösen die Roccellsäure nicht auf.

Uebergiesst man sie mit ätzendem Kali, so verwandelt sie sich in eine gallertartige, in Lauge unlösliche Masse, die sich aber in reinem Wasser leicht löst; die Lösung schäumt wie Seifenwasser und giebt beim Abdampfen einen krystallinischen Rückstand.

Ammoniak verhält sich gegen Roccellsäure wie das Kali.

Kohlensaure Alkalien lösen die Roccellsäure gleichfalls auf.

Eine weingeistige Lösung von Roccellsäure fällt essigsaures Bleioxyd, nicht aber salpetersaures Silberoxyd. Die Lösung der löslichen roccellsauren Salze giebt mit salpetersaurem Silberoxyd

1) Nach dem älteren Atomgewicht des Kohlenstoffs.

einen weissen Niederschlag, der in der Siedehitze sich bräunt, ohne jedoch vollständig reducirt zu werden.

Eine weingeistige Roccellsäurelösung reducirt Goldchlorid in der Siedehitze nicht.

Das *Baryt-* und das *Kalksalz* sind weisse, flockige Niederschläge, die man vermittelst einer ammoniakalischen Lösung von Roccellsäure und Chlorbaryum und Chlorcalcium erhält.

Das *Bleisalz*, aus einer Lösung von Roccellsäure in etwas Ammoniak vermittelst einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, scheint $C_{24}H_{21}PbO_6$, PbO zu enthalten; bei der Analyse gab es in der That:

	Schunck.		*Theorie.*
Kohlenstoff	33,70	34,34	33,5
Wasserstoff	5,13	5,16	4,9
Bleioxyd	51,36	51,08	52,2.

Santoninsäure.

Syn.: Santonin, Wurmsamenbitter.

Zusammensetzung: $C_{30}H_{18}O_6$ (?).

§ 2050. Die Santoninsäure[1]) wurde fast gleichzeitig von Kahler und Alms entdeckt und näher von Trommsdorff d. j. und Heldt untersucht. Sie findet sich in den Blumenspitzen mehrerer Artemisia-Arten, in dem Wurmsamen (*Semen Cynae*), einem Gemenge von Blüthen, Blüthenknospen und unreifem Samen derselben Pflanzen.

Man erhält das Santonin durch Ausziehen in der Digestionswärme einer Mischung von 4 Th. Wurmsamen und $1^1/_2$ Th. trocknen Kalkhydrats mit 20 Th. Weingeist von 0,90 specif. Gew. Von dem Auszug wird der Weingeist bis auf 12 Th. abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit filtrirt; die Lösung enthält Santonin und eine harzige braune Substanz in Verbindung mit Kalk. Man übersättigt mit Essigsäure und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich das

---

1) Kahler, Arch. der Pharm. XXXIV. p. 318; XXXV. p. 217; Alms, ibid. XXXIX. p. 190; H. Trommsdorff jun, Ann. der Chem. und Pharm. XI. p. 90; Berzelius's Jahresber. XV. p. 329; Alms, Arch. der Pharm. XI. p. 90; Ettling, Ann. der Chem. und Pharm. XI. p. 207; W. Heldt, ibid. LXIII. p. 10 und 40; Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 186; Pharmac. Centralb. 1847 p. 855; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 812.

Santonin mit etwas Harz gemengt ab; beim Verdampfen erhält man noch mehr unreines Santonin; es wird mit wenig Alkohol gewaschen, um das Harz zu entfernen, dann in 8—16 Th. Alkohol von 80 Proc. gelöst, mit Thierkohle digerirt und kochend filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Santonin heraus [1]).

Es krystallisirt in weissen, plattgedrückten, sechsseitigen Säulen oder federartigen Krystallgruppen, die vor dem Lichte geschützt werden müssen, da sie dem Lichte ausgesetzt gelb werden, ohne jedoch ihre Zusammensetzung zu ändern. Aus einer ätherischen Lösung setzt es sich in rhombischen Tafeln ab. Es ist geruchlos. Seine ätherische Lösung ist sehr bitter. Sein specifisches Gewicht = 1,247.

Es gab bei der Analyse:

	Ettling.		*Heldt.*		*Theorie.* $C_{30}H_{18}O_6$
Kohlenstoff	72,68	72,01	73,70 —	73,01	73,41
Wasserstoff	7,48	7,47	7,29 —	7,48	7,21
Sauerstoff	19,84	20,52	19,01 —	19,51	19,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Santonin ist fast unlöslich in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst es in geringer Menge; besonders leicht löst es sich aber in siedendem Alkohol. Es ist weniger leicht löslich in Aether.

Nach H. Trommsdorff braucht 1 Th. Santonin zu seiner Lösung:

bei 22,5°	43	Th.	Alkohol
- 50°	12	-	-
- 80°	2,7	-	-
- 17,5°	75	-	Aether
- 40°	42	-	-
- 17°	5000	-	Wasser
- 100°	250	-	-

Es schmilzt bei 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Erhält man es im geschmolzenen Zustande, so erleidet es eine Molecularveränderung und wird amorph; diese Eigenschaft theilt es mit vielen krystallinischen Harzen, z. B. dem Hellenin, Peucedanin etc.

1) Cerutti (Archiv der Pharm. (2) LII. p. 148) erhielt aus 750 Grammen Wurmsamen 16 Gramm Santonin.

Unter dem Einflusse des Lichtes färben sich die Santoninkrystalle gelb und zerspringen.

Heldt hat die Lage der Flächen, nach welchen dies Zerspringen stattfindet, untersucht. Die Krystalle zerspringen zuerst nach Schnitten, die normal auf die Längenaxe zugehen; die zugeschärften Endflächen werden zugleich durch Schnitte abgetrennt, die die Längenaxe rechtwinklig schneiden; die Schnittflächen sind keine Ebenen und haben unregelmässige Begrenzungen. Der gelbe Körper unterscheidet sich vom weissen Santonin dadurch, dass das letztere mit Kali und Weingeist carminrothe und das erstere eine gelbe Lösung giebt. Das gelbe Santonin kann wieder in das weisse übergeführt werden, indem man es in Kali löst und aus dieser Lösung durch Salzsäure ausscheidet.

Das Santonin kann sublimirt werden. Die Sublimation gelingt jedoch nur mit kleinen Mengen; wendet man grössere Quantitäten an, so zersetzt sich eine grosse Menge und verwandelt sich in ein Oel, das beim Erkalten zu einer braunen harzähnlichen Masse erstarrt.

Leitet man Chlor in Wasser, in welchem man Santonin zertheilt hat, so ist die Einwirkung des Chlors nur eine oberflächliche; durch gleiches Behandeln einer weingeistigen Lösung des Santonins erhält man eine gelbrothe, harzähnliche Masse. Durch Einwirken von Chlorgas auf schmelzendes Santonin entsteht ebenfalls ein braunes Harz. Eine krystallinische Chlorverbindung kann erhalten werden, wenn man Santonin in Salzsäure und Weingeist löst und dann nach und nach chlorsaures Kali zusetzt und die auf der Oberfläche sich abscheidende amorphe Masse in Alkohol löst, wobei sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle der Verbindung absetzen, in welcher Heldt: 57,6 Kohlenstoff, 5,3—5,4 Wasserstoff und 21,8 Chlor fand. Diese Verbindung ist demnach zweifach gechlortes Santonin $C_{30} H_{16} Cl_2 O_6$.

Brom giebt ebenfalls ein krystallisirbares Product.

Salzsäure und Essigsäure lösen das Santonin unverändert; durch längere Einwirkung der ersteren wird es theilweise zersetzt. In mässig verdünnter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf, in concentrirter hingegen mit anfangs gelber, dann rother Farbe. Salpetersäure löst das Santonin ebenfalls unverändert auf; bei längerer Einwirkung derselben entsteht eine stickstofffreie, nicht kry-

stallisirbare, bitter schmeckende Masse und das Endproduct der Oxydation ist eine in Nadeln krystallisirbare Säure, die sich dem Bernstein ähnlich verhält: die bei der Oxydation übergegangene Säure enthält nachweisbar Blausäure.

Chromsäure wirkt zersetzend auf das Santonin. Mit geschmolzener Phosphorsäure erhitzt, bildet es eine gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten ein gelbbraunes Harz darstellt. Phosphorsäure erzeugt in der weingeistigen Santoninlösung einen ähnlichen Körper.

Das Santonin löst sich in ätzenden Alkalien zu bestimmten Verbindungen auf. Ammoniak scheint sich nicht damit zu verbinden. Digerirt man Santonin mit Alkohol und Metalloxyden, so nimmt die Flüssigkeit eine schön carmoisinrothe Färbung an, die nach einiger Zeit wieder verschwindet.

§ 2051. Die santoninsauren Salze zersetzen sich durch fortgesetztes Sieden mit Wasser, wobei Santonin frei wird.

Das *Kalisalz* bildet eine gummiartige Masse, die eben so wie die Natronverbindung erhalten wird.

Das *Natronsalz*, $C_{30} H_{18} O_6$, NaO, HO + 7 Aq. (?) wird durch Digestion von kohlensaurem Natron mit einer weingeistigen Lösung von Santonin, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, Abdampfen der Flüssigkeit bis 30°, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Abdampfen des Filtrates erhalten. Es bildet feine verfilzte Nadeln, deren Lösung in möglichst wenig Wasser bei freiwilliger Verdunstung ziemlich grosse wasserhelle rhombische Krystalle giebt (∞ P. $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P} \infty$; ∞ P : ∞ P = 141° ungefähr; $\breve{P} \infty$: $\breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Durchschnitte = 102° etwa). Bei 100° entweichen 7 At. Wasser. Bei höherer Temperatur entweicht auch das letzte Atom Wasser und es bildet sich eine carminrothe Verbindung, welche begierig Wasser anzieht und durch Wasseraufnahme wieder weiss wird.

Das *Barytsalz*, $C_{30} H_{18} O_6$, BaO, HO + Aq. (bei 100°) bildet eine weisse, etwas gallertartige Kruste, die zu einem leichten Pulver eintrocknet.

Das *Kalksalz*, $C_{30} H_{18} O_6$, CaO, HO (bei 100°) ist eine weisse, seidenglänzende Masse, die man erhält, wenn man ein Gemenge von Santonin, Kalk und wässrigem Weingeist zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst, den überschüssigen Kalk durch einen

Kohlensäurestrom beseitigt und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren abdampft.

Das *Zinksalz* wird in weissen Flocken gefällt, wenn man Santonin-Kali zu schwefelsaurem Zinkoxyd setzt.

Das *Bleisalz*, $C_{30}H_{18}O_6$, Pb O (bei 120°) wird durch Mischen einer siedenden weingeistigen Lösung von Santonin mit einer heissen wässrigen Lösung von einfach essigsaurem Bleioxyd, Filtriren und längeres Erkalten des Filtrats bei 30—40° in warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten.

Santonin-Kali fällt ferner: *Silber- und Quecksilberoxydulsalze* weiss, *Eisenoxydsalze* röthlichgelb, *Kupfersalze* blass blau. *Quecksilberoxydsalze* werden nicht gefällt.

Gerbsäuren.

§ 2052. Mit dem Namen Gerbstoff [1]) bezeichnete man ehedem alle adstringirenden Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, sich mit thierischer Haut zu verbinden oder Leim zu fällen, durch Eisenoxydsalze schwarz oder blau gefärbt zu werden und mit mehreren Pflanzenbasen wenig lösliche Verbindungen einzugehen; man verwechselte aber dadurch Körper, die sowohl bezüglich der Zusammensetzung, als auch ihrer Eigenschaften gänzlich verschieden waren. Erst seit einigen Jahren ist es gelungen, unter den Gerbstoffen einige eigenthümliche Principe, wie z. B. die Galläpfelgerbsäure oder das Tannin in den Galläpfeln (§ 2053), die Kaffeegerbsäure in dem Kaffee (§ 2070), die Catechugerbsäure in dem Catechu (§ 2067), die Moringerbsäure oder die Gelbholzgerbsäure in dem Gelbholz (§ 2072), die Eichengerbsäure in der Eichenrinde (§ 2076), die Chinagerbsäure in den Chinarinden etc. zu unterscheiden.

---

1) Die in den letzten 5—6 Jahren von einigen Chemikern dargestellten, bisher nur unvollständig untersuchten Gerbstoffe, wie z. B. die Aspertannsäure aus *Asperula odorata*, die Rubitannsäure aus den Blättern der Färberröthe, die Callutannsäure in der *Calluna vulgaris*, die Rhodotannsäure in den Rhododendronblättern, die Leditannsäure in dem Sumpfporst etc., welche in der französischen Ausgabe dieses Werkes mit Stillschweigen übergangen worden sind, finden sich am Ende des Kapitels von den Gerbsäuren in einem Anhang (§ 2079 *a*) beschrieben. Wr.

Die Rinde und die Blätter der meisten der bei uns einheimischen Bäume, wie der Eichen, Fichten, Tannen, Birnen- und Pflaumenbäume etc. enthalten gerbsäurehaltige Substanzen in veränderlicher Menge. Eben so finden sich Gerbsäuren in dem Obst; jedermann weiss, dass Birnen und Aepfel auf dem frischen mit dem Messer gemachten Schnitte schwärzlich werden. Mehrere wildwachsende Vegetabilien enthalten Gerbsäure in so grosser Menge, dass sie mit Vortheil in der Färberei und Gerberei Anwendung finden können, wie z. B. *Arbutus uva ursi*, mehrere Arten *Epilobium*, *Tormentilla erecta*, *Polygonum bistorta*, *Lythrum salicaria*.

Die Zusammensetzung und die Umwandelungen sind nur bei der Galläpfelgerbsäure bekannt. Diese Gerbsäure spaltet sich durch die Einwirkung verdünnter Säuren in Gallussäure, $C_{14} H_6 O_{10}$ (§ 2056) und in Krümelzucker [1]):

$$\underbrace{C_{52} H_{22} O_{34}}_{\text{Galläpfel-gerbsäure.}} + 8\,HO = 3\,\underbrace{C_{14} H_6 O_{10}}_{\text{Gallus-säure.}} + \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Krümel-zucker.}}$$

Es ist mit Gewissheit anzunehmen, dass die übrigen Gerbsäuren sich ähnlich verhalten werden [2]).

---

1) W. Knop (Pharm. Centralblatt 1855 p. 658), welchem wir werthvolle Untersuchungen über die Gerbsäure verdanken, sagt: „Die zuversichtliche Darstellung der Gerbsäure als eine Zuckerverbindung ist aber ein Irrthum, der ihrer weiteren Entwickelung hinderlich ist, und ihre Natur völlig entstellt, ja auch nicht einmal zur Erklärung der allgemein bekannten Eigenschaften dieser Säure ausreicht."

Nach Knop ist die Constitution der Gerbsäure ähnlich der der neutralen Fette. Ihre Formel ist $C_{36} H_{16} O_{22}$. Sie ist als der zweifach gallussaure Aether des Alkohols $C_6 H_{10} O_8$ anzusehen. Dieser Alkohol muss nach Analogie des Mannits und Glycerins die Aether $C_6 H_8 O_6$ — $C_6 H_6 O_4$ — $C_6 H_4 O_2$ bilden. Nun ist

$$C_6 H_4 O_2 + 2\,C_{14} H_6 O_{10} = \text{Gerbsäure.}$$

Die Ansichten Knop's und die von ihm gewonnenen Resultate können erst nach Beendigung der von ihm begonnenen Arbeiten ihre volle Berücksichtigung finden.

2) Laurent vermuthet und wohl nicht mit Unrecht, dass die verschiedenen Gerbsäuren homolog seien (Compt. rend. XXXV. p. 1; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 169; Pharm. Centralbl. 1852 p. 935; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 481); die von ihm vorgeschlagenen Formeln stimmen aber keineswegs mit den analytischen Resultaten überein; vergl. Rud. Wagner (1852), Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 441; Pharm. Centralbl. 1853 p. 132; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1852 p. 481.

Beim Erhitzen verliert die Gallussäure die Elemente der Kohlensäure und verwandelt sich in Pyrogallussäure $C_{12}H_6O_6$, die auch direct durch Destillation der Galläpfelgerbsäure erhalten werden kann.

Die übrigen Gerbsäuren liefern keine Pyrogallussäure. Die Gerbsäure des Gelbholzes, des Kaffees, des Catechu etc. geben beim Erhitzen Oxyphensäure (§ 1395). Die Zusammensetzung dieser Säure ist der der Pyrogallussäure sehr ähnlich, denn [1]):

Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$

Pyrogallussäure $C_{12}H_6O_6$.

Die Oxyphensäure bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Catechins (§ 2068), einer in dem Catechu enthaltenen Substanz, welche wahrscheinlich der Gallussäure ähnlich ist. Sie findet sich auch unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes (Max Buchner und Pauli).

Alle Gerbsäuren sind durch die Neigung gekennzeichnet, besonders bei Gegenwart von Alkalien, Sauerstoff zu absorbiren. Sie verwandeln sich dadurch in verschieden gefärbte (rothe, braune, schwarze und selbst grüne) Körper: die Tannoxylsäure (§ 2063), Viridinsäure (§ 2069), Rubinsäure (§ 2071), Chinaroth (§ 2079) etc. sind derartige Producte, deren Zusammensetzung nur unvollständig bekannt ist.

Dieser leichten Oxydation sind auch die blauen, schwarzen und grünen Färbungen zuzuschreiben, welche die Gerbsäuren mit Eisenoxydsalzen zeigen; wenigstens weiss man, dass die Eisenoxydsalze bei dieser Färbung zu Oxydulsalzen reducirt werden. Die Reaction wird häufig in der Färberei zum Schwarz- und Graufärben benutzt; die Darstellung der gewöhnlichen Schreibtinte beruht ebenfalls auf der Reaction der Eisenoxydsalze auf die Gerbsäuren.

Die Gerbsäuren besitzen ferner die in industrieller Hinsicht so wichtige Eigenschaft, sich mit der thierischen Haut zu verbinden und diese dadurch in Leder überzuführen. Die Operationen der

---

1) Vielleicht ist die Oxyphensäure *Oxyphenylhydrür* und die Pyrogallussäure das entsprechende Oxydhydrat:

Oxyphensäure $C_{12}H_5\left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\}$,

Pyrogallussäure $C_{12}H_5\left.\begin{matrix}O_4\,O\\H\,O\end{matrix}\right\}$.

Darstellung des Leders oder die Gerberei sollen später bei der Beschreibung der thierischen Haut (im vierten Bande) dargestellt werden.

Gerbsäure der Galläpfel.

§ 2053. Galläpfelgerbsäure[1]), gewöhnliche Gerbsäure, Gerbsäure (schlechtweg), $C_{54} H_{22} O_{34}$ (Strecker), $C_{36} H_{16} O_{22}$ (W. Knop). Diese Säure findet sich in beträchtlicher Menge in den Galläpfeln, den bekannten Auswüchsen, die durch den Stich der Gallwespe (*Cynips folii quercus* s. *Diplolepsis gallae tinctoriae*), wenn sie ihre Eier in die Blattstiele der Färbereiche (*Quercus infectoria*) legt, entstehen.

Sie kommt auch in den Knoppern vor, eben so wie die Galläpfel Auswüchse, die durch den Stich eines Insectes sich bilden, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich nicht auf den Zweigen und Blattstielen, wie jene, sondern in den noch jungen Kelchen der Eicheln bilden.

Die sogenannten chinesischen Galläpfel, die seit etwa acht Jahren im Handel in Gestalt von höckrigen, mit einem grauen Filz

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. L. p. 376; Pelletier, Ann. de Chim. LXXXVII. p. 103; Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. p. 337; Ann. der Chem. und Pharm. X. p. 145; Journ. für prakt. Chem. II. p. 301; Pogg. Annal. XXXVI. p. 29; J. Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. X. p. 172; XXVI. p. 113; Büchner, ibid. LIII. p. 175, 349; Stenhouse, Phil. Mag. XXII. p. 417; XXIII. p. 331; Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 1; Wetherill, Journ. de Pharm. (3) XII. p. 107; Journ. für prakt. Chem. XLII. p. 247; Pharm. Centralbl. 1847 p. 749; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 523; Mulder, Scheik. Onderz. IV. p. 639; Liebig und Kopp's Jahresber. 1847—48 p. 523; H. Wackenroder, Journ. für prakt. Chem. XXIV. p. 28; Sandrock, Arch. d. Pharm. (2) LXXII. p. 265; Pharm. Centralbl. 1853 p. 174; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 477; Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 265; XC. p. 328; Journ. für prakt. Chem. LXII. p. 434; Pharm. Centralblatt 1852 p. 427; 1854 p. 753; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 477; 1854 p. 427; Robiquet, Journ. de pharm. (3) XXIII. p. 241; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 127; Pharm. Centralbl. 1852 p. 711; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1852 p. 711; Gebrüder Knop (1852), Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 327; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 283; Pharm. Centralblatt 1852 p. 417; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 479; W. Knop (1854), Pharm. Centralbl. 1854 p. 855; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854; derselbe (1855), Pharm. Centralbl. 1855 p. 657 u. 737.

bedeckten, hohlen Knollen, von einigen Linien bis Zollen im Durchmesser vorkommen, in welchen man die todte Brut des Insectes findet, dem sie ihre Entstehung auf der Mutterpflanze (nach Reichenbach einem Solanum) verdanken, sind gleichfalls sehr reich an Gerbsäure [1]).

Auch der in der Färberei häufig angewendete Sumach oder Schmack (Blätter und Blattstiche eines niedrigen Strauches, des sogenannten Gerbersumachs, *Rhus coriaria*) enthält nach Stenhouse die nämliche Gerbsäure wie die Galläpfel; die Gerbsäure der Eichenrinde ist aber eine von letzterer verschiedene Säure.

Die Quantität der in den verschiedenen Galläpfeln enthaltenen Gerbsäure ist eine sehr verschiedene.

Guibourt fand schon in den gewöhnlichen Galläpfeln 65 Proc. Gerbsäure. v. Fehling [2]) fand nach einer neuen Methode zur Bestimmung der Gerbsäure, welche auf der Ausfällung derselben in der Kälte mittelst einer titrirten Lösung von weissem Knochenleim beruht, in

Knoppern	30—33	Proc.	Gerbsäure,
Aleppogalläpfeln	60—66	-	-
chinesischen Galläpfeln	70	-	-

Nach W. Tod [3]) beträgt (die Bestimmung wurde theils in einem Verdrängungsapparate durch Extrahiren der gröblich gepulverten Galläpfel mit alkoholhaltigem Aether nach Mohr's Verfahren, theils mittelst eines gewöhnlichen Scheidetrichters ausgeführt) der Gerbsäuregehalt in 100 Th. lufttrockner Substanz:

---

1) W. Stein, Polyt. Centralbl. 1849, Liefer. 22; Dingler's Journ. CXIV. p. 433; Liebig und Kopp's Jahresber. 1849 p. 713; Bley, Archiv d. Pharm. (2) LXI. p. 297; Pharm. Centralbl. 1850 p. 623; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850 p. 693; Buchner jun., Buch. Repert. (3) VII. p. 313; Dingler's Journ. CXX. p. 367; Pharm. Centralbl. 1851 p. 526; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1851 p. 749.

2) v. Fehling, Pharm. Centralbl. 1853 p. 872; Dingl. polyt. Journ. CXXX. p. 53; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 683.

3) W. Tod (1855), Arch. d. Pharm. CXXXIV. p. 9; Pharm. Centralbl. 1855 p. 756.

schwarze smyrnaer Galläpfel	33,75	Proc.
grüne	53,75	-
weisse	60,56	-
schwarze Aleppo	37,63	-
Krongallen aus Morea	29,20	-
Istrianer Galläpfel	38,02	-

Pelouze schlägt zur Darstellung der Gerbsäure folgendes Verfahren vor:

Man verstopft die untere Oeffnung eines Scheidetrichters, welcher mit Hülfe eines Korkpfropfens auf eine grosse Flasche gepasst ist, mit Baumwolle, füllt ihn zur Hälfte mit fein gepulverten Galläpfeln, presst das Pulver schwach zusammen, füllt den noch übrigen Raum des Scheidetrichters mit wasserhaltigem Aether und verkorkt die obere Oeffnung des Trichters. Man lässt den Apparat eine Zeit lang stehen und öffnet sodann den Kork, damit der Aether langsam durch die Galläpfel fliessen könne. Der abfliessende Aether trennt sich in zwei Schichten, deren obere aus concentrirter Gerbsäurelösung, deren untere aber aus Aether besteht, der etwas Gallussäure, wenig Gerbsäure und einige andere Substanzen gelöst enthält. Man füllt den Scheidetrichter noch so oft mit Aether an, als sich die Schicht der Gerbsäurelösung in der unteren Flasche noch vermehrt; darauf wird der Aether, welcher über der Gerbsäureflüssigkeit steht, abgegossen, letztere wiederholt mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, worauf die Gerbsäure als poröse, glänzende Masse von schwach gelblicher Farbe, bisweilen auch farblos zurückbleibt. Sie hält eine kleine Menge Aether hartnäckig zurück, und um sie vollständig von diesem zu befreien, ist es erforderlich, sie nochmals in möglichst wenig Wasser zu lösen und die Lösung von Neuem im luftleeren Raume zu verdunsten. 100 Th. Galläpfel geben nach diesem Verfahren 35—40 Th. Gerbsäure, die ungefähr noch 1 Proc. fremde Beimengungen (Gallussäure, Chlorophyll etc.) enthält.

Wendet man anstatt des gewöhnlichen wasserhaltigen Aethers wasserfreien an, und trocknet man die Galläpfel vorher vollständig aus, so bildet sich keine syrupartige Gerbsäureschicht. Nach den Versuchen von Guibourt verbindet sich zwar der Aether mit der Gerbsäure, die Verbindung ist aber so zähe, dass sie nicht aus den Galläpfeln verdrängt werden kann. Nach Guibourt ist zur Extraction

ein Gemisch von 20 Th. wasserfreiem Aether und 1 Th. Alkohol von 90 Proc. am zweckmässigsten [1]).

Mohr [2]) ist der Ansicht, dass die Anwendung von wasserhaltigem Aether zur Darstellung der Gerbsäure eher nachtheilig als vortheilhaft sei, insofern das Wasser das Galläpfelpulver aufschwelle und es minder durchdringlich für den Aether mache. Nach vielfachen Versuchen hat sich gezeigt, dass reine Gerbsäure nach einiger Zeit vollständig von wasserfreiem Aether von 0,725 spec. Gew. zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit gelöst werde, die sich nicht mehr mit dem übrigen Aether mischt. Schüttelt man eine solche Lösung mit etwas destillirtem Wasser, so bilden sich drei Schichten, deren untere eine Lösung von Gerbsäure in Wasser ist; die mittlere Schicht ist eine Lösung von Gerbsäure in Aether, die obere eine Lösung von Farbstoffen und etwas Gerbsäure in Aether. Wenn die concentrirte ätherische Lösung, auf der noch Aether schwimmt, mit einigen Tropfen Alkohol vermischt wird, so wird sie dünnflüssiger und auf Zusatz von mehr Alkohol vermischen sich beide Flüssigkeiten zu einem klaren, dünnflüssigen, filtrirbaren Liquidum. Mohr empfiehlt deshalb zur Extraction der Galläpfel ein Gemisch von wasserfreiem Aether und Alkohol von 90 Proc. anzuwenden.

Sandrock [3]) fand es bestätigt, dass die untere Schicht in der bei Extraction der Galläpfel mit Aether abfliessenden Flüssigkeit nicht eine wässrige Lösung von Gerbsäure, sondern eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in Aether ist, die sich mit grösseren Mengen Aether nicht mehr mischt. Zweckmässig ist nach ihm zur Extraction die Anwendung von rohem (alkoholhaltigem) Aether auf 1 Th. Weingeist; die abgelaufene Flüssigkeit bildet zwei Schichten, deren untere ziemlich reine Gerbsäure, die obere die Gallussäure und den Farbstoff der Galläpfel nebst etwas Gerbsäure enthält [4]).

---

1) Guibourt, Revue scientif. XIII. p. 32; Domine, Journ. de Pharm. (3) V. p. 231.

2) Mohr, Ann. der Chem. und Pharm. LXI. p. 352.

3) Sandrock, Arch. d. Pharm. (2) LXXII. p. 265; Pharm. Centralbl. 1853 p. 174; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 477.

4) Guibourt hält die syrupartige Schicht, welche bei dem Ausziehen der Galläpfel im Verdrängungsapparat erhalten wird, für einen Aether der Gerbsäure, Ro-

Die oben beschriebene Verdrängungsmethode ist zur Darstellung der Gerbsäure aus den Galläpfeln ausgezeichnet; sie ist aber nicht bei anderen Vegetabilien anzuwenden, welche reicher sind an fremden Substanzen als die Galläpfel. In letzterem Falle benutzt man zuweilen die Eigenschaft der Gerbsäuren, mit organischen Basen Verbindungen einzugehen.

Man stellt zu diesem Zwecke einen wässrigen Auszug der betreffenden Pflanzentheile dar, fällt daraus die Gerbsäure mit essigsaurem Chinin, Cinchonin oder einem anderen Alkaloïd, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn in Alkohol. Man fällt diese Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wodurch sich gerbsaures Bleioxyd ausscheidet, während das Alkaloïd als essigsaures Salz in Lösung bleibt. Das Bleisalz wird vermittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung im Vacuum verdunstet. Um die so erhaltene Gerbsäure zu reinigen, löst man den Rückstand in weingeisthaltigem Aether und verdunstet die klar abgegossene Lösung von Neuem zur Trockne.

§ 2054. Im reinen Zustande ist die Gerbsäure eine amorphe, farb- und geruchlose glänzende Masse von höchst adstringirendem, aber nicht bitterem Geschmack. Gewöhnlich wird sie gelblich gefärbt erhalten, was von der Einwirkung des Lichtes und der Luft abhängig zu sein scheint. In Wasser löst sie sich in reichlicher Menge; die Lösung röthet Lakmuspapier. Sie löst sich auch in Alkohol und wasserfreiem Aether; in dem letzteren in einem gewissen Verhältniss, so dass eine syrupdicke Flüssigkeit sich bildet, die sich mit grösseren Mengen Aether nicht mehr mischt; durch Eintragen von mehr Aether kann aber der sämmtliche Aether in die syrupdicke Flüssigkeit verwandelt werden, die 46,5 — 56,2 Proc. Gerbsäure enthält (Mohr). In fetten und ätherischen Oelen ist die Gerbsäure vollkommen unlöslich.

Die bei 100 oder 120° getrocknete Gerbsäure enthält:

---

biquet dagegen für eine eigenthümliche Mischung (*une juxtaposition*) von Wasser, Gerbsäure und Aether in wechselnden Verhältnissen. Vergl. Compt. rend. XXXV. p. 19; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 127; Pharm. Centralbl. 1852 p. 711; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 479. Siehe auch A. Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 362.

Aeltere Analysen.

	Berzelius.	*Liebig.*	*Mulder.*	*van Bijlert* [1].	*Pelouze.*	*Wetherill.*
Kohlenstoff	51,5	51,5	51,9	51,6—52,2	50,2—50,8	50,6
Wasserstoff	3,9	4,1	3,9	3,6— 3,9	4,0— 4,4	3,6
Sauerstoff	„	„	„	„ „	„ „	„

Neuere Analysen [2].

Kohlenstoff	52,5	52,2	52,2	52,2	52,2	52,3	52,1	52,2	52,3	52,3
Wasserstoff	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,6	3,7	3,5
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„

Eine wässerige Lösung der Gerbsäure lässt sich bei Abschluss der Luft lange Zeit unverändert aufbewahren. Die Gerbsäure lässt sich daraus durch Zusatz gewisser Salze wie des essigsauren Kalis, des Chlorkaliums und Chlornatriums unverändert wieder abscheiden.

Erhitzt man Gerbsäure bis zur Temperatur des siedenden Oeles, so bildet sich Wasser, Kohlensäure und ein reichlicher, schwarzbrauner, aus Gallhuminsäure (§ 2066) bestehender Niederschlag. Erhitzt man Gerbsäure bis gegen 210—215°, so erhält man Kohlensäure, Pyrogallussäure und einen braunen Rückstand, d. h. dieselben Producte, die man auch mit der Gallussäure erhält, nur mit dem Unterschiede, dass man bei der Gallussäure die Bildung *einer* gewissen Menge von Gallhuminsäure nicht vermeiden kann (Pelouze).

Die Lösung der Gerbsäure fällt Eisenoxydsalze schwarzblau, Brechweinstein weiss und gallertartig. Sie giebt auch mit der Lösung einer grossen Anzahl organischer Basen (Chinin, Cinchonin, Brucin, Strychnin etc.) weisse Niederschläge, die sich schwer in Wasser, sehr leicht in Essigsäure lösen. Sie fällt auch Lösungen von Eiweiss und von Stärke.

Der Niederschlag, der in einer Leimlösung durch Gerbsäure sich bildet, ist, so lange letztere nicht im Ueberschusse vorhanden ist, weiss und undurchsichtig und löst sich, besonders beim Erwärmen in der Flüssigkeit, wieder auf. Herrscht die Gerbsäure vor, so reinigt sich der Niederschlag zu einer graugefärbten, sehr elastischen, membranähnlichen Masse (künstliches Leder).

Lässt man Gerbsäure mit einem Stück enthaarter und ge-

1) Van Bijlert, Scheik. Onderzoek. 4de Deel, p. 665.
2) A. und H. Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 300.

schwellter Thierhaut, so wie letztere zum Eintragen in die Lohgruben vorbereitet ist, in Berührung, so wird die Gerbsäure vollständig absorbirt und die überstehende Flüssigkeit giebt mit Eisenoxydsalzen nicht die geringste Färbung. Enthielt die Gerbsäure nur 4—5 Tausendstel ihres Gewichtes an Gallussäure, so färbt sich die Flüssigkeit mit Eisenoxydsalzen schon deutlich blau. Dadurch kann man sich leicht von der Gegenwart der Gallussäure in der Gerbsäure aus Galläpfeln dargestellt, überzeugen.

Nach Berzelius geht die Gerbsäure mit stärkeren Säuren Verbindungen ein, welche sich in reinem Wasser lösen. Die Verbindungen der Mineralsäuren sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, so dass sie dadurch aus ihren Lösungen gefällt werden können. Mit Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Borsäure entstehen weisse Niederschläge. Nach Stenhouse wird die Lösung der Gerbsäure vollständiger durch Salzsäure wie durch Schwefelsäure gefällt. Selenige Säure, schweflige Säure, Essigsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Weinsäure geben keine Niederschläge. (Nach Wackenroder sollen sich mit Oxalsäure und Weinsäure in sehr concentrirten Lösungen Niederschläge bilden.) Nach neueren Untersuchungen von A. Strecker [1]) bestehen die von Berzelius angenommenen Verbindungen der Gerbsäure mit den Mineralsäuren gar nicht und die fraglichen Niederschläge sind einfach Gerbsäure mehr oder weniger mit anderen Säuren getränkt. Ihre Entstehung verdanken sie dem Umstande, dass die Gerbsäure in saurer Flüssigkeit weniger leicht löslich ist als in reinem Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die Gerbsäure mit citronen- bis gelbbrauner Farbe auf; beim Erhitzen wird die Lösung prächtig purpurroth und zuletzt schwarzbraun unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure.

Kocht man Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet sie sich in Gerbsäure und Krümelzucker (Strecker) [2]):

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure.}} + 8\,HO = 3\,\underbrace{C_{14}H_{6}O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}}$$

1) A. Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 360.
2) A. Strecker, a. a. O. p. 331.

Diese Gleichung findet in den Gewichtsverhältnissen von Gallussäure und Krümelzucker, die sich bei der Zersetzung der Gerbsäure bilden, ihre Bestätigung: Wetherill erhielt als Maximum 87 Proc. Gallussäure und Strecker bis zu 22 Proc. Krümelzucker [1]).

Wendet man weniger verdünnte Schwefelsäure an, so bildet sich eine schwarze Humussubstanz (Melangallussäure von Stenhouse), welche sich in Alkohol und in Ammoniak löst; die ammoniakalische Lösung des Productes giebt mit Metallsalzen braune oder olivengrüne Niederschläge.

Salpetersäure führt die Gerbsäure unter Entwickelung von Stickstoffoxyd schnell in Oxalsäure über.

Chlor färbt die Lösung der Gerbsäure roth, sodann gelb und entfärbt und zersetzt sie endlich vollständig.

Concentrirte und siedende Kalilauge verwandelt die Gerbsäure in Gallussäure und wenn die Luft Zutritt hat, verwandelt sich die so entstandene Gallussäure zum Theil in eine Humussubstanz (*Tannomelansäure*). Es entsteht keine Gallussäure, wenn man die Gerbsäure in der Kälte mit mässig verdünnter Kalilösung sättigt; die Flüssigkeit absorbirt sodann schnell Sauerstoff und nimmt nach und nach eine dunkelrothe Farbe an, so dass sie fast undurchsichtig erscheint. Ein Theil der Gerbsäure ist dabei gleichfalls in ein Oxydationsproduct (*Tannoxylsäure*) übergegangen. Eine wässrige Gerbsäurelösung erscheint nach dem unvollständigen Neutralisiren mit Ammoniak grünlich; ist das Ammoniak im Ueberschusse vorhanden, so wird die Flüssigkeit sogleich dunkelroth.

Behandelt man Gerbsäure mit einem Gemenge von Ammoniak und schwefligsaurem Ammoniak, so erhält man als Product *Gallaminsäure* oder *Tannigenamsäure* (A. und W. Knop; §. 2059), welche später von W. Knop als *Amid der Gerbsäure* betrachtet worden ist.

Wird eine sehr verdünnte Lösung von Gerbsäure bei Zutritt der Luft sich selbst überlassen, so büsst sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit ein und scheidet eine schwach graue krystallinische Substanz ab, welche grösstentheils aus Gallussäure besteht. Wird der Versuch in einer graduirten Röhre angestellt und die Säure statt mit Luft mit Sauerstoff zusammengebracht, so wird dieser langsam

---

1) Vergl. dagegen W. Knop (1855), Pharm. Centralbl. 1855 p. 748.

absorbirt, und an seine Stelle tritt ein gleiches Volumen Kohlensäure, während in der Flüssigkeit ungefärbte Nadeln von Gallussäure sich bilden (Pelouze).

Diese Umwandelung der Gerbsäure in Gallussäure geschieht noch schneller bei Gegenwart von Fermenten, namentlich von der in den Galläpfeln enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz (siehe *Gallussäure*). Synaptase, Bierhefe, Pflanzen- und Thiereiweiss und Legumin haben auf Gerbsäure in frischer Lösung eine zweifelhafte Wirkung; ist hingegen die Gerbsäurelösung älter, so entwickeln genannte Fermente sehr deutlich Kohlensäure und Alkohol (E. Robiquet), die von dem Krümelzucker herrühren, der zugleich mit der Gallussäure sich gebildet hat [1]).

§. 2055. Die gerbsauren Salze sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur unvollständig bekannt. Die Gerbsäure zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und fällt die meisten Metalllösungen.

Die gerbsauren Alkalien sind löslich und besitzen einen zusammenziehenden Geschmack; ihre Lösung fällt Leim nur dann, wenn zugleich eine freie Säure vorhanden ist.

Die Lösung der gerbsauren Salze verändert sich schnell an der Luft, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Base.

Brom greift die gerbsauren Salze an und bildet mit ihnen ein bräunliches Harz.

Das *Ammoniaksalz* entsteht, indem man Gerbsäurelösung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in kleinen Quantitäten mit einander mischt; es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher im Vacuum getrocknet, als weisses erdiges Pulver erscheint. Leitet man in eine Lösung der Gerbsäure in absoluten Alkohol bis zur Sättigung Ammoniakgas, so scheiden sich zarte weisse Flocken oder bei zu starker Concentration der Lösung eine weisse harzähnliche Masse aus, welche durch öfteres Uebergiessen mit absolutem Alkohol bröcklich wird und nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine schwach bräunliche Masse bildet, die sich äusserst leicht in Wasser löst und deshalb bei Anwendung von wasserhaltigem Alkohol in ölartigen Tropfen ausgeschieden wird.

---

1) Vergl. W. Knop, a. a. O. p. 749.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz scheint $C_{34} H_{21} (N H_3) O_{34}$ zu enthalten.

Es gab bei der Analyse:

	Büchner.		Theorie.
Kohlenstoff	51,08	51,3	51,3
Wasserstoff	4,48	4,5	3,3
Stickstoff	3,13	3,5	2,2.

Das *Kalisalz* scheint $C_{54} H_{20} K_2 O_{34}$ zu enthalten. Man erhält es, indem man zu einer nicht zu concentrirten Lösung von Gerbsäure in Alkohol so lange eine weingeistige Kalilösung setzt, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit rothe Adern zu bilden anfangen. Es entsteht dadurch ein weisser, leichter, flockig-krystallinischer Niederschlag, welcher durch Waschen mit Alkohol von anhängender Gerbsäure befreit wird und dann nach dem Trocknen eine weisse, poröse, erdartige Masse darstellt, welche sich leicht und mit grünlicher Farbe in Wasser löst.

Dieser Niederschlag enthält:

	Büchner.		Theorie.
Kohlenstoff	45,0	45,0	46,9
Wasserstoff	3,1	3,0	2,8
Kali	13,2	13,3	13,5.

Ein anderes ziemlich schwer lösliches Salz wird erhalten, wenn man eine mittelconcentrirte wässrige Gerbsäurelösung tropfenweise mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange als noch ein Niederschlag sich bildet.

Das *Natronsalz* scheint $C_{54} H_{20} Na_2 O_{34}$ (bei 100°) zu enthalten. Man erhält es eben so wie das Kalisalz. Im Wasserbade getrocknet, bildet es eine leichte, poröse, erdige, schwach gelbliche Masse, welche, mit Wasser übergossen, gummiartig zusammenklebt, sich aber in mehr Wasser, vorzüglich beim Erwärmen, mit bräunlicher Farbe klar auflöst. Die Lösung hat einen zusammenziehenden Geschmack und trübt sich beim Erkalten. Ueber Schwefelsäure eingetrocknet bleibt das Salz als braune Haut von glimmerartigem Ansehen zurück.

Es enthält:

	Büchner.		Theorie.
Kohlenstoff	46,7	46,0	48,9
Wasserstoff	3,3	3,1	3,0
Kali	10,7	10,0	9,3.

Das *Barytsalz* ist je nach der Darstellungsart verschieden zusammengesetzt. Mischt man Chlorbaryum mit einer Lösung von gerbsaurem Natron, so erhält man weisse leichte Flocken, die sich fast nicht in kaltem Wasser, leicht in einer kleinen Menge siedenden lösen.

Dieses Salz scheint $C_{54} H_{20} Ba_2 O_{34}$ (bei 100°) zu enthalten. Bei der Analyse gab es:

	Büchner.	*Theorie.*
Kohlenstoff	39,7	43,0
Wasserstoff	2,8	2,6
Baryt	20,7	20,2.

Ein Barytsalz von anderer Zusammensetzung erhält man, wenn man in eine siedende Lösung von Gerbsäure so lange frisch gefällten kohlensauren Baryt einträgt, als noch ein Aufbrausen erfolgt, die Flüssigkeit durch Abdampfen möglichst concentrirt und sodann Alkohol zusetzt. Es bildet sich ein röthlichweisser pulvriger Niederschlag, welcher bei 100° enthält:

	Büchner.
Kohlenstoff	33,8
Wasserstoff	2,3
Baryt	32,2.

Das *Kalksalz* erhält man in Gestalt eines weissen Niederschlages, wenn man ziemlich concentrirte Lösungen von gerbsaurem Ammoniak und Chlorcalcium mit einander mischt. Der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich. Mischt man Gerbsäurelösung mit überschüssigem Kalkhydrat, so bildet sich ein unlösliches basisches Salz und in der Flüssigkeit lassen sich nur noch Spuren von Gerbsäure nachweisen.

Das *basische Magnesiasalz* wird erhalten, indem man Gerbsäurelösung mit Magnesiahydrat oder kohlensaurer Magnesia digerirt; die Flüssigkeit enthält nur noch Spuren von Gerbsäure, wenn die Magnesia im Ueberschusse angewendet worden war.

Das *Zinksalz* ist ein weisser Niederschlag, den man beim Vermischen eines gerbsauren Alkalis mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhält.

Das *Kupfersalz* erscheint beim Vermischen von Gerbsäure in einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in gelbbraunen Flocken. Tropft man umgekehrt die Lösung des Kupferoxydsalzes in die Gerb-

säurelösung, so hat der Niederschlag eine röthlich weisse Farbe und löst sich vollständig in Ammoniak. (Nach H. Wackenroder wird die ammoniakalische Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.)

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser gallertartiger Niederschlag, der sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Gerbsäure bildet. Bei Anwendung verdünnter Flüssigkeiten entsteht der Niederschlag nicht.

Lässt man das Gemenge an der Luft stehen, so bildet sich in Folge der Oxydation des Eisenoxydulsalzes ein schwarzbläulicher Niederschlag. Dieser Niederschlag ist das färbende Princip der gewöhnlichen Schreibtinte und entsteht beim Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Gerbsäure. Diese Reaction ist äusserst empfindlich und gestattet die geringsten Mengen dieser Substanz zu erkennen. Wendet man schwefelsaures Eisenoxyd im Ueberschusse an und lässt in die Lösung desselben tropfenweise Gerbsäure fallen, so entsteht weder Niederschlag, noch Färbung, da das Eisenoxydsalz durch die Gerbsäure zu Oxydul reducirt wird; dieselbe Reduction ist wahrzunehmen, wenn man den vermittelst Eisenoxyd gebildeten Niederschlag mit überschüssiger Gerbsäure kocht; es entwickelt sich sodann Kohlensäure und die Flüssigkeit entfärbt sich. Der bei 120° getrocknete Niederschlag gab 12,02 Proc. Eisenoxyd (Pelouze); die Formel $C_{54}H_{19}fe_3O_{34}$ erfordert 11,92 Proc.

Das *Antimonsalz* ist ein weisser, gallertartiger, sehr wenig löslicher Niederschlag, den man durch Vermischen von Brechweinstein mit Gerbsäure erhält. Dieser Niederschlag ist dem Eisenoxydsalze ähnlich zusammengesetzt.

Das *Zinkoxydulsalz* bildet sich beim Mischen von Zinnchlorür mit gerbsaurem Alkali oder mit Gerbsäure in Gestalt weisser voluminöser Flocken; es erfolgt vollständige Fällung, wenn das Zinnchlorür in hinreichender Menge angewendet worden ist.

Das *Bleisalz* hat je nach den Umständen seiner Bildung eine verschiedene Zusammensetzung. Vermischt man eine Gerbsäurelösung mit weniger essigsaurem Bleioxyd, als zu ihrer vollständigen Fällung erforderlich ist, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher während des Trocknens im Vacuum seine Farbe nicht verändert, an der Luft aber bräunlich wird. Mit siedendem Wasser gewaschen, verliert der Niederschlag einen Theil seiner Säure und hinterlässt eine Verbindung, welche 34,21 Proc. Bleioxyd enthält (Berzelius).

Dieses Salz enthält vielleicht $C_{54} H_{19} Pb_3 O_{34}$ (Theorie 36,2 Proc. Bleioxyd).

Beim Erhitzen von Gerbsäure mit Bleioxyd entweichen 4,4 Proc. Wasser; diese Zahl entspricht ebenfalls der Formel $C_{54} H_{19} Pb_3 O_{34}$ (A. Strecker).

Ein anderes Bleisalz erhält man, indem man zu einer siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd nur so viel Gerbsäure setzt, dass erstere im Ueberschusse bleibt, und den entstandenen Niederschlag etwa $^1/_4$ Stunde lang mit der Flüssigkeit kocht, in welcher es sich gebildet hat. Dieses Salz ist gelblich und pulverförmig. Es ist fast unlöslich. Bei 100° getrocknet scheint es zu enthalten $C_{54} H_{19} Pb_3 O_{34}$, 6 Pb O.

		Liebig.		*Theorie.*
Kohlenstoff	20,2	,,	,,	20,2
Wasserstoff	1,1	,,	,,	1,1
Bleioxyd	63,8	63,7	63,0	63,0

Nach A. Strecker [1]) enthalten die Niederschläge, die man vermittelst Gerbsäure und essigsaurem Bleioxyd erhält, auf C_{54} 3—10 At. Blei.

Das *Silbersalz* wird als rothbrauner Niederschlag erhalten, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Gerbsäure tropfenweise salpetersaures Silberoxyd setzt. Giesst man umgekehrt die Gerbsäure zu der Silberlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher bald grau wird und reducirtes Silber enthält.

Das *Quecksilbersalz*, vermittelst salpetersauren Silberoxydes und gerbsauren Kalis erhalten, ist ein gelber Niederschlag, der sich in überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxydul auflöst. Aus dieser Lösung setzt sich nach und nach metallisches Quecksilber ab.

Das Quecksilberoxydsalz ist ein ziegelrother Niederschlag, der sich in überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxyd nicht, wohl aber in Salzsäure löst. Die Lösung trübt sich nach und nach unter Bildung von Quecksilberchlorür.

§ 2056. Gallussäure, $C_{14} H_6 O_{10} + 2$ Aq. Diese von Scheele entdeckte und von Liebig, Pelouze und Stenhouse mit gleichen Resultaten analysirte Säure [2]) findet sich fertig gebildet im

1) A. Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 346.

2) Scheele (1785), Opuscula II. p. 224; Berzelius, Ann. de Chim. XCIV. p. 303; Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. IX. p. 181; Chevreul,

Pflanzenreiche und kann künstlich aus der Gerbsäure dargestellt werden. Pelouze, A. Strecker und W. Knop haben die Umwandelungsproducte der Gallussäure untersucht.

Nach Avequin [1]) findet sich die Gallussäure besonders in den Mangokörnern (*Mangifera indica* L.), aus welchen sie einfach durch Maceration mit Wasser erhalten werden kann (1 Kilogr. Körner geben etwa 70 Gr. Gallussäure).

Kawalier [2]) fand die Gallussäure in der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi* Spreng.). Nach Stenhouse [3]) kommt sie in Divi-Divi (den Hülsen von *Caesalpinia coriaria*, einer in Südamerika einheimischen Staude), den Eicheln von *Quercus aegilops*, welche im Handel den Namen Valonia führen, dem Sumach oder Schmack (den jüngeren Zweigen von *Rhus coriaria*) etc. vor. Nach Higgins [4]) findet sie sich auch in den Wolverleiblumen (*Arnica montana*), der schwarzen Niesswurzel (*Helleborus niger*), der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*), der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), der Rinde von *Strychnos nux vomica* etc.; diese Angaben haben jedoch noch nicht in der Analyse ihre Bestätigung gefunden. Nach Heumann [5]) soll die Apfelbaumrinde viel Gallussäure, aber eine von der gewöhnlichen verschiedene Gerbsäure enthalten.

Soll die Gallussäure aus Pflanzentheilen dargestellt werden, die zu gleicher Zeit Gerbsäure enthalten, so verfährt man nach Stenhouse am zweckmässigsten auf folgende Weise: Man kocht die Pflanzentheile wiederholt mit Wasser aus und fällt aus den vermischten und filtrirten Abkochungen die Gerbsäure durch Leim-

---

Encyclop. méth. VI. p. 230; Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. p. 337; Ann. der Chem. und Pharm. X. p. 145; Journ. für prakt. Chem. II. p. 301; Pogg. Annal. XXXVI. p. 29; Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. X. p. 172; XXVI. p. 126; Robiquet, l'Institut 1836 p. 161; Ann. der Chem. und Pharm. XIX. p. 204; XXX. p. 229; Büchner, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 175; 349; Stenhouse, ibid. XLV. p. 1; Avequin, Journ. de Pharm. 1831. Août p. 432; W. Knop (1855), Pharm. Centralbl. 1855 p. 737.

1) Avequin (1831) a. a. O.

2) Kawalier, Journ. de Pharm. (3) XIII. p. 477.

3) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 1.

4) Higgins, Scheerer's Allgem. Journ. der Chem. und Phys. V. p. 46.

5) Heumann, Buchn. Repertor. (2) XXXI. p. 324.

lösung. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit Aether behandelt, der die Gallussäure aufnimmt und sie beim Verdampfen krystallisirt hinterlässt. Man löst sie in siedendem Wasser und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle.

Weit vortheilhafter ist es, die Gallussäure durch Umwandelung der Gerbsäure darzustellen. Es können mehrere Verfahren angewendet werden: das einfachste besteht darin gepulverte Galläpfel etwa einen Monat lang bei einer Temperatur von 20—25° der Einwirkung der Luft auszusetzen und sie dabei fortwährend feucht zu erhalten.

Das Pulver schwillt beträchtlich an und bedeckt sich mit Schimmel. Man presst die Masse aus und behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser, aus dem sich beim Erkalten Gallussäure krystallisirt abscheidet, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle reinigt. Man erhält auf diese Weise gewöhnlich an Gallussäure 20 Proc. vom Gewicht der angewandten Galläpfel.

Vorstehendes Verfahren ist zwar zeitraubend, aber wenig kostspielig. Es beruht auf der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Fermentes auf die Gerbsäure [1]). Der Zutritt der Luft ist hierbei nicht absolut nothwendig (Robiquet); das Vorhandensein eines Fermentes ist hinreichend, entweder des in den Galläpfeln enthaltenen, oder von Bierhefe, in Fäulniss übergegangenem Fleische oder überhaupt von jeder fäulnissfähigen Substanz (Larocque).

Die Gerbsäure der Galläpfel verwandelt sich durch die Einwirkung der Säuren und Alkalien weit schneller in Gallussäure. Nach Liebig genügt es zu diesem Zwecke eine Gerbsäurelösung vermittelst Schwefelsäure zu fällen und den Niederschlag in mässig verdünnte,

---

1) E. Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV. p. 385; ibid. (3) XXIII. p. 241; Journ. für prakt. Chem. LVII. p. 127; Pharm. Centralbl. 1852 p. 711; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 478; Larocque, Journ. de Pharm. XXVII. p. 197; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 479.

Nach E. Robiquet ist das Ferment der Galläpfel identisch mit der Pektase, dem Pektinsäureferment (§ 1008).

siedende Schwefelsäure einzutragen (1 Th. Säure auf 2 Th. Wasser), so lange als es sich darin noch löst und die Lösung einige Minuten lang zu kochen. Während des Erkaltens scheidet sich die Gallussäure in stark gefärbten Krystallen aus. Man befreit sie durch wiederholtes Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure, löst sie in siedendem Wasser und fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag, zertheilt ihn in siedendem Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Aus dem siedend filtrirten Gemenge setzen sich beim Erkalten farblose Krystalle ab.

Nach Stenhouse findet die Umwandelung der Gerbsäure in Gallussäure eben so durch Salzsäure, wie durch Schwefelsäure statt; die Ausbeute ist aber je nach der Concentration der Säure durchaus verschieden. Stenhouse findet es vortheilhaft, die Schwefelsäure mit 7—8 Th. Wasser zu verdünnen und damit die Gerbsäure etwa einen Tag lang unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers zu digeriren und darauf die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme zu concentriren. Beim Erkalten scheidet sich ein der angewandten Gerbsäure fast gleiches Gewicht (?) fast farblose Gallussäure aus, die man durch Umkrystallisiren farblos erhält. Concentrirtere Schwefelsäure giebt weit weniger Product, da fast die Hälfte der Gerbsäure in einen humusartigen Körper übergeht. Bei Anwendung von Salzsäure findet dasselbe statt; bei hinlänglicher Verdünnung erhält man eine schwach gefärbte Säure; bei einer Verdünnung mit 3 Th. Wasser wird etwa die Hälfte in die humusartige Substanz verwandelt.

Die Anwendung des Kalis zur Darstellung der Gallussäure ist wegen der schnellen Oxydation dieser Säure bei Gegenwart von Alkalien nicht zu empfehlen. Um die Gerbsäure umzuwandeln, trägt man in siedende Kalilauge, welche den dritten Theil ihres Gewichtes an trocknem Kali enthält, 1 Th. Gerbsäure in kleinen Portionen ein und vermischt die dunkelgefärbte Flüssigkeit, nachdem sie etwas erkaltet ist, mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction. Die erstarrt zu einem Krystallbrei, der ausgepresst, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und zur Zersetzung des anhängenden gallussauren Kalis unter Zusatz von etwas Salzsäure wiederholt umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise etwa 56—60 Proc. vom Gewicht der angewandten Gerbsäure an Gallussäure.

Es lässt sich bei der vorstehenden Darstellung auch ein wässriges Galläpfelextract, das bis zur Syrupsconsistenz gebracht worden ist, anwenden; die so erhaltenen Gallussäurekrystalle werden aber durch Thierkohle nur unvollständig entfärbt.

Nach Büchner lässt sich diese gefärbte Gallussäure durch Behandeln mit Alkohol reinigen, der die Gallussäure, kaum aber die braune Substanz löst und nach dem Verdunsten die Gallussäure fast farblos liefert. Man vollendet die Reinigung durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

§ 2057. Die Gallussäure krystallisirt in langen seidenglänzenden Nadeln oder schiefen rhombischen Prismen, welche dem triklinoëdrischen Systeme angehören [1]). Beobachtete Combination O P. 'P. ∞', P. ∞ P', . ∞ P̆ ∞. Neigung der Flächen 'P : ∞ P̆ ∞ = 95°; 'P : ∞, 'P = 125° 20'; ∞ P̆ ∞ : ∞ ,'P = 84°; ∞ , 'P : ∞ P', = 160°; 'P : O P = 116°; ∞ P̆ ∞ : P = 150° etwa. Spaltbarkeit parallel 'P, weniger deutlich parallel ∞ P̆ ∞. Die Krystalle sind geruchlos und von schwach säuerlich adstringirendem Geschmack; sie lösen sich in 100 Th. kaltem und in 3 Th. siedendem Wasser; die Lösung röthet Lakmus. Sie sind leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Aether. Sie verlieren 9,5 Proc. = 2 At. Wasser beim Austrocknen bei 100°.

Die getrocknete Gallussäure gab bei der Analyse folgende Resultate [2]):

	Liebig.		*Pelouze.*		
Kohlenstoff	49,17	49,58	49,5	49,6	49,4
Wasserstoff	3,65	3,58	3,8	3,6	3,6
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

Stenhouse [3]).

	a.	a.	b.	b.	c.	c.	$C_{14} H_6 O_{10}$.
Kohlenstoff	49,4	49,0	49,3	49,1	49,4	49,2	49,41
Wasserstoff	3,6	3,8	3,8	3,7	3,7	3,7	3,53
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	47,06
							100,00.

1) Brooke, Annal. of Philos. VI. p. 119.

2) Die Gallussäure scheint mit der Komensäure (§ 718) homolog zu sein. Denn:

Gallussäure	$C_{14} H_6 O_{10}$
Komensäure	$C_{12} H_4 O_{10}$
Differenz	$C_2 H_2$.

3) *a* Gallussäure direct aus Sumach dargestellt; *b* durch Umwandelung der

Erhitzt man trockne Gallussäure in einem Oelbade zwischen 210 und 215°, so zersetzt sie sich nach Pelouze vollständig in Kohlensäure und Pyrogallussäure (§ 2064):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure.}}$$

Erhitzt man schnell bis auf 240—250°, so bildet sich ebenfalls Kohlensäure, anstatt der Pyrogallussäure erhält man aber Wasser und eine schwarze Humussubstanz (§ 2066). Letztere bildet nach Robiquet sich nicht, wenn man die Gallussäure einige Stunden lang auf einer Temperatur von 230° erhält; in diesem Falle erhält man einen bräunlichen glänzenden Rückstand, der sich äusserst leicht in Wasser löst und Leim, nicht aber Pflanzenbasen fällt.

Bei Abschluss der Luft hält sich die Lösung der Gallussäure unverändert; bei Gegenwart von Sauerstoff aber setzt sich nach und nach unter Entwickelung von Kohlensäure ein schwarzer Körper ab. In Berührung mit Alkalien tritt diese Veränderung noch schneller ein.

In reinem Zustande fällt die Lösung der Gallussäure weder Leim, noch die Salze der Pflanzenbasen; mit Gummi gemengt, fällt sie aber Leim. Sie färbt Eisenoxydsalze dunkelblau.

Bei Zutritt der Luft mit überschüssiger concentrirter Kalilauge gekocht, verwandelt sich die Gallussäure vollständig in eine schwarze Säure (*Tannomelansäure*, § 2063).

Wird Gallussäure mit einer überschüssigen Lösung von zweifachkohlensaurem Kalk vermischt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit bald bläulich und zuletzt dunkelblau, und endlich bildet sich ein geringer blaugrüner Niederschlag. Wird die Flüssigkeit aber sogleich bis zum Sieden erhitzt, so schlägt sich kohlensaurer Kalk nieder und die Flüssigkeit bleibt anfangs ungefärbt, aber schon während des Erkaltens wird sie blau und wenn die Färbung nach einiger Zeit den höchsten Grad erreicht hat, so entsteht auf Zusatz von Alkohol, oder von Alkohol und Aether ein starker, flockiger, schwarzblauer Niederschlag. Versetzt man die

---

Gerbsäure aus Sumach vermittelst Schwefelsäure erhalten; *c* aus den Divi-Divi-Schoten direct ausgezogen. Die Analysen von Liebig und Pelouze beziehen sich auf die aus Galläpfeln dargestellte Gallussäure.

blaue Lösung mit Säuren, so wird sie roth; auf Zusatz von Kalk tritt die blaue Färbung wieder ein. Wackenroder [1]) schreibt diese Färbung der Bildung einer neuen Säure zu, welcher er den Namen Gallerythronsäure giebt. Berzelius nennt sie dagegen Blaugallussäure oder Cyangallussäure. Dieselbe Säure scheint sich auch zu bilden, wenn man die Niederschläge, welche in einer Lösung von Gallussäure und Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium Ammoniak hervorbringt, längere Zeit an der Luft liegen lässt.

Erhitzt man Gallussäure mit einer Lösung von 2 Th. Chlorcalcium in 5 Th. Wasser, so entwickelt sich nach Robiquet [2]) fortwährend Kohlensäure. Ist die Lösung so weit concentrirt, dass ihr Siedepunkt 120—122° erreicht, so entsteht ein gelblicher Niederschlag von kleinen, unregelmässigen Krystallen, welche feuchtes Lakmuspapier röthen und auf Papier längere Zeit sich selbst überlassen, einen Fleck erzeugen, der mit der Zeit schön schwarz wird.

Vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, verliert die Gallussäure die Elemente des Wassers und verwandelt sich in Rothgallussäure (§ 2060):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} = \underbrace{C_{14}H_4O_8}_{\text{Rothgallussäure.}} + 2\,HO.$$

Salpetersäure greift die Gallussäure an und verwandelt sie in Oxalsäure.

Leitet man Chlor in eine wässrige Lösung von Gallussäure, so färbt sie sich anfangs gelb, dann braungelb und wird endlich unter gänzlicher Zerstörung der Gallussäure wieder farblos. Die hierbei entstehenden Producte sind nicht bekannt.

Gold- und Silbersalze werden durch Gallussäure zu Metall reducirt.

§ 2058. Die gallussauren Salze bilden, da die Gallussäure eine dreibasische Säure ist, drei Reihen von Salzen (A. Strecker) [3]):

---

1) Wackenroder, Ann. der Pharm. XIX. p. 204.
2) Wackenroder, Archiv der Pharm. XXVIII. p. 39
3) Strecker, Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 268.

Salze mit 3 At. Base $C_{14} H_3 M_3 O_{10} = C_{14} H_3 O_7, 3 M O,$

- - 2 - - $C_{14} H_4 M_2 O_{10} = C_{14} H_3 O_7, 2 \left.\begin{matrix} M O \\ H O \end{matrix}\right\},$

- - 1 - - (saure Salze) $C_{14} H_5 M\ O_{10} = C_{14} H_3 O_7, 2 \left.\begin{matrix} M O \\ H O \end{matrix}\right\}.$

Es giebt ferner basische und übersaure Salze (Verbindungen von sauren Salzen mit Gallussäure).

Im trocknen Zustande lassen sich die gallussauren Salze unverändert aufbewahren; auch ihre Lösungen färben sich nicht an der Luft, wenn etwas freie Säure zugegen ist. Bei Ueberschuss von Base, namentlich von Alkali findet Sauerstoffabsorption statt und die Lösung färbt sich braun oder schwarz.

Von Brom werden die gallussauren Salze unter Bildung eines bräunlichen Harzes lebhaft angegriffen.

Die Zusammensetzung der gallussauren Salze ist besonders von Büchner ermittelt worden.

Das *saure Ammoniaksalz*, $C_{14} H_5 (N H_4) O_{10} + 2$ Aq. wird erhalten, indem man einen Strom trocknes Ammoniakgas durch eine Lösung von Gallussäure in absolutem Alkohol leitet. Das Salz setzt sich ab, sobald die Flüssigkeit beinahe gesättigt ist. (Wendete man Lösung von Gallussäure in Wasser oder wässrigem Alkohol an, so würde sich die Flüssigkeit grün färben.) Man wäscht das Product zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks mit Alkohol, giesst dann etwas Wasser über das Salz und erhitzt bis zum Sieden; beim Erkalten krystallisirt das gallussaure Ammoniak in feinen, etwas braun gefärbten Nadeln. Dieses Salz verliert bei 100° kein Wasser.

Es gab bei der Analyse:

	Büchner.		*Theorie.*
Kohlenstoff	40,9	41,0	40,97
Wasserstoff	5,4	5,3	5,36.

Das nämliche Salz scheint auch zuweilen ohne Krystallwasser auftreten zu können. Liebig fand in der That in einem von Robiquet dargestellten Salze:

	Liebig.			*Theorie.*
Kohlenstoff	45,6	46,9	45,8	44,92
Wasserstoff	4,5	4,4	4,5	4,81.

Das neutrale gallussaure Ammoniak ist nicht bekannt.

Das *übersaure Kalisalz* enthält $2\ C_{14}H_5KO_{10}$, $C_{14}H_6O_{10} + 2$ Aq. (bei 100°). Behandelt man Gallussäure mit Kali, so färbt sich das Gemenge trotz aller Vorsichtsmassregeln in Folge einer Oxydation der Gallussäure bei Zutritt der Luft immer grünlich.

Es gelingt nur ein reines Kalisalz zu erhalten, sobald dasselbe im Augenblicke der Entstehung gefällt wird. Man erreicht dies durch Anwendung alkoholischer Lösungen und Vermeidung eines Ueberschusses an Kali. Giesst man eine alkoholische Lösung von Gallussäure tropfenweise in eine alkoholische Kalilösung, so bildet sich sogleich ein weisser Niederschlag, der sich anfänglich wieder auflöst; man fährt fort Alkali zuzusetzen, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit grüne, beim Umrühren nicht wieder verschwindende Streifen zu bilden anfangen. Das in zarten weissen Flocken ausgeschiedene Salz wird auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gewaschen, bis alle freie Gallussäure entfernt ist. Das so erhaltene Salz löst sich leicht in Wasser und giebt eine bräunliche Flüssigkeit, aus welcher bei hinreichender Concentration oder auch Zusatz von starkem Alkohol das Salz in zarten bräunlichen Nadeln sich abscheidet. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Dieses Salz gab bei der Analyse:

	Büchner.		*Theorie.*
Kohlenstoff	41,5	41,2	42,34
Wasserstoff	3,3	3,2	2,93
Kali	15,1	15,5	15,31.

Das neutrale Kalisalz ist noch nicht bekannt.

Das *saure Natronsalz*, $C_{14}H_5NaO_{10} + 6$ Aq., auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt, ist ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, welches sich mit grosser Leichtigkeit in Wasser zu einer bräunlichgefärbten Flüssigkeit auflöst, aus welcher bei hinreichender Concentration auf Zusatz von Alkohol das Salz in kleinen Nadeln oder Blättchen anschiesst. Sie sind von goldgelber Farbe und stellen zuweilen ein vollkommen weisses, an der Luft unveränderliches Pulver dar, das 22,0 Proc. = 6 At. Krystallwasser enthält, welche bei 100° entweichen.

Das *saure Barytsalz*, $C_{14}H_5BaO_{10} + 3$ Aq. wird auf folgende Weise erhalten: Man übergiesst frisch gefällten kohlensauren Baryt mit concentrirter und siedender Gallussäurelösung, so lange

als noch Aufbrausen stattfindet. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, kocht sie einige Minuten lang und bringt sie auf ein Filter. Das Filtrat wird durch Einkochen concentrirt. Es entstehen auf diese Weise Krystallkrusten, die man in dem Masse, als sie sich bilden, entfernt. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich nichts ab. Je schneller das Abdampfen geschieht, desto reiner und weisser sind die Krystalle. Sie sind wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Trocknen bei 100° verlieren sie nichts an Gewicht.

Dasselbe Salz bildet sich beim Mischen von Chlorbaryum mit Gallussäure und überschüssigen Ammoniak; der Niederschlag wird an der Luft schnell verändert.

Eine Lösung von saurem gallussaurem Natron fällt weder Chlorbaryum, noch essigsauren Baryt.

Das *saure Strontiansalz*, $C_{14} H_8 Sr O_{10} + 4$ Aq. wird wie das Barytsalz dargestellt. Es bildet kleine Nadeln, die sich wenig in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Das *saure Kalksalz*, $C_{14} H_8 Ca O_{10} + 3$ Aq. bildet kleine Nadeln, die man auf dieselbe Weise erhält, wie die beiden vorstehenden Salze. Diese Krystalle sind wenig löslich in Wasser, sehr sauer und in Alkohol unlöslich. Bei 100° verlieren sie nicht an Gewicht.

Das *Magnesiasalz*, $C_{14} H_4 Mg_2 O_{10} + 4$ Aq. erhält man durch Kochen von essigsaurer Magnesia mit überschüssiger Gallussäure. Man dampft fast zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher die freie Gallussäure entfernt. Die so erhaltene gallussaure Magnesia erscheint als ein weisses leichtes Pulver, das sich in Wasser sehr wenig löst.

Durch Behandeln von kohlensaurer Magnesia mit Gallussäure erhält man basische Magnesiasalze von veränderlicher Zusammensetzung. Sie sind weiss, krystallinisch und sehr wenig löslich. Enthält eine Flüssigkeit freie Gallussäure, so kann man dieselbe durch Behandeln mit überschüssiger kohlensaurer Magnesia entfernen.

Das *basische Thonerdesalz* ist eben so wenig löslich als das basische Magnesiasalz. Behandelt man eine Gallussäurelösung mit frisch gefälltem Thonerdehydrat und trennt dann den Niederschlag durch ein Filter, so findet man in dem Filtrate keine Gallussäure mehr. Eine Lösung von Alaun fällt Gerbsäure weder in der Kälte,

noch in der Wärme, aber auf Zusatz von essigsaurem Natron fällt in der Wärme basischgallussaure Thonerde nieder.

Das *basische Zinksalz*, $C_{14}H_4Zn_2O_{10}$, 2 Zn O (bei 100°) setzt sich als weisser voluminöser Niederschlag ab, wenn man Gallussäure in eine im Ueberschuss gehaltene Lösung von essigsaurem Zinkoxyd giesst. Das saure gallussaure Ammoniak, Kali und Natron fällt ebenfalls die löslichen Zinksalze.

Das *basische Nickelsalz* ist ein grünes, sehr wenig lösliches Salz, das man beim Behandeln von Gallussäure mit Nickeloxydulhydrat oder kohlensaurem Nickeloxydul erhält. Seine Zusammensetzung variirt je nach den Umständen, unter denen man es darstellt. Man kann aus einer Flüssigkeit die Gallussäure durch Behandeln derselben in der Wärme mit Nickeloxydulhydrat vollständig entfernen.

Das *Kobaltsalz*, $C_{14}H_4Co_2O_{10} + 6$ Aq. (bei 100°) entsteht beim Kochen einer Lösung von essigsaurem Kobaltoxydul mit überschüssiger Gallussäure und scheidet sich beim Eindampfen der Flüssigkeit als carmoisinrothes Pulver in Form eines dünnen Breies ab. Beim Behandeln einer siedenden Lösung von Gallussäure mit Kobaltoxydulhydrat erhält man *basische Salze* von veränderlicher Zusammensetzung.

Das *Eisensalz* ist noch nicht analysirt worden. Eisensalze färben die Gallussäurelösung dunkelblau; erhitzt man die Flüssigkeit, so entfärbt sie sich unter Kohlensäureentwickelung und das Eisenoxydsalz ist zu Oxydulsalz reducirt worden.

Löst man für sich in Alkohol Gallussäure und getrocknetes schwefelsaures Eisenoxyd, mischt diese Flüssigkeiten und erwärmt das Gemenge bis auf 60—70°, so färbt es sich schönblau und zugleich bildet sich ein weisser, krystallinischer Absatz von schwefelsaurem Eisenoxydul [1]); dieser Absatz ist von Oeltröpfchen begleitet, die beim Erkalten erstarren (Persoz) [2]).

Das *Manganoxydulsalz*, $C_{14}H_4Mn_2O_{10} + 3$ Aq. (?) bildet sich beim Vermischen und gelindem Erwärmen concentrirter Lö-

---

1) Das schwefelsaure Eisenoxydul ist unlöslich in Alkohol, während das Oxydsalz darin löslich ist.

2) Persoz, Compt. rend. XXVII. p. 1064. Siehe auch Barreswil, Compt. rend. XVII. p. 739; Wittstein, Buchn. Repert. XLV. p. 280.

sungen von essigsaurem Manganoxydul und Gallussäure als körnig-krystallinischer Niederschlag, der schon beim Auswaschen mit Wasser und noch mehr während des Trocknens bei 100° sich bräunt.

Das *Chromoxydsalz* scheint nicht zu existiren. Kocht man eine Auflösung von Chromalaun oder schwefelsaurem Chromoxyd mit einer Lösung eines gallussauren Alkalis, so bemerkt man keine Reaction; eben so wenig erhält man gallussaures Chromoxyd, wenn man Chromoxydhydrat in eine siedende Lösung von Gallussäure bringt.

Das *Antimonsalz*, $C_{14} H_5 (Sb O_2) O_{10}$ (?) ist ein weisser, wenig krystallinischer Niederschlag, den man beim Vermischen von Brechweinstein mit einer Lösung von Gallussäure oder gallussaurem Alkali erhält.

Das *basische Zinnoxydulsalz*, $C_{14} H_4 Sn_2 O_{10}$, 2 Sn O erhält man in Gestalt eines weissen krystallinischen Niederschlages, wenn man Gallussäure zu einer vorher mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Zinnchlorür setzt.

Das *Bleisalz*, $C_{14} H_4 Pb_2 O_{10} + Aq.$ (bei 100°) bildet sich auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu einer überschüssigen und warmen Lösung von Gallussäure; es setzt sich als weisser Niederschlag ab, der bald krystallinisch wird. Gegen 150° verliert das Salz 1 At. Wasser.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält:

	Liebig.	*Büchner.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	21,6	21,8	21,8
Wasserstoff	1,6	1,6	1,3
Bleioxyd	58,1	57,7	58,1.

Mischt man eine Lösung von Gallussäure mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd und erhitzt das Gemenge, so enthält die filtrirte Flüssigkeit keine Spur Gallussäure mehr.

Frisch gefälltes gallussaures Bleioxyd löst sich leicht in der Wärme in concentrirter Essigsäure.

Das *basische Bleisalz* enthält $C_{14} H_3 Pb_3 O_{10}$, Pb O (Strecker). Giesst man Gallussäurelösung in eine überschüssige siedende Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd, so bildet sich anfangs ein weisser, flockiger Niederschlag (wahrscheinlich des neutralen Salzes), der sich beim Sieden in ein gelbes und krystallinisches basisches Salz verwandelt.

Dieses Salz enthält:

	Liebig.		Büchner.		Strecker.		Theorie.
Kohlenstoff	14,8	14,5	14,4	13,8	,,	,,	14,2
Wasserstoff	0,5	0,5	0,5	0,5	,,	,,	0,5
Bleioxyd	76,2	76,0	76,4	76,5	75,9	76,1	75,8

§ 2059. Amid der Gallussäure[1]), Gallamid[2]), $C_{14} H_9 N O_8$ (W. Knop), $C_{14} H_7 N O_8 + 3$ Aq. (Gerhardt). Man erhält diese Säure durch Auflösen von 2 Th. Gerbsäure in Wasser, Zusetzen einer Mischung von 1—2 Th. einer wässrigen concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak und 4—6 Th. starker Ammoniakflüssigkeit, rasches Einkochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und Abkühlen auf eine niedrige Temperatur. Man erhält einen krystallinischen Körper und einen braunen, nicht krystallisirenden Syrup. Man erhält ersteren durch Trennen von der Flüssigkeit, Abwaschen, Trocknen auf Fliesspapier, Umkrystallisiren aus reinem oder salzsäurehaltigem Wasser rein.

Das Gallamid krystallisirt in blendend weissen, stark fettglänzenden, dünnen Krystallblättern, die unter dem Mikroskope aus feinen, an einander gelagerten Prismen bestehend erscheinen. In Wasser ist es schwer löslich, in mit Salzsäure angesäuertem Wasser noch schwerer löslich; die Löslichkeitsdifferenz in beiden Flüssigkeiten kalt und siedend ist so gross, dass die Krystalle leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Die Krystalle verlieren bei 100° 13,8 Proc. Wasser.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	A. u. W. Knop.			W. Knop.	$C_{14} H_7 N O_8$
	(1852)			(1854)	
Kohlenstoff	50,60	,,	,,	49,70	49,7
Wasserstoff	4,06	,,	,,	4,29	4,1
Stickstoff	8,61	9,5	8,17	8,17	8,2
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

1) A. u. W. Knop (1852), Pharm. Centralbl. 1852 p. 417; Journ. f. prakt. Chem. LVI p. 327; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 283; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 479; W. Knop (1854), Pharm. Centralbl. 1854 p. 855; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1854 p. 430; W. Knop (1855), Pharm. Centralbl. 1855 p. 661.

2) Diese Verbindung wurde früher von A. und W. Knop mit dem Namen Tanningenamsäure (Gallaminsäure) bezeichnet. W. Knop nennt sie jetzt (vergl. Pharm Centralbl 1855 p. 661) Gallussäurehydrylaminamid (siehe die *Supplemente*).

Kalilauge zersetzt das Gallamid schnell unter rothbrauner Färbung, ähnlich wie Gallussäure; mit Ammoniak übergossen wird es gleichfalls zersetzt und je nach dem Zutritte der Luft durchläuft die Flüssigkeit blaue, purpurne und braunrothe Färbungen. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt es Ammoniak, dem, wenn nicht hinreichend Natronkalk vorhanden ist, ein anderes flüchtiges Alkali beigemengt ist.

Mit concentrirter Platinchloridlösung übergossen und unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure damit erhitzt, fällt fast der ganze Stickstoff des Amids als Platinsalmiak nieder, während die Säure vollständig unter starkem Aufbrausen zerstört wird.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, verhält es sich wie Gallussäure; es erhitzt sich damit lebhaft, die Masse erstarrt und auf Zusatz von Wasser fällt Gallussäure nieder.

§ 2060. Rothgallussäure, Rufigallussäure, Paraellagsäure, $C_{14} H_4 O_8 + 2$ Aq. (Robiquet). Diese Substanz enthält die Elemente der Gallussäure minus Wasser und bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Gallussäure [1]).

Man stellt sie dar, indem man 1 Th. trockne Gallussäure mit 5 Th. englischer Schwefelsäure vermischt; es bildet sich eine anfangs ziemlich flüssige, bald aber breiig werdende Masse, die bei gelindem Erhitzen ihre Consistenz wieder verliert, indem sie eine gelbliche, zuletzt carminrothe Färbung annimmt. Ist die Temperatur bis auf 140° gestiegen, so wird die Flüssigkeit klebend und es entwickelt sich schweflige Säure und ein Geruch, der an den der sublimirenden Pyrogallussäure erinnert. Man lässt sie ziemlich erkalten und bringt sie tropfenweise in kaltes Wasser, wodurch sich ein reichlicher rothbrauner, theils flockiger, theils körnig krystallinischer Niederschlag bildet. Beide Niederschläge werden durch Schlämmen von einander getrennt und beide gut ausgewaschen. Der schwere körnige Niederschlag ist krystallisirte, der flockige amorphe Rothgallussäure.

---

1) Robiquet (1836), L'Institut, 1836 Nr. 161; Ann. der Chem. u. Pharm. XIX. p. 204; Journ. für prakt. Chem. VIII. p. 123; R. Wagner, noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

Mit Chlorzink giebt die Gallussäure keine Rothgallussäure, woraus hervorzugehen scheint, dass beim Behandeln der Gallussäure mit Schwefelsäure sich eine gepaarte Säure bildet, die beim Zusammenbringen mit Wasser in Schwefelsäure und Rothgallussäure zerfällt (Wagner).

Die Rothgallussäure bildet krystallinische Körner von kermesbrauner Farbe, die unter dem Mikroskope als aus spitzen Rhomboëdern bestehend erscheinen. Sie verlieren bei 125° 10,58 Proc. = 2 At. Wasser. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren sie in schön zinnoberrothen prismatischen Krystallen.

Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung ist schwach weingelb gefärbt. In Kali und Ammoniak ist sie mit dunkelrothbrauner Farbe löslich; aus dieser Lösung ist sie durch Säuren unverändert wieder fällbar.

Die alkoholische Lösung reagirt neutral.

Barytwasser löst die Rothsäure nicht auf, sondern verwandelt sie in eine indigblaue Masse, die sich in Kali zum Theil mit blaugrüner Farbe auflöst.

Die Lösung der Rothgallussäure in Kali und Ammoniak absorbirt aus der Luft Sauerstoff, wodurch sich die Flüssigkeit mit der Zeit dunkelbraun färbt.

Trägt man in schmelzendes Kalihydrat Rufigallussäure ein, so bildet sich ein prachtvoll grüner Körper, der an manchen Stellen indigblau aussieht und durch Behandeln mit Wasser violett wird und sich zersetzt (Wagner).

Die amorphe flockige Rothgallussäure giebt beim Sublimiren dieselben Krystalle wie die krystallinische Säure (Wagner).

Mit Kali oder Kalk erhitzt, liefert die Rothgallussäure keine Pyrogallussäure (Wagner).

Robiquet fand, als er mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug mit der Rothgallussäure kochte, dass diese Farbe Nüancen wie bei der Behandlung mit Krapp annahm, doch waren sie weniger lebhaft.

§ 2061. Ellagsäure [1]), Bezoarsäure, $C_{28}H_6O_{16} + 4$ Aq.

1) Chevreul (1815), Ann. de Chim et de Phys. IX. p. 329; Braconnot

Dieser Körper bildet sich nach Chevreul neben Gallussäure, wenn man einen Galläpfelaufguss an der Luft stehen lässt; sie setzt sich dabei als graues oder schmutzigweisses Pulver ab.

Man wäscht diesen Absatz mit siedendem Wasser, um daraus die Gallussäure zu entfernen, behandelt den unlöslichen Rückstand mit Kalilauge und schlägt aus dieser Flüssigkeit die Ellagsäure vermittelst einer Säure nieder.

Nach Guibourt (Revue scientif. XIII. p. 32) [1]) findet sich Ellagsäure in sehr kleiner Menge in den Rückständen der mit Aether ausgezogenen Galläpfel.

Wöhler und Merklein fanden, dass gewisse Concretionen von Thieren, die sogenannten orientalischen Bezoare, aus der Ellagsäure bestehen. Diese Bezoare sind dunkelolivengrün, zuweilen bräunlich oder marmorirt, gewöhnlich ei- oder nierenförmig, spröde, von schaliger Textur und enthalten eine Art Kern, der mit concentrischen Schichten umgeben ist. Ihr Geruch ist schwach und angenehm und erinnert an Ambra oder Moschus; er tritt besonders beim Zerreiben der Bezoare oder beim Auflösen derselben in Kali hervor. Sie sind bald von der Grösse einer Bohne, bald von der eines Hühnereies. Sie unterscheiden sich von den aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoaren dadurch, dass sie in der Wärme nicht schmelzen, sondern sich verkohlen und mit gelben Krystallen bedecken.

Am zweckmässigsten gewinnt man aus den Bezoaren die Ellagsäure auf die Weise, dass man sie zuerst von ihrem Kerne befreit und sodann mit mittelconcentrirter Kalilösung unter öfterem Schütteln bis zur vollständigen Lösung behandelt. Das Kali muss in solchen Verhältnissen angewendet werden, dass sich kein ellagsaures Kali unlöslich absetzt und das Kali nicht in zu grossem Ueberschusse vorhanden ist. Eben so ist eine Erwärmung sorgfältig zu vermeiden; das Gefäss, in welchem die Auflösung geschieht, muss so wenig als möglich Luft enthalten, weil die Flüssigkeit lebhaft Sauerstoff absorbirt. So wie die Flüssigkeit sich geklärt hat, hebt man sie vermittelst eines Hebers ab und leitet einen Kohlensäure-

---

ibid. IX. p. 187; Pelouze, ibid. LIV. p. 357; Wöhler und Merklein, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 334; A. Göbel, ibid. LXXXIII. p. 280.

1) Nach Guibourt enthalten die mit Aether erschöpften Galläpfel ausser der Ellagsäure eine eigenthümliche Säure, die Luteogallussäure, die ein gelbes, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver darstellt.

strom hindurch. Auf diese Weise scheidet sich der grösste Theil der Substanz als ellagsaures Kali in Gestalt eines fast weissen Niederschlages aus, der nach und nach grünlichgrau wird. Man wäscht ihn auf einem Filter mit kaltem Wasser und presst ihn zwischen Fliesspapier aus.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch ellagsaures Salz; man fällt durch Salzsäure und reinigt den Niederschlag durch das angegebene Verfahren.

Das Kalisalz wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt; um daraus die Säure abzuscheiden, löst man das Salz in siedendem Wasser und giesst die Lösung in concentrirte Salzsäure. Das Product wird mit kaltem Wasser gewaschen.

In reiner Gestalt bildet die Ellagsäure ein leichtes, blassgelbes Pulver, das unter dem Mikroskope aus durchscheinenden Prismen bestehend erscheint. Sie ist geschmacklos, obgleich nicht ganz unlöslich in Wasser. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen; die verkohlte Masse bedeckt sich dabei mit gelben Nadeln. Operirt man in einem Kohlensäurestrome, so erhält man noch mehr Krystalle, ein guter Theil derselben wird aber immer durch Verkohlung zerstört.

Sie ist unlöslich in Aether; Alkohol löst sie in kleiner Menge mit hellgelber Farbe; die Lösung reagirt schwach sauer.

Zusammensetzung der Ellagsäure.

Bei 120° getrocknete Säure.

	Pelouze.		*A. Göbel.*
Kohlenstoff	55,0	54,9	53,2
Wasserstoff	2,7	2,5	2,4
Sauerstoff	,,	,,	,,

Bei 200° getrocknete Säure.

	Wöhler u. Merklein.			*A. Göbel.*		$C_{28}H_6O_{16}$
Kohlenstoff	55,6	55,3	55,6	55,2	55,6	55,63
Wasserstoff	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2	1,99
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	42,38
						100,00.

Die krystallinische Säure enthält 10,6 Proc. = 4 At. Wasser, die bei 100° zu entweichen beginnen (Wöhler und Merklein).

Kalilauge löst die Ellagsäure sofort unter safrangelber Färbung auf; aus der Lösung wird die Ellagsäure durch Mineralsäuren ge-

fällt [1]); an der Luft färbt sich die Lösung und verwandelt sich in eine eigenthümliche Substanz. (Siehe *Kalisalz*.)

Concentrirte Schwefelsäure löst sie vollständig in der Wärme unter Gelbfärbung auf. Wasser fällt sie daraus unverändert. Wird die Lösung der feuchten Luft ausgesetzt, so scheidet sich die Bezoarsäure nach und nach in feinen, länglichen und fast farblosen Prismen aus.

Mischt man Ellagsäure mit schwefliger Säure, so entsteht nach einiger Zeit eine Gallerte, die besonders in der Wärme bald flüssig wird und sich entfärbt, wobei sich die Säure krystallinisch abscheidet.

Giesst man sie in eine neutrale Eisenchloridlösung, so wird sie grünlich, darauf grünlichgrau und endlich, und zwar besonders beim Erhitzen, bildet sich eine tintenähnliche Flüssigkeit, welche nichts suspendirt zu enthalten scheint.

Erhitzt man endlich Ellagsäure mit weingeistiger Eisenchloridlösung, so bilden sich schön dunkelblaue, dem Pariser Blau ähnliche Flocken; nach dem Trocknen ist das Product schwarz und in Wasser unlöslich. Salzsäure scheidet daraus die Ellagsäure aus und nimmt dabei ein Gemisch von Eisenchlorür und Eisenchlorid auf.

§ 2062. Die ellagsauren Salze sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wenig bekannt; viele derselben scheinen basische Salze zu sein.

Das *Ammoniaksalz* scheint unlöslich oder wenig löslich zu sein. Aetzammoniak löst nur sehr geringe Mengen Ellagsäure auf, trotzdem fixirt die Säure viel Ammoniak.

Das *Kalisalz*, $C_{28}H_4K_2O_{16}$ wird durch Auflösen von Ellagsäure in Kali und Behandeln der Lösung mit einem Strom Kohlensäuregas erhalten. Es erscheint als eine leichte Masse, die unter dem Mikroskope aus durchsichtigen Prismen bestehend erscheint. Gewöhnlich ist es grau oder hellgrünlichgelb und wenig löslich in kaltem Wasser. Es krystallisirt mit Wasser, welches schon beim Sieden der gesättigten Lösung fortgeht, wobei gelbe Färbung eintritt.

---

[1]) Pelouze führt an, dass beim Auflösen der Ellagsäure in Kali und Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure, er einmal eine reichliche Krystallisation von Gallussäure erhalten habe. Trotz aller Versuche konnte diese Reaction nicht zum zweiten Male hervorgebracht werden.

Das bei 150° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	Wöhler u. Merklein.		*A. Göbel.*	*Theorie.*
Kohlenstoff	44,0	44,6	45,16	44,4
Wasserstoff	1,4	1,3	1,16	1,1
Kali	24,3	24,6	24,33	24,9.

Ein anderes, in Wasser leicht lösliches, aber sehr veränderliches Kalisalz erhält man bei der Digestion des vorstehenden Kalisalzes mit weingeistiger Kalilösung. Man erhält so ein citronengelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver. Bei Abschluss der Luft mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab dieses Salz bei der Analyse 34,0 Proc. Kali (vielleicht ist es ein *basisches Salz*, $C_{28} H_4 K_2 O_{16} + K O, H O$); es ist leicht löslich in Wasser und färbt sich an der Luft schnell, wobei es Kohlensäure aufnimmt.

Lässt man eine Lösung von Ellagsäure in mittelconcentrirter Kalilauge an der Luft stehen, so wird sie gelb und endlich dunkelblutroth; diese Färbung wird nach und nach heller und zugleich bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit schwarzen trüben Krystallen, die an Menge zunehmen und sich am Boden absetzen. Wöhler und Merklein nennen dieses Product glaucomelansaures Kali. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst mehr auf; es scheidet sich jedoch nicht unverändert ab, so wird ellagsaures Salz regenerirt, das sich als graues krystallinisches Pulver abscheidet. Das glaucomelansaure Kali verliert bei 100° 16,96—16,72 Proc. Wasser.

Das getrocknete Salz enthält:

	Wöhler u. Merklein.	
Kohlenstoff	41,72	40,96
Wasserstoff	1,39	0,98
Kali	26,83	28,68.

Wöhler und Merklein drücken die vorstehenden Zahlen durch die Formeln $C_{12} H_2 K O_7$ oder $C_{24} H_4 K_2 O_{14}$ aus, welche wegen der Regeneration der Ellagsäure bei der Einwirkung des Wassers auf das Salz nicht ganz wahrscheinlich erscheinen. Die Krystalle des glaucomelansauren Kalis können übrigens nicht nach Belieben dargestellt werden, und die alkalische Lösung, welche diese Krystalle enthält, scheint auch oxalsaures und kohlensaures Kali, so wie das Kalisalz einer anderen löslichen Säure zu enthalten. Das glaucomelansaure

Salz erzeugt sich auch beim Zusammenbringen von Chlorkalk mit basisch ellagsaurem Kali; es ist aber in diesem Falle nicht krystallinisch, leicht zersetzbar und nicht rein zu erhalten.

Es ist bemerkenswerth, dass eine Lösung der Gallussäure in Kali sich an der Luft eben so wie die Gallussäure färbt, indem sie Sauerstoff absorbirt. Es ist möglich, dass die Gallussäure auf diese Weise zuerst in Ellagsäure übergeht und endlich dasselbe Product wie letztere bildet [1]).

Das *Natronsalz* erhält man, indem man Kohlensäuregas in eine Lösung von Ellagsäure in Natron leitet; es fällt als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver nieder, das sich weniger leicht löst als das Kalisalz und 17,9 Proc. Natron giebt. Diese Zahl entspricht der Formel $C_{28} H_4 Na_2 O_{16}$.

Löst man in der Siedehitze Ellagsäure in Aetznatron und lässt die dunkelgelbe Lösung vor Zutritt der Luft geschützt erkalten, so setzen sich citronengelbe strahlige Warzen ab, die sich sehr leicht in siedendem Wasser lösen, aus welchem sie sich beim Erkalten unverändert wieder abscheiden. Ein Theil der Verbindung, welche ein *basisches Salz* zu sein scheint, verändert sich jedoch an der Luft. Es lässt sich auch mit Natron ein dem glaucomelansauren Kali ähnliches Salz darstellen.

Das *Barytsalz* erhält man in Form einer citronengelben, in siedendem Wasser unlöslichen Verbindung, wenn man Ellagsäure in Barytwasser suspendirt. Das Salz wird an der Luft grün, wobei es sich zersetzt. Bei 120° gab es bei der Analyse 45,86 Proc. Baryt (wahrscheinlich $C_{28} H_4 Ba_2 O_{16}$, BaO, HO).

Das *Kalksalz* ähnelt dem Barytsalz.

Das *Magnesiasalz* ist gelb und unlöslich.

Das *Bleisalz* ist ein gelber amorpher Niederschlag, den man erhält, indem man weingeistige Lösungen von Ellagsäure und essigsaurem Bleioxyd mit einander mischt. Es wird beim Trocknen olivengrün. Bei der Analyse gab es 63 Proc. Bleioxyd (vielleicht $C_{28} H_4 Pb_2 O_{16}$, $2 PbO$; Theorie 61 Proc. Bleioxyd).

---

1) Die Zusammensetzung der Gallussäure unterscheidet sich von der der Ellagsäure nur in dem Wasserstoffgehalt:

2 Molek. bei 120° getrocknete Gallussäure	$C_{28} H_{12} O_{20}$
1 Molek. Ellagsäure plus 4 HO	$C_{28} H_{10} O_{20}$
	H_2.

§ 2063. Tannoxylsäure und Tannomelansäure. Mit diesen Namen [1]) hat man noch nicht genau untersuchte Producte bezeichnet, die sich bei der Oxydation der Gerbsäure und Gallussäure bei Gegenwart von Alkalien bilden.

α) Bringt man nach und nach zu mässig verdünnter Kalilösung so viel Gerbsäure, als die Flüssigkeit ohne Anwendung von Wärme aufzulösen vermag, und lässt dann die Flüssigkeit einige Tage lang an der Luft stehen, so nimmt sie eine rothe Färbung an, die endlich so intensiv wird, dass die Flüssigkeit fast undurchsichtig erscheint. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd entsteht ein ziegelrother Niederschlag, den man in der Wärme mit verdünnter Essigsäure behandelt, um alles beigemengte gerbsaure Bleioxyd zu entfernen.

Büchner fand in dem so gereinigten rothen Bleisalze:

	Versuch.		*Theorie.*
Kohlenstoff	17,37	17,3	17,4
Wasserstoff	0,96	0,9	0,9
Bleioxyd	63,62	63,6	63,8.

Vorstehende Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel $C_{56} H_{19} Pb_{11} O_{54}$ oder vielmehr mit $4\ C_{14} H_4 Pb_2 O_{12}$, $3\ (Pb\,O,\ H\,O)$.

Giebt man der diesem Bleisalze entsprechenden Tannoxylsäure die Formel $C_{14} H_6 O_{12}$, so findet man, dass diese Säure die Elemente der Gallussäure plus 2 At. Sauerstoff enthält:

Gallussäure $C_{14} H_6 O_{10}$
Tannoxylsäure $C_{14} H_6 O_{12}$.

Digerirt man das rothe Bleisalz mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol, so dass das Salz aber im Ueberschusse bleibt, so enthält man eine nicht krystallisirbare, dunkelbraunrothe Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke.

β) Trägt man in siedende Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht Eichengerbsäure ein, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt, und lässt unter Ersetzen des Wassers noch so lange kochen, bis eine mit Essigsäure übersättigte Probe beim Erkalten klar bleibt und keine Krystalle von Gallussäure mehr absetzt, versetzt sodann die Flüssigkeit mit überschüssiger Essigsäure, wobei viel Kohlensäure entweicht,

---

1) Büchner, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 369.

2) Büchner nimmt die Formel $C_{18} H_5 Pb_3 O_{14}$ an. Er nimmt an, dass die Oxydation der Gerbsäure von Kohlensäureentwickelung begleitet sei.

dampft im Wasserbade zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, um das essigsaure Kali und die nicht umgewandelte Gallussäure zu entfernen, so erhält man in der Lösung die Tannomelansäure. Man löst den Rückstand in Wasser, setzt zu der Lösung Essigsäure und fällt mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd.

Das so erhaltene Bleisalz ist schwarzbraun und enthält:

	Versuch.		Theorie.
Kohlenstoff	22,9	22,8	23,4
Wasserstoff	1,4	1,3	1,2
Bleioxyd	59,8	60,2	60,6.

Diese Resultate [1]) nähern sich der Formel $C_{36} H_{11} Pb_3 O_{22}$, d. h.

$$3\ C_{12} H_3 Pb O_6,\ 2\ (Pb O, H O).$$

Nimmt man an, dass die diesem Bleisalze entsprechende Säure (das Salz als basisches Salz betrachtet) $C_{12} H_4 O_6$ enthalte, so findet man, dass die Gallussäure, um in Tannomelansäure überzugehen, 2 At. Sauerstoff aufnimmt und dafür Wasser und Kohlensäure abgiebt:

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} + O_2 = \underbrace{C_{12} H_4 O_6}_{\text{Tannomelansäure.}} + C_2 O_4 + 2\ H O.$$

Es ist auch möglich, dass die Tannomelansäure direct von der Tannoxylsäure derivire:

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_{12}}_{\text{Tannoxylsäure.}} = \underbrace{C_{12} H_4 O_6}_{\text{Tannomelansäure.}} + C_2 O_4 + 2\ H O.$$

§ 2064. Pyrogallussäure [2]), $C_{18} H_6 O_6$. Diese schon von Scheele beobachtete Säure, wurde anfangs für sublimirte Gallussäure gehalten und bildet sich bei der trocknen Destillation der Gallussäure (und der Gerbsäure). L. Gmelin hat sie zuerst von der Gallussäure unterschieden, Berzelius und Pelouze ihre Zusammen-

---

1) Büchner nimmt die Formel $C_{14} H_4 Pb_2 O_9$ an.

2) Scheele (1786), Opuscul. II. p 226; Deyeux, Journ. de Phys. XLII. p. 401; Berzelius, Ann. de Chim. XCIV. p. 303; Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLVI. p. 206; Ann. der Chem. und Pharm. L. p. 26; Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. LIV. p. 378; Pogg. Annal. XXXVI. p. 46; Journ. für prakt. Chem. II. p. 316; Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. X. p. 172; Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 1.

setzung ermittelt [1]). Sie enthält die Elemente der Gallussäure minus Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{14} H_6 O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} = C_2 O_4 + \underbrace{C_{12} H_6 O_6}_{\text{Pyrogallussäure.}}$$

Zu ihrer Darstellung setzt man trockne, in einer Retorte befindliche Gerbsäure in einem Oel- oder Chlorzinkbade einer Temperatur von 210—220° aus. Die Pyrogallussäure setzt sich in dem Retortenhalse in Krystallen ab.

Vortheilhafter ist bei dieser Darstellung getrocknetes wässriges Galläpfelextract anzuwenden. Man breitet das Extract (nach dem Verfahren von Mohr, Benzoesäure zu bereiten; Bd. III. p. 232) in einer 3—4 Zoll tiefen und 18 Zoll weiten gusseisernen Pfanne gleichförmig ½ Zoll hoch aus (etwa 500 Gr.), klebt Fliesspapier darüber, das man mit Nadeln durchlöchert, bindet darauf einen 12—18 Zoll hohen Papierhut und erhitzt die Pfanne im Sand- oder Metallbade möglichst genau auf 205° und zuletzt etwas stärker. Aus 100 Th. trocknem Extract erhält man ungefähr 5 Th. vollkommen reine Pyrogallussäure und eben so viel unreine, die man durch nochmalige Sublimation reinigen kann.

Durch trockne Destillation von chinesischen Galläpfeln in kleinen Retorten erhält man nach Liebig [2]) eine sehr concentrirte Lösung von Pyrogallussäure, die beim Abdampfen im Wasserbade etwa 15 Proc. vom Gewicht der angewendeten Galläpfel an braungefärbter krystallisirter Pyrogallussäure zurücklässt.

Grüneberg [3]) erhielt aus dem wässrigen Extracte der chinesischen Galläpfel gegen 4 Proc. Pyrogallussäure.

Die Pyrogallussäure sublimirt in weissen, perlglänzenden, dünnen, oft dendritischen Blättern oder Nadeln, die sich in 2½ Th.

---

1) Die Pyrogallussäure ist mit der Pyromekonsäure (§ 733) homolog, denn:

Pyrogallussäure	$C_{12} H_6 O_6$
Pyromekonsäure	$C_{10} H_4 O_6$
Differenz	$C_2 H_2$.

2) Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 107; Pharm. Centralbl. 1851 p. 360; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 586.

3) H. Grüneberg, Journ. für prakt. Chem. LX. p. 479; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 435.

Wasser bei 13°, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether lösen. Ihr Geschmack ist sehr bitter. Ihre Lösung röthet Lakmus nicht.

Sie gab bei der Analyse:

	Berzelius[1].	*Pelouze.*		*Liebig.*	*Stenhouse.*		$C_{12}H_6O_6$
Kohlenstoff	56,64	56,4	57,0	56,64	56,81	56,95	57,14
Wasserstoff	5,00	4,9	4,8	4,86	4,78	4,79	4,76
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	38,10
							100,00.

Die Pyrogallussäure schmilzt gegen 115° und siedet gegen 210°; ihre Dämpfe sind farblos und riechen schwach stechend. Bei 250° schwärzt sie sich, entwickelt Wasser und giebt einen reichlichen Rückstand von Gallhuminsäure (Pelouze):

$$\underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Gallhuminsäure.}}.$$

In trockner Gestalt verändert sich die Pyrogallussäure an der Luft nicht; ihre wässrige Lösung zersetzt sich aber an der Luft, besonders in der Wärme; sie wird dann braun und hinterlässt nach dem Abdampfen ein schwarzes Pulver. Diese Umwandelung geht besonders bei Gegenwart von Alkalien schnell vor sich. Setzt man zu der Lösung der Pyrogallussäure Kali, Natron oder Ammoniak, selbst in sehr geringer Menge, so schwärzt sich die alkalische Flüssigkeit sehr schnell unter Absorption von Sauerstoff[2]). Dampft man die Lösung, zu welcher man überschüssiges Kali oder Natron gesetzt hat, ab, so erhält man einen schwarzen gummiartigen Rückstand, welcher kohlensaures und essigsaures Salz enthält.

Giesst man eine Lösung von Pyrogallussäure tropfenweise zu Kalkmilch, so erhält die Flüssigkeit eine schöne rothe Färbung, die aber bald in Braun übergeht. Durch diese charakteristische Reaction kann man kleine Mengen von Pyrogallussäure nachweisen. Mit Aetzbaryt färbt sich die Lösung dieser Körper dunkelbraun und endlich schwarz.

---

1) Die Analyse von Berzelius ist nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet.

2) Eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure eignet sich nach Liebig sehr gut zur Absorption von Sauerstoff, wenn in einem Gasgemenge der Sauerstoff rasch und leicht, und doch mit einiger Genauigkeit bestimmt werden soll. Vergl. Bd. I. p. 102.

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt in der Lösung der Pyrogallussäure eine schwarzblaue Färbung, aber keinen Niederschlag; wenn das Eisenoxydul die geringste Menge Oxydsalz enthält, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelgrün.

Mit Eisenoxydsalzen, besonders mit Eisenchlorid erhält man eine rothe Färbung, aber keinen Niederschlag. Wenn man anstatt der freien Säure ein pyrogallussaures Salz und Eisenoxydhydrat anwendet, so bildet sich eine dunkelblaue Flüssigkeit und ein eben so gefärbter Niederschlag.

Die Lösung von zweifach chromsaurem Kali färbt Pyrogallussäure braun, ohne jedoch einen Niederschlag zu erzeugen.

Chlor färbt die krystallisirte Pyrogallussäure anfangs roth, dann schwarz; leitet man man Chlorgas in die Lösung der Säure, so färbt sie sich unter Salzsäurebildung roth; beim Abdampfen des Productes erhält man eine rothe gummiartige Masse. Jod greift die Pyrogallussäure nicht an.

Concentrirte Schwefelsäure scheint die Pyrogallussäure unverändert aufzulösen; verdünnte Schwefelsäure röthet anfangs die Krystalle und schwärzt sie dann.

Quecksilber-, Gold- und Platinsalze werden durch die Pyrogallussäure leicht zu Metall reducirt.

Die Photographie macht vielfache Anwendung von der Pyrogallussäure. Man bedient sich dieser Säure auch zum Braun- und Schwarzfärben der Haare.

§ 2065. Die pyrogallussauren Salze sind wenig untersucht; die Pyrogallussäure ist übrigens eine sehr schwache Säure und der Zusatz der geringsten Menge Kali oder Natron ertheilt ihr alkalische Reaction und färbt sie (Stenhouse). Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus, sie zersetzt aber kohlensaure Erden nicht.

Die pyrogallussauren Salze sind löslicher als die gallussauren Salze; eben so wie letztere haben sie grosse Neigung, sich an der Luft zu oxydiren und zu färben; ihre Lösung muss deshalb im Vacuum abgedampft werden.

Das Ammoniaksalz wird am zweckmässigsten erhalten, indem man einer Lösung von Pyrogallussäure mit etwas mehr kohlensaurem

Ammoniak mischt, als nothwendig ist, damit die Säure sich färbe, und das Gemisch über Schwefelsäure im Vacuum sich selbst überlasse. Nun erhält man einen Salzrückstand, der an der Luft sich schnell färbt.

Das *Kalisalz* krystallisirt nach Pelouze in rhombischen Tafeln.

Das *Natronsalz* ist leicht löslich.

Das *Thonerdesalz* wird durch Auflösen von gallertartiger Thonerde in Pyrogallussäure erhalten. Die so erhaltene Flüssigkeit besitzt einen sehr zusammenziehenden Geschmack und verhält sich in der Wärme wie essigsaure Thonerde: d. h. sie trübt sich in der Wärme und wird beim Erkalten wieder hell. Sie fällt Thonerde, röthet Lakmus stärker als die Pyrogallussäure und giebt beim Abdampfen Krystalle.

Das *Kupfersalz* ist ein brauner Niederschlag, der sich bildet, wenn man tropfenweise eine Lösung von Pyrogallussäure in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd fallen lässt; dieser Niederschlag ist möglicherweise ein Kupferoxydulsalz.

Das *Uransalz* ist ein brauner Niederschlag.

Das *Wismuthsalz* ist ein gelber Niederschlag, der schnell braun wird.

Das *Antimonsalz* ist ein weisser Niederschlag, den man erhält, wenn man Pyrogallussäure tropfenweise in eine Lösung von Brechweinstein fallen lässt.

Das *Zinnsalz* ist der weisse Niederschlag, den Pyrogallussäure in einer Lösung von Zinnchlorür erzeugt.

Das *Bleisalz* wird entweder durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit Pyrogallussäure, oder durch Zersetzen von salpetersaurem Bleioxyd mit pyrogallussaurem Ammoniak dargestellt. Es erscheint als ein weisser voluminöser Niederschlag, der beim Sieden körnig wird. Um ihn ungefärbt zu erhalten, muss man ihn auspressen und im Vacuum trocknen.

Setzt man zu einer überschüssigen Lösung von Pyrogallussäure tropfenweise essigsaures Bleioxyd, so erhält man nach Stenhouse einen Niederschlag, der bei 100° zu enthalten scheint: $2\,C_{12}\,H_5\,Pb\,O_6 + Pb\,O,\,HO$ nach folgender Analyse:

	Stenhouse [1]).		*Theorie.*
Kohlenstoff	24,18	„	24,87
Wasserstoff	2,,28	„	1,90
Bleioxyd	57,16	57,28	58,03.

§ 2066. Gallhuminsäure oder Metagallussäure [2]), $C_{12} H_4 O_4$ oder vielleicht $C_{24} H_8 O_8$ ist die schwarze Substanz, in welche sich die Pyrogallussäure bei einer Temperatur von 250° umwandelt. Sie lässt sich auch bei der Einwirkung der Wärme auf Gallussäure und Gerbsäure erhalten. Sie bleibt in dem Destillirgefässe in Gestalt einer schwarzen, glänzenden, geschmacklosen und in Wasser vollständig unlöslichen Masse zurück.

Sie gab bei der Analyse [3]):

	Pelouze [4]).			$C_{12} H_4 O_4$
	a	*b*	*b*	
Kohlenstoff	66,6	66,2	66,3	66,67
Wasserstoff	3,9	3,9	3,8	3,70
Sauerstoff	„	„	„	29,63
				100,00.

Sie löst sich leicht in Ammoniak, Kali und Natron; die alkalische Lösung giebt mit Säuren schwarze Flocken.

Aus kohlensaurem Kali und Natron trübt sie die Kohlensäure unter Aufbrausen aus, nicht aber aus kohlensaurem Baryt.

Das *Kalisalz*, durch Kochen einer alkalischen Lösung mit überschüssiger gallertartiger Gallhuminsäure erhalten, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Es bildet schwarze Niederschläge mit Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Zink-, Kupfer-, Eisen-, Blei- und Silbersalzen.

Das *Silbersalz* gab bei der Analyse:

	Pelouze.	$C_{12} H_3 Ag O_4$.
Kohlenstoff	34,10	33,49
Wasserstoff	1,48	1,39
Silberoxyd	53,84	53,95.

1) Stenhouse nimmt dieselbe Formel plus Wasser (d. h. $C_8 H_4 O_4$, Pb O) an, welche auch Campbell gefunden zu haben scheint.

Pelouze erwähnt eines Bleisalzes von der Formel $C_{12} H_6 O_6$, 2 Pb O; er führt aber nicht die Analysen an.

2) Pelouze (1833), a. a. O.

3) Diese Zahlen kommen der Zusammensetzung der Ulminsäure sehr nahe, die man mit Zucker und Säuren erhält (§ 998).

4) *a* Pyrogallussäure aus Gallussäure, *b* aus Eichengerbsäure.

Gerbsäure aus Catechu.

§ 2067. Catechugerbsäure (*acidum mimotannicum*). Das Catechu ist ein adstringirendes Extract, das man durch Auskochen aus dem Kernholze von *Acacia Catechu* Willdenow (*Mimosa Catechu* L.) in Ostindien und vorzüglich in Bengalen und auf Koromandel, Coliren des erhaltenen Extracts und Eindampfen, was zuerst über freiem Feuer, zuletzt an der Sonne geschieht, bereitet. Dieses Catechu (Bombay-Catechu) kommt in ungleich grossen und unregelmässigen, meist quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit Blättern einer Palmart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es gleichmässig fettglänzend von leberbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aussen sind die Stücke matt, dabei leicht zerreiblich und von schwachem Geruch, der an verbranntes Extract erinnert. Eine andere Catechuart (bengalisches Catechu), die aus den Nüssen von *Areca Catechu* dargestellt werden soll, kommt in grossen, unregelmässigen, kuchenförmigen Brocken, die äusserlich gleichmässig braun sind und inwendig hellere und dunklere Schichten zeigen, dabei ziemlich schwer und fest sind, in dem Handel vor.

Dem Catechu sehr ähnlich ist das Gambir (Gambir-Catechu, Gutta Gambir), ein auf Sumatra, Singapore, Malacca und besonders der Insel Rhio aus den Blättern und dünnen Zweigen der *Uncaria Gambir*, vielleicht auch *U. acida* bereiteten Extract; es kommt zu uns in kleinen, würfelförmigen, zollhohen, trocknen, leichten, zerreiblichen Stücken von erdigem Bruch und zimmetbrauner, im Innern rostgelb graulicher Farbe. Sein spec. Gewicht ist geringer als das des Bombay-Catechus, so dass die Stücke auf dem Wasser schwimmen und erst untersinken, wenn sie sich mit Flüssigkeit gesättigt haben [1]).

Seit etwa 25 Jahren findet das sonst nur in der Arzneikunde gebrauchte Catechu in der Gerberei und Färberei eine zunehmende Anwendung. Im östlichen Asien, Ostindien, den Südseeinseln wird es dagegen seit den ältesten Zeiten zur Bereitung des Betel (Kau-Betel) gebraucht, und ist daselbst Gegenstand einer äusserst beträchtlichen Consumtion [2]).

---

1) Vergl Neubauer (1855), Ann. der Chem und Pharm. XCVI. p. 352.

2) Nach v. Bibra. (Die narcot. Genussmittel, 1855 p. 369) sind 100 Mil-

Das Kino[1]) ist eine dem Catechu sehr ähnliche Drogue; es soll der eingetrocknete Saft mehrerer, zum Theil unbekannter, zum Theil wesentlich verschiedener Pflanzen sein. Die Kinosorten des Handels sind so verschieden, dass Guibourt sich veranlasst sah, achtzehn Sorten aufzuführen. In Deutschland finden sich besonders folgende Sorten:

Afrikanisches Kino, soll der erhärtete Saft einer Leguminose, *Pterocarpus erinaceus* Lamark sein. Es bildet kleine, eckige, scharfkantige, spröde, zu einem braunrothen Pulver zerreibliche, glänzend schwarze Stücke, die in dürren Splittern rubinroth durchscheinend sind. Es ist geruchlos, von stark adstringirendem, hintennach süsslichem Geschmack und löst sich in siedendem Wasser und Alkohol fast vollständig zu einer blutrothen Flüssigkeit auf.

Ostindisches Kino, aus dem Saft von *Pterocarpus Marsupium*, nach Anderen von *Butea frondosa*, weniger durchsichtig und weniger glänzend.

Westindisches Kino, das Extract des Holzes des auf Jamaika häufigen *Coccoloba uvifera*, einer Polygonee. Aehnliche Stücke, wie die beiden ersten Sorten, mit einem röthlichen Pulver bestäubt, undurchsichtig, zugleich bitter und zusammenziehend schmeckend.

Neuholländisches Kino, von *Eucalyptus resinifera*, einer

---

lionen Menschen dem Kauen des Betels ergeben, was einen jährlichen Verbrauch von 1000 Millionen Pfund Betel ausmacht. Ein Verbrauch, der jenem des Tabaks und Kaffees gleichkommt, ja ihn noch übertrifft.

1) Ueber das Kino siehe Guibourt, Histoire des drogues simpl. III. p. 390. Nach Eissfeldt (Ann. der Chem. u. Pharm. XCII. p. 101), der indessen wie mir Th. Martius mündlich mittheilte, die Kinosorten unrichtig beschrieben hat, enthält die eine Sorte Kino (malabarisches?) Oxyphensäure fertig gebildet, das Butea-Kino (?) dagegen liefert diese Säure erst durch trockne Destillation. Vergl. Bd. III. p. 69. W.

Höchst wahrscheinlich enthält das Kino dieselben Bestandtheile wie das Catechu. Untersuchungen über das Kino haben in neuerer Zeit angestellt: Hennig, Arch. d. Pharm. (2) LXXIII. p. 129; LXXVII. p. 260; Pharm. Centralbl 1853 p. 177; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 434; 1854 p. 433; Gerding, Arch. d. Pharm. (2) LXV. p. 283; Pharm. Centralbl. 1851 p. 305; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 422. Diese Untersuchungen sind der Art, dass sie füglich übergangen werden können. Es sei nur erwähnt, dass Hennig durch trockne Destillation eines von ihm als Kinogerbsäure bezeichneten Präparates Pyrogallussäure erhalten haben will, während längst bewiesen ist, dass das Kino nur Stoffe enthält, die bei der Destillation Oxyphensäure liefern.

Myrtaceo, dem westindischen Kino ähnlich, aber auf dem Bruch matt, nur stellenweise glänzend, giebt ein braunes, im Wasser nur theilweise lösliches Pulver.

Der Hauptbestandtheil des Catechus ist Catechugerbsäure und Catechin mit einer braunen Substanz gemengt, welche wahrscheinlich ein Oxydationsproduct beider Körper ist.

§ 2067. Catechugerbsäure. Zur Darstellung dieser Säure benutzt man ihre Eigenschaft, in schwefelsäurehaltigem Wasser wenig löslich zu sein. Man zieht das Catechu mit Wasser aus und filtrirt die Flüssigkeit; die klare Lösung wird mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so lange als noch ein Niederschlag sich bildet und dieser sich vermehrt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, worauf man ihn zwischen Fliesspapier auspresst. Alsdann löst man ihn in siedendem Wasser und lässt ihn erkalten. Die von einem geringen Absatz abfiltrirte rothgelbe Flüssigkeit wird mit fein geriebenem kohlensaurem Bleioxyd in kleinen Antheilen so lange vermischt, als noch Aufbrausen entsteht; man lässt dann noch einen geringen Ueberschuss davon darin, rührt sie damit um, bis eine herausgenommene Probe eine saure Auflösung von Chlorbaryum nicht mehr fällt. Hierauf filtrirt man. Die ablaufende Flüssigkeit ist schwach gelblich oder fast farblos und giebt nach dem Abdampfen im Vacuum eine durchsichtige, zusammenhängende, nicht gesprungene Masse von Catechugerbsäure, die sich in Wasser leicht und vollständig löst.

Man erhält auch Catechugerbsäure mittelst Aether, wenn man das Pulver des Catechu in einem Scheidetrichter, wie bei der Eigengerbsäure angegeben worden ist, mit Aether behandelt. Dabei erhält man jedoch nur eine einzige Flüssigkeit in der untergesetzten Flasche. Die ersten Tropfen, welche durchgehen, sind farblos und hinterlassen beim Eintrocknen einen farblosen Rückstand. Das, was hierauf durchgeht, ist schwach gelblich gefärbt und giebt nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum eine poröse, sich etwas ins Gelbe ziehende Masse, welche im Aussehen der Eichengerbsäure gleicht. Nach Neubauer [1]) erhält man aber nach beiden Methoden keine reine Gerbsäure, da die mit in Lösung übergehende Catechusäure ebenfalls durch Schwefelsäure gefällt wird und durch Aether

1) C. Neubauer (1855), Ann. der Chem. und Pharm. XCVI. p. 342.

bedeutende Mengen dieser Säure aus dem Catechu mit aufgenommen werden.

Die nachstehenden Angaben beziehen sich demzufolge nicht auf reine Catechugerbsäure, sondern auf ein Gemenge derselben mit Catechusäure, wozu noch eine geringe Menge einer chlorophyllartigen Substanz kommt.

Die Catechugerbsäure schmeckt rein zusammenziehend und zeigt in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der Eichengerbsäure. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in fetten und ätherischen Oelen; ihre Lösung wird durch Leim gefällt. Sie unterscheidet sich von der Eichengerbsäure dadurch, dass sie Brechweinstein nicht fällt und Eisenoxydulsalze mit grüngrauer Farbe fällt. Sie fällt Eisenoxydsalze nicht.

Nach Pelouze hat die Catechugerbsäure die Formel $C_{18} H_8 O_8$ oder $C_{36} H_{16} O_{16}$.

	Versuch.	*Theorie.*
Kohlenstoff	59,871	60,00
Wasserstoff	4,886	4,44
Sauerstoff	35,244	35,56
	100,00	100,00.

Beim Erwärmen bäckt sie wie ein Klumpen zusammen, riecht wie die Eichengerbsäure und giebt eine ungefärbte Flüssigkeit und ein gelbes brenzliches Oel. Die Flüssigkeit fällt Eisenoxydsalze grünlichgrau und wird durch Alkalien braun gefärbt.

Die Lösung der Catechugerbsäure verändert sich an der Luft schnell; sie wird nach und nach dunkelroth und hinterlässt beim Abdampfen eine Substanz, die sich in Wasser nicht mehr vollständig löst. (Delffs glaubte, dass sich hierbei eine gewisse Menge Catechusäure bilde, was nach Neubauer nicht der Fall ist, indem nach diesem Chemiker die Catechusäure nicht in derselben Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wie die Gallussäure zur gewöhnlichen Gerbsäure, sondern wahrscheinlich in einer umgekehrten).

Möglichst reine Catechugerbsäure liefert beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker (Neubauer) [1]).

1) Nach A. Strecker (Ann. der Chem. und Pharm. XC. p. 379) liefert die Catechugerbsäure bei ihrer Zersetzung mit Säuren neben einem zweiten Stoffe Krümelzucker.

Die *Salze der Catechugerbsäure* sind so leicht zersetzbar, dass sie noch nicht rein dargestellt werden konnten.

Das *Kalisalz* ist leicht löslich und erscheint nach dem Trocknen als ein dunkelbraunes, durchscheinendes Extract; mit einer Säure versetzt, fällt es Leimlösung.

Die Salze der alkalischen Erden, eigentlichen Erden und übrigen Metalloxyde sind wenig lösliche Niederschläge.

§ 2068. Catechin [1]), Catechusäure, Tanningensäure. Das Catechin findet sich in den Rückstand, den man beim Behandeln von Catechu mit kaltem Wasser erhält.

Nach Cooper bedecken sich die mittelst Catechu gegerbten Häute oft mit einem Ueberzug von Catechin [2]).

Man stellt das Catechin dar, indem man 1 Th. Catechupulver 24 Stunden lang mit kaltem Wasser digerirt und den bräunlichen Rückstand mit 8 Th. Wasser auskocht; aus dem braunen Filtrat scheidet sich nach einigen Stunden gefärbtes Catechin ab, das man durch Auflösen in heissem Wasser und Behandeln der Flüssigkeit mit Thierkohle farblos erhält.

Man kann das Catechin auch reinigen, indem man es in warmem Wasser löst, die Lösung vollständig durch neutrales essigsaures Bleioxyd fällt, die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Catechin aus dem Bleisulfurat, welches die Verunreinigung zurückhält, durch eine grosse Menge Wasser von 90° auszieht, das beim

1) Runge, Fechn. Repertor. Tabelle zu p. 606; Nees v. Esenbeck, Buchn. Repertor. XXVII. p. 211; XXXIII. p. 169; XLIII. p. 337; XLV. p. 457; Pharm. Centralbl. 1830 p. 43 und 1831 p. 417; Döbereiner, Schweigg. Journ. LXI. p. 378; Pharm. Centralbl. 1831 p. 204; Winckler, Buchn. Repert. LIX. p. 39; Pharm. Centralbl. 1837 p. 740; Pfaff, Mittheil. I. p. 110; Dahlström, Pogg. Ann. XXXIX. p. 163; Pharm. Centralbl. 1836 p. 201; Svanberg, Pogg. Ann. XXXIX. p. 169; Pharm. Centralbl. 1836 p. 884; Wackenroder, Ann. der Chem. und Pharm. XXXI. p. 72; XXXVII. p. 306; Pharm. Centralbl. 1839 p. 623; 1841 p. 401; Zwenger, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 320; Pharm. Centralbl. 1841 p. 408; R. Hagen, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 326; Pharm. Centralbl. 1841 p. 414; Cooper, Phil. Mag. XXIV. p. 500; Pharm. Centralbl. 1844 p. 159; Delffs, Jahrbuch für prakt. Pharm. XII. p. 164; Pharm. Centralbl. 1846 p. 604; C. Neubauer, Ann. der Chem. und Pharm. XCVI. p. 337.

2) Nach R. Schwarz soll das Kraut von *Asperula odorata* Catechusäure enthalten (Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 417).

Erkalten herauskrystallisirende Catechin möglichst schnell zwischen Fliesspapier auspresst und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet.

Am zweckmässigsten ist wohl die Darstellung des Catechins vermittelst Aether. Zu diesem Zwecke behandelt man gepulvertes Catechu in einem Scheidetrichter so lange mit wasserhaltigem Aether, als dieser noch etwas aufnimmt. Die abfliessende Lösung, obgleich stark gesättigt, theilt sich nicht in zwei Schichten und ist nur schwach gefärbt. Der Aether wird von der Flüssigkeit aus einer tubulirten Retorte auf dem Wasserbade in einer Kohlensäureatmosphäre abdestillirt und der Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure vollends getrocknet. Er wird mit Wasser übergossen und gelinde im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die Flüssigkeit ist etwas röthlich und von darin suspendirter chlorophyllartiger Substanz unklar.

Letztere wird abfiltrirt und die klare Lösung in einem verschlossenen Kolben zur Krystallisation hingestellt. Die nach 24 Stunden erhaltenen Krystalle sind kaum gelblich. Durch zweimaliges Umkrystallisiren und Auswaschen mit kaltem Wasser werden sie vollkommen weiss erhalten. Das Trocknen geschieht, nach dem Pressen in Filtrirpapier, bei gewöhnlicher Temperatur (Neubauer).

Das vollkommen reine Catechin erscheint als ein weisses Pulver, das aus mikroskopischen seidenglänzenden Nadeln besteht. Nach Wackenroder braucht 1 Th. Catechin zu seiner Lösung 1133 Th. Wasser von 17°; die Lösung ist farblos, fast ohne Geschmack und ohne Wirkung auf Lakmus. 1 Th. Catechin löst sich in 2—3 Th. siedendem Wasser (zu einer angeblich sauer reagirenden Flüssigkeit), in 5—6 Th. kaltem Alkohol, in 2—3 Th. siedendem; in 120 Th. kaltem Aether und in 7—8 Th. siedendem.

Die Analyse des Catechins gab folgende Resultate:

Aeltere Versuche.

	Svanberg.	*Zwenger.*		*Hagen.*		*Delffs.*	
	a.	b.	b.	c.	c.		
Kohlenstoff	61,6	61,1	61,3	56,6	57,1	54,16	54,29
Wasserstoff	4,7	4,8	4,9	5,3	5,1	5,29	5,57
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

a war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; *b* war geschmolzene Substanz; *c* bei 100° getrocknete Substanz.

Neueste Versuche von Neubauer.

Lufttrocknes Catechin gab:

	Aus Bombay-Catechu.	*Aus Gambir.*
Kohlenstoff	52,62	52,52
Wasserstoff	6,09	6,12
Sauerstoff	41,29	41,36.

Bei 100° getrocknetes Catechin gab:

	Aus Bombay-Catechu.		*Aus Gambir.*	
Kohlenstoff	61,14	61,20	61,37	61,18
Wasserstoff	5,27	5,17	5,51	5,10
Sauerstoff	33,59	33,63	33,12	33,72.

Neubauer deducirt aus diesen Resultaten die Formel $C_{34} H_{24} O_{20}$, in welchen 6 At. bei 100° flüchtiges Wasser sind:

	$C_{34} H_{24} O_{20}$.	$C_{34} H_{18} O_{14}$.
Kohlenstoff	52,58	61,08
Wasserstoff	6,18	5,39
Sauerstoff	41,24	33,53.

Das Catechin schmilzt bei 217° (Zwenger); beim Erkalten erstarrt es zu einer amorphen, durchscheinenden und spröden Masse. Bis über den Schmelzpunkt erhitzt, wird es braun, bläht sich auf und entwickelt Kohlensäure und Wasser.

Bei der trocknen Destillation erhält man ein brenzliches Oel, so wie ein saures Wasser, welches beim Verdunsten Krystalle von Oxyphensäure (§ 1395; Bd. III. p. 68) hinterlässt.

In feuchtem Zustande färbt sich das Catechin schnell an der Luft; diese Färbung tritt besonders schnell bei Gegenwart von Alkalien ein. (Siehe § 2069; *Rubinsäure*.)

Durch Kochen des Catechins mit Wasser bei Zutritt der Luft, trübt sich die Flüssigkeit und wird gelblichbraun. Beim Verdunsten des Wassers erhält man einen glänzend-braunen Rückstand, der sich in Wasser zum Theil mit dunkler Farbe auflöst. Die so erhaltene Lösung fällt Leim reichlich, daraus scheint hervorzugehen, dass die Catechusäure durch anhaltendes Kochen in Gerbstoff übergehe (Neubauer).

Verdünnte Mineralsäuren lösen das Catechin auf, ohne es zu verändern; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zersetzt es sich, wobei sich eine bedeutende Menge einer braunen unlöslichen Substanz, aber kein Zucker bildet (Neubauer).

Concentrirte Säuren zersetzen das Catechin. Erhitzt man es

mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelpurpurrothe Lösung. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure.

Das Catechin geht mit den Basen keine bestimmten Verbindungen ein. Es absorbirt Ammoniak; im Vacuum entweicht es aber wieder. Aetzende Alkalien greifen es sofort an und färben es gelb, roth und endlich schwarz.

Aus kohlensauren Alkalien treibt das Catechin die Kohlensäure nicht aus.

Es fällt weder Kalk-, noch Barytwasser, noch die essigsauren Salze dieser Basen.

Mit neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd giebt es einen reichlichen weissen Niederschlag.

Es fällt und färbt Eisenchlorid dunkelgrün; es fällt schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd schwarzgrün oder violett, schwefelsaures Kupferoxyd braun oder schwarz und reducirt Gold-, Silber- und Platinsalze braun oder schwarz. Diese Fällungen entstehen erst nach einiger Zeit oder in der Wärme und sind stets von einer Zersetzung des Catechins begleitet.

Das Catechin fällt nicht Lösungen von Leim, Stärke, Brechweinstein, Chinin- und Morphinsalzen.

§ 2069. Rubinsäure[1]), Rufocatechusäure. Lässt man eine Lösung von Catechin in einem kohlensauren Alkali an der Luft stehen, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkelroth und giebt sodann mit Salzsäure rothe, nicht krystallinische Flocken von Rubinsäure.

Die im Vacuum getrocknete und schon veränderte Rubinsäure gab bei der Analyse:

	Svanberg.
Kohlenstoff	61,04
Wasserstoff	4,21
Sauerstoff	,,

Die Salze der Rubinsäure sind roth und schwer löslich; ihre Lösung wird beim Verdampfen geschwärzt.

Das *Kalisalz* kann isolirt werden, wenn man die rothe Lösung des Catechins in kohlensaurem Kali mit Essigsäure sättigt, bis die

1) Svanberg, Pogg. Annal. XXXIX. p. 171; Pharm. Centralbl. 1836 p. 888.

Rubinsäure sich auszuscheiden beginnt; man filtrirt die Flüssigkeit und versetzt sie mit Alkohol, welcher das rubinsaure Kali fällt. Das Salz wird im Vacuum getrocknet. Es ist leicht löslich in Wasser, die Lösung fällt Metallsalze roth.

§ 2069 *a*. Japonsäure [1]), sie bildet sich beim Einwirken der Luft auf eine Lösung von Catechin in Kalilauge. Die an der Luft schwarz gewordene Lösung wird mit Essigsäure übersättigt, fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das essigsaure Kali löst und japonsaures Kali zurückläßt. Man wäscht es mehrmals in Alkohol, löst es in Wasser und versetzt es mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure, wodurch die Japonsäure gefällt wird.

Sie löst sich frisch bereitet in warmem Wasser und setzt sich daraus in schwarzen Körnern ab. Die Lösung röthet Lakmus.

Die Analyse gab:

	Svanberg.
Kohlenstoff	62,07
Wasserstoff	3,45
Sauerstoff	34,48
	100,00.

Das *Kalisalz* ist schwarz und in Wasser und Alkohol unlöslich; es bildet mit den meisten Metallsalzen schwarze Niederschläge. Svanberg giebt die Formel $C_{12} H_5 O_5$ [2]).

Gerbsäure des Kaffees.

§ 2070. Kaffeegerbsäure [3]), Kaffeesäure oder Chlorogensäure, $C_{70} H_{38} O_{34}$ (?). Diese Säure findet sich in den Kaffeebohnen

1) Svanberg, Pogg. Ann. XXXIX. p. 160; Pharm. Centralbl. 1836 p. 886.

2) Man hielt das Catechu früher, durch das äussere Ansehen getäuscht, für eine Art Erde, daher der Name japonische Erde (*terra japonica*) und der Name Japonsäure.

3) Pfaff, Schweigg. Journ. LXI. p 487; Rochleder, Ann. der Chem. und Pharm. LIX. p. 300; LXIII. p. 193; LXVI. p. 35; LXXXII. p. 196; Payen, Ann. de Chim. et de Phys. (3) XXVI. p. 108; Liebig, Ann. der Chem. und Pharm. LXXI. p. 57; Stenhouse, ibid. LXXXIII p. 244. Pfaff nimmt in dem Kaffee zwei eigenthümliche Säuren (die *Kaffeegerbsäure* und die *Kaffeesäure*) an; nach Rochleder's Untersuchungen aber findet sich darin nur ein Gerbstoff, ausserdem Spuren von Citronensäure.

Es ist jedoch möglich, dass der Kaffee zu gleicher Zeit einen dem Gerbstoff und einen der Gallussäure entsprechenden Körper enthalte.

(3—5 Proc.) in Form von Kalk und Magnesiasalz und nach Payen als kaffeegerbsaures Caffeïn-Kali. Nach Rochleder findet sie sich auch neben Caffeïn in dem Paraguay-Thee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*).

Zur Darstellung der Kaffeegerbsäure bereitet man einen weingeistigen Aufguss von Kaffee oder Paraguay-Thee, setzt dazu Wasser, um das Fett abzuscheiden, erhitzt darauf bis zum Sieden, setzt essigsaures Bleioxyd hinzu, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab.

Die Kaffeegerbsäure erscheint als eine gelbliche spröde Masse, die nur schwierig in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Sie ist leicht löslich in Wasser, minder leicht löslich in Alkohol und von adstringirendem Geschmack. Sie röthet Lakmus.

Sie gab bei der Analyse:

	Rochleder [1].		*Payen.*	$C_{70}H_{38}O_{34}$
Kohlenstoff	56,58	56,47	56,0	57,3
Wasserstoff	5,50	5,58	5,6	5,2
Sauerstoff	,,	,,	,,	37,5
				100,0.

In der Wärme schmilzt sie und verkohlt, wobei sie einen Geruch nach gebranntem Kaffee verbreitet. Bei der trocknen Destillation giebt sie Wasser und ein dickes beim Erkalten erstarrendes Oel, das aus Oxyphensäure (§ 1395; Rochleder) besteht.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Kaffeegerbsäure unter blutrother Färbung auf. Ein Gemenge von Kaffeegerbsäure, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd giebt bei der Destillation Chinon (§ 1460; Stenhouse).

Kali löst Kaffeegerbsäure unter Gelbfärbung auf. Eben so verhält sich Ammoniak; die ammoniakalische Lösung wird an der Luft schnell grün, wobei sich eine eigenthümliche Säure (Viridinsäure, § 2071) bildet.

---

1) Rochleder nahm früher die Formel $C_{32}H_{18}O_{18}$, heute $C_{20}H_{16}O_{14}$ an. Wenn die von uns vorgeschlagene Formel sich durch neue Versuche bestätigt findet, so ist die Kaffeegerbsäure mit der gewöhnlichen Gerbsäure homolog:

Kaffeegerbsäure	$C_{70}H_{38}O_{34}$
Gewöhnliche Gerbsäure	$C_{54}H_{22}O_{34}$
Differenz	$8\ C_2\ H_2$.

Die Kaffeegerbsäure färbt Eisenoxydsalze grün; sie fällt Eisenoxydulsalze nicht, aber auf Zusatz von Ammoniak zum Gemenge erhält man einen fast schwarzen Niederschlag. Sie fällt weder Brechweinstein noch Leim, wohl aber Chinin- und Cinchoninsalze. Sie reducirt salpetersaures Silberoxyd; in der Wärme erhält man einen Silberspiegel.

Die *Salze der Kaffeegerbsäure* sind wenig bekannt.

Das *Kalisalz* ist amorph, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich und wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption schnell braun (siehe § 310; das *Caffeïn-Kalisalz*).

Das *Baryt-* und *Kalksalz* sind gelb und werden an der Luft schnell grün.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag von sehr veränderlicher Zusammensetzung. Man erhält es durch Mischen einer weingeistigen Lösung von Kaffeegerbsäure mit neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd.

§ 2071. Viridinsäure [1]), $C_{28}H_{14}O_{16}$ (?). Sie bildet sich bei der Oxydation der Kaffeegerbsäure bei Gegenwart von Ammoniak. Die Kaffeebohnen verdanken ihre grüne Farbe einer kleinen Menge viridinsauren Kalks (Rochleder).

Zur Darstellung der Viridinsäure setzt man zu der Flüssigkeit, die man durch Zersetzen von kaffeegerbsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff erhält, überschüssiges Ammoniak und lässt die Flüssigkeit 36 Stunden lang an der Luft stehen, bis sie dunkelbläulichgrün geworden ist. Man setzt sodann überschüssige Essigsäure hinzu, wodurch sie braun gefärbt wird, und endlich Alkohol, welcher die Fällung einiger schwarzer Flocken bewirkt. Man filtrirt diese Flocken ab und fällt das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd. Es bildet sich ein blauer Niederschlag von viridinsaurem Bleioxyd. Letzterer giebt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine braune Lösung, welche nach dem Abdampfen eine braune amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse hinterlässt.

Die Viridinsäure ist in freiem Zustande noch nicht analysirt worden.

Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen blauen Niederschlag.

---

1) Rochleder (1847), Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 193.

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön carmoisinrother Farbe; Wasser bewirkt in der Lösung einen blauen flockigen Niederschlag.

Durch Ammoniak, Kali und Natron wird sie sofort grün gefärbt.

Das *Barytsalz* ist ein bläulichgrüner Niederschlag, den man mit Barytwasser und Viridinsäure erhält. Bei 100° getrocknet enthält er 43,15 Proc. Baryt.

Das *Bleisalz* ist ein blauer Niederschlag. Bei zwei Darstellungen erhielt Rochleder:

	Rochleder.		$C_{28}H_{12}Pb_2O_{16}$.	$C_{28}H_{12}Pb_2O_{16}+2Aq$.
Kohlenstoff	31,77	31,37	32,61	31,51
Wasserstoff	2,33	2,81	2,33	2,63
Bleioxyd	44,75	41,87	43,31	41,87.

Gerbstoff des Gelbholzes.

§ 2072. Moringerbsäure [1]). Dieser Gerbstoff findet sich neben Morin in dem Holze des Färbermaulbeerbaums (*Morus tinctoria*). Aus dieser Säure besteht auch zum grössten Theile die Ablagerung in der Mitte der Blöcke. Um diese Ablagerung in grösserer Menge zu erhalten, lässt man die Blöcke der Länge nach spalten und die abgelagerte Substanz vermittelst eines Meisels herausarbeiten. Die erwähnte Ablagerung erscheint in schmutziggelben, an manchen Stellen fleischrothen Stücken, die im Bruche rothbraun und blätterig krystallinisch sind; sie sind oft bis zu einem halben Zoll dick. Sie lösen sich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser fast vollständig auf. Aus der siedenden wässerigen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein grosser Theil der Moringerbsäure wieder ab. Wenn man ein Stück der rohen Substanz, so wie dieselbe aus dem Holze erhalten worden ist, auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt sie unter Schwärzung zu einer Flüssigkeit, die sich in eine ausserordentlich voluminöse, schwer zu verbrennende Kohle verwandelt,

---

1) R. Wagner (1850), Journ. für prakt. Chem. LI. p. 82; LII. p. 449; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 347; LXXX. p. 315; Pharm. Centralbl. 1851 p. 33 und 385 und 406; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 528; 1851 p. 418; R. Wagner, Journ. für prakt. Chem. LXI. p. 564; W. Knop, Pharm. Centralbl. 1855 p. 750.

welche nach dem Verbrennen nur geringe Mengen von Asche (0,6 Proc.) hinterlässt.

Die rohe Moringerbsäure wird auf folgende Weise gereinigt. Man krystallisirt sie zuerst mehrere Mal aus Wasser um. Um eine anhängende, röthliche, harzähnliche Substanz abzuscheiden, wird die Säure sodann in einer grösseren Menge siedenden Wassers, das mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist, gelöst und die trübe werdende Lösung öfter filtrirt. Wenn die Lösung sich nicht mehr trübt, überlässt man dieselbe sich selbst. Die Moringerbsäure scheidet sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, das, unter dem Mikroskop, aus durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Prismen bestehend erscheint.

Der Geschmack der Moringerbsäure ist süsslich zusammenziehend und dem der inneren Rinde der Wallnüsse nicht unähnlich. Diese Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem. Diese Lösungen sind gelb gefärbt und reagiren deutlich sauer. 1 Th. Säure löst sich in 6,4 Th. Wasser bei 20° und in 2,14 Th. bei 100°. Sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. Die concentrirte ätherische Lösung ist im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich. Die Moringerbsäure ist nicht löslich in Terpentinöl, Steinöl und fetten Oelen. Aus der wässerigen, alkoholischen und ätherischen Lösung scheidet sie sich in der Kälte bei freiwilligem Verdunsten zum grossen Theile wieder krystallinisch ab.

Die bei 100° getrocknete Moringerbsäure gab bei der Analyse:

	Wagner.				
Kohlenstoff	55,55	55,16	55,18	54,94	55,00
Wasserstoff	4,53	4,58	4,50	4,29	4,19
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,

	$C_{26}H_{16}O_{20}$.	$C_{28}H_{12}O_{16}$.	$C_{56}H_{28}O_{30}$.
Kohlenstoff	55,1	54,5	55,8
Wasserstoff	4,1	3,9	4,3
Sauerstoff	40,8	41,6	39,3
	100,0	100,0	100,0.

Das Verhalten der Moringerbsäure gegen die Reagentien zeigt einige sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, wodurch sich diese Säure von allen bis jetzt bekannten Gerbsäuren unterscheidet.

Die Säuren, ausgenommen die oxydirenden, wie die Salpetersäure, Chromsäure u. a. m., sind nur von geringer Wirkung auf die Moringerbsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit gelber Farbe; aus dieser Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, so dass die Flüssigkeit sich nicht erhitzt, die Moringerbsäure mit allen ihren Eigenschaften unverändert wieder abgeschieden. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braun und entwickelt schweflige Säure und einen ausserordentlich starken Geruch nach Phenyloxydhydrat. Lässt man die kalt bereitete Lösung einige Tage stehen, so scheidet sich daraus ein ziegelrother krystallinischer Körper (*Rufimorinsäure*; §2074) aus, der durch die geringste Menge Ammoniak, schon durch darauf geblasenen Tabakrauch eine prächtig purpurrothe Farbe annimmt, die der des Murexids an Schönheit kaum nachsteht.

Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, löst sich die Moringerbsäure mit rother Farbe auf, aus der Lösung scheidet sich nach einigen Tagen derselbe ziegelrothe Körper aus, der sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure bildet. Durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure tritt nach längere Zeit fortgesetztem Sieden eine gänzliche Zersetzung der Gerbsäure unter Abscheidung eines humusartigen Körpers ein. Bei allen diesen Zersetzungen der Moringerbsäure ist ein starker Geruch nach Carbolsäure zu bemerken.

Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, bildet sich ein braunes, in siedendem Alkohol leicht lösliches Harz. In der vom Harz abgeschiedenen Lösung ist Oxalsäure enthalten. Ein ähnlicher harzähnlicher Körper bildet sich, wenn man die Moringerbsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure einträgt.

Chromsäure veranlasst unter Entwickelung des mehrfach erwähnten Geruches eine gänzliche Zersetzung der Säure.

Chlor in die wässerige Lösung der Moringerbsäure geleitet, giebt braune, harzähnliche Producte.

Durch eine Hausenblaselösung, so wie durch erweichte thierische Blase wird die Moringerbsäure aus ihrer Lösung vollständig gefällt. Die von dem gelbbraunen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Eisensalzen nur noch eine schwache grünliche Färbung, aber keinen Niederschlag.

Die Moringerbsäure wird aus ihrer wässerigen Lösung durch Brechweinstein zum Theil gefällt. Der aus morinsaurem Antimon-

oxyd bestehende Niederschlag ist gelbbraun. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist gelblich. Eisensalze bewirken in derselben eine grüne Färbung. Diese Flüssigkeit enthält eine Verbindung der Moringerbsäure mit saurem weinsaurem Kali.

Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht kein Niederschlag; auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak tritt beim Kochen sogleich Reduction des Silberoxyds ein; kohlensaures Silberoxyd wird schon in der Kälte reducirt.

Schwefelsaures Eisenoxduloxyd erzeugt einen grünschwarzen Niederschlag, der sich in Essigsäure mit gelbbrauner Farbe löst.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag; mit essigsaurem Kupferoxyd erhitzt, scheidet sich nach einiger Zeit Kupferoxydulhydrat ab.

Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entsteht ein gelber Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, der sich in siedendem Wasser löst und aus der Lösung beim Erkalten in citronengelben, deutlichen Krystallen ausgeschieden wird.

Goldchlorid wird schon in der Kälte reducirt.

Platinchlorid giebt nach einiger Zeit einen gelben, flockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag. Auf Zusatz von Kali findet beim Erhitzen sogleich Abscheidung von Quecksilberoxydul statt.

Zinnchlorür giebt einen röthlichgelben Niederschlag.

Alaun giebt für sich keinen Niederschlag; auf Zusatz von kohlensaurem Kali entsteht ein citrongelbgefärbter Lack.

Zweifach-chromsaures Kali giebt beim Erhitzen einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag, neutrales chromsaures Kali eine rothbraune Lösung.

Salzsaures Chinin fällt die Moringerbsäure aus der wässrigen Lösung. Der Niederschlag ist hellgelb. Das Filtrat ist farblos und wird weder durch Eisensalze noch durch Kali gefällt.

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Moringerbsäure mit dunkelgelber Farbe auf; die Lösung nimmt an der Luft bald eine braune und endlich eine braunschwarze Färbung an. Mit kohlensauren Alkalien und Erden in der Kälte zusammengebracht, treibt die Moringerbsäure die Kohlensäure nicht aus, wohl ist dies aber in der Siedehitze der Fall.

Mit Ferrocyankalium gekocht, findet Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure statt, während sich in der Flüssigkeit ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag bildet. Mit Ferridcyankalium gekocht, entwickelt sich ebenfalls Cyanwasserstoffsäure in grosser Menge; nach längerem Kochen bildet sich ein Niederschlag von Eisencyanürcyanid.

Cyankalium wird in der Siedehitze ebenfalls zersetzt.

Die wässrige Lösung der Moringerbsäure wird durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Arsensäure nicht gefällt. Sie verhält sich also umgekehrt wie die Eichengerbsäure.

Moringerbsäure mit Borsäure in der Siedehitze im Wasser gelöst, giebt beim Erkalten eine aus gelben, ausserordentlich feinen Blättchen bestehende gallertartige Masse; sie verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich der Eichengerbsäure.

§ 2073. Die moringerbsauren Salze sind nur wenig untersucht.

Moringerbsaurer Kalk. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man eine wässrige Lösung von Moringerbsäure mit reinem kohlensaurem Kalk sieden lässt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, und die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt. Es scheiden sich nach mehreren Stunden gelbbraune Flocken ab, die abfiltrirt und in Alkohol gelöst werden. Die filtrirte Lösung wird in die acht- bis zehnfache Menge destillirten Wassers gegossen, wodurch sich der moringerbsaure Kalk in mikroskopischen gelben Krystallen abscheidet, die, auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier ausgepresst und bei 100° getrocknet werden. Sie enthalten 7,18—7,7 Proc. Kalk. (Die Formel $C_{36}H_{18}CaO_{18}$ erfordert 7,12 Proc.)

Moringerbsaure Thonerde wird auf Zusatz von Moringerbsäure zu Alaunlösung nicht erhalten; es bildet sich aber ein gelber Lack, wenn man zu der Flüssigkeit kohlensaures Kali setzt.

Moringerbsaures Eisenoxyd. Beim Vermischen von Eisenchlorid mit nicht überschüssiger Moringerbsäure entsteht ein schwarzgrüner Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine graugrüne Masse darstellt.

Moringerbsaures Bleioxyd, neutrales. Wie schon angeführt, bewirkt neutrales essigsaures Bleioxyd in einer wässrigen Lösung von reiner Moringerbsäure einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst, und sich aus der Lösung zum Theil beim

Erkalten als citronengelbes krystallinisches Pulver ausscheidet. Aus der von diesem Pulver abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich nach längerem Stehen nicht krystallinische, sehr voluminöse, gelbe Flocken von veränderlicher Zusammensetzung aus. Wenn man die Lösung des Bleisalzes längere Zeit sieden lässt, so kommt es bisweilen vor, dass sich aus dem Filtrat keine Krystalle, sondern nur diese Flocken abscheiden. Kocht man Bleioxydhydrat mit einer Lösung der Moringerbsäure, und filtrirt die Flüssigkeit siedend heiss, so erhält man ebenfalls das Bleisalz krystallinisch; die darüber stehende Flüssigkeit ist aber braun gefärbt, so dass wahrscheinlich ein Theil der Moringerbsäure durch das Bleioxydhydrat zersetzt worden ist. Dieses Bleisalz hat das Eigenthümliche, dass es durch Salpetersäure, selbst durch verdünnte, dunkelbraun gefärbt wird. Aus dem Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff die Moringerbsäure anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Dieser Niederschlag scheint zu enthalten 3 ($C_{36} H_{12} Pb_2 O_{18}$, 2 PbO, HO) + 4 Aq.; er gab bei der Analyse:

	Wagner.	*Theorie.*
Kohlenstoff	32,01	32,1
Wasserstoff	2,17	2,1
Bleioxyd	44,27	44,4.

Das basische Bleisalz wird durch Fällen einer siedenden Lösung von Moringerbsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Auswaschen des Niederschlags dargestellt. Diese Verbindung erscheint nach dem Trocknen als chromgelbähnliches, im Wasser fast unlösliches, nicht krystallinisches Pulver, welches 56,9 — 57,5 Proc. Bleioxyd (vielleicht $C_{36} H_{12} Pb_2 O_{18}$, 2 PbO) enthält.

Moringerbsaures Chinin. Diese Verbindung wird durch Fällen einer Lösung von moringerbsaurem Kalk mittelst einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Chinin dargestellt. Die bei 100° getrocknete Substanz ist nicht krystallinisch, von gelber Farbe, etwas in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Es scheint $C_{40} H_{24} N_2 O_4$, $C_{36} H_{14} O_{18}$ zu enthalten:

	Wagner.	*Theorie.*
Kohlenstoff	63,40	65,1
Wasserstoff	5,47	5,4
Stickstoff	3,89	4,0
Sauerstoff	,,	,,

Das Gelbholz dient zur Baumwoll-, Seiden-, ganz besonders aber zur Wollfärberei und wird meist zu zusammengesetzten Farben angewendet, vorzugsweise zu Grün mit Indig.

Die gelben Töne des Gelbholzes dunkeln röthlich nach an der Luft.

§ 2074. Rufimorinsäure [1]). Wenn man fein gepulverte Moringerbsäure mit englischer Schwefelsäure zusammen reibt, so erhält man eine braungelbe Lösung, aus der sich nach längerem Stehen eine ziegelrothe, krümlige Masse absetzt, welche die Eigenschaft hat, mit der geringsten Menge Ammoniak oder Kali zusammengebracht, eine prächtig carminrothe Lösung zu geben. Dieser Eigenschaft und ihrer Entstehung wegen nennt Wagner diese Substanz Rufimorinsäure.

Um dieselbe in reinem Zustande zu erhalten und von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, sammelt man die Masse auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser nur noch schwach sauer reagirt, löst das Zurückbleibende in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, filtrirt die Lösung und giesst sie, nachdem durch Abdampfen im Wasserbade der grösste Theil des Alkohols verjagt worden ist, unter fortwährendem Umrühren in die fünfzigfache Menge kalten Wassers. Es entsteht ein voluminöser, flockiger, rother Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei niederer Temperatur getrocknet wird.

Wenn man mit grösseren Mengen operirt, so kommt es häufig vor, dass der entstehende Niederschlag sich zu einer schwarzbraunen, zähen Masse vereinigt, welche nach dem Trocknen als metallischglänzende, dunkelgrüne Masse erscheint, deren Strichpulver schön roth ist und die grösste Aehnlichkeit mit dem Hämatein Erdmann's besitzt. Es ist indessen, um ein schöneres Präparat zu erhalten, anzurathen, mit kleineren Mengen zu operiren, um ein Zusammenbacken zu verhüten, da die so vereinigten Massen Schwefelsäure eingeschlossen enthalten. Da die Rufimorinsäure nicht krystallinisch ist, so wende man folgende Methode zur Prüfung auf ihre Reinheit an: Eine kleine Menge des getrockneten Präparates wird mit Salpeter verbrannt, die rückständige Masse mit Wasser ausgezogen und

1) R. Wagner (1851) a. a. O.

die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum versetzt. Es darf durchaus keine Trübung entstehen. Vermittelst der bekannten Löthrohrreaction zur Erkennung des Schwefels auf einem Silberblech ist man fast immer im Stande, Spuren von Schwefel in den Präparaten nachzuweisen. Mit Kali und Ammoniak übergossen, muss sie eine carminrothe Lösung mit einem ganz geringen Strich ins Violette bilden, welche durchaus nichts Gelbliches zeigt. Im letzteren Falle würde die rothe Substanz noch unveränderte Moringerbsäure enthalten.

Eine andere Methode der Reindarstellung der Substanz, welche zwar etwas umständlicher, aber ohne Verlust auszuführen ist, besteht darin, die rothe Flüssigkeit, die durch Digestion der Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure entstanden ist, mit Wasser zu verdünnen, die Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen und die Rufimorinsäure durch eine siedende Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd zu fällen. Der rothbraune, voluminöse, aus rufimorinsaurem Kupferoxyd bestehende Niederschlag wird in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die freigewordene Rufimorinsäure befindet sich zum Theil in der Lösung; die grösste Menge desselben ist dem Schwefelkupfer adhärirend, welchem sie durch Behandlung mit siedendem Alkohol entzogen wird; diese Lösungen werden im Wasserbade abgedampft. Die zurückbleibende Masse ist von grünrother Farbe.

Die so erhaltene Rufimorinsäure erscheint nach dem Trocknen als dunkelrothe Masse, die bei feiner Zertheilung eine schön rothe Farbe zeigt. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether; durch den kleinsten Zusatz von Ammoniak wird aber die Säure in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren schwach sauer. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Rufimorinsäure mit rother Farbe; aus dieser Lösung ist sie zum kleinen Theil durch Wasser fällbar. In Chlorwasserstoffsäure löst sie sich ohne Zersetzung auf. Aetzende und kohlensaure Alkalien geben carminrothe Lösungen, die an der Luft lange Zeit unverändert bleiben und nur langsam ihre rothe Farbe verlieren.

Sie gab bei der Analyse:

	Wagner.		
Kohlenstoff	54,83	54,34	54,23
Wasserstoff	4,31	4,58	4,70
Sauerstoff	,,	,,	,,

Es ist wahrscheinlich, dass die Rufimorinsäure mit der Moringerbsäure isomer ist und sich von ihr nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet (in letzterem Falle würde die Rufimorinsäure [1]) bei 100° noch Wasser enthalten).

Beim Erhitzen bis auf 130° bleibt die Rufimorinsäure unverändert, jenseits dieser Temperatur entwickeln sich Dämpfe, die sich zum Theil condensiren. Die condensirte krystallinische Masse ist farblos und verhält sich gegen Reagentien wie Oxyphensäure.

Das Verhalten der Rufimorinsäure gegen Reagentien ist folgendes. Wagner benutzte zur Prüfung die wässrige Lösung, die mit einer Spur von Ammoniak versetzt worden war.

Alaunlösung gab keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak entstand ein dunkelrother Lack.

Eben so verhielt sich Zinnchlorür und Chlorbaryum.

Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entstand ein dunkelrother krystallinischer Niederschlag.

Essigsaures Kupferoxyd veranlasste einen braunrothen, flockigen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd und salpetersaures Silberoxyd bewirken keine Fällungen.

Salpetersaures Bleioxyd gab einen kirschrothen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen braunrothen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen röthlichen Niederschlag.

---

1) Giebt man dem von Wagner analysirten Producte die Formel $C_{16} H_7 O_8$ = $C_{16} H_6 O_8$ + Aq., so giebt die Theorie:

Kohlenstoff	54,8
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	41,2
	100,0.

Die Formel $C_{16} H_6 O_8$ ist ausserdem homolog mit der getrockneten Rufigallussäure (§ 2060):

Rufimorinsäure	$C_{16} H_6 O_8$
Rufigallussäure	$C_{14} H_4 O_8$
Differenz	$C_2 H_2$.

Eisenchlorid bewirkt eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag.

Eine alkoholische Lösung der Rufimorinsäure wird durch eine alkoholische Kalilösung gefällt. Der Niederschlag ist dunkelroth und zäh.

Durch Chlor wird die Lösung der Rufimorinsäure unter Ausscheidung brauner Flocken zerstört.

Salpetersäure giebt mit Rufimorinsäure erhitzt eine gelbe Lösung, aus welcher sich ausser grossen Mengen von Oxalsäure, Krystalle einer Nitrosäure absetzen, die sich durch ihr Verhalten gegen Baryt und Eisenvitriol von der Nitrophenissäure unterscheiden. Ob diese Nitrosäure Oxypikrinsäure oder andere ähnliche Säure ist, muss noch untersucht werden.

Wenn man Rufimorinsäure mit Aetzkalilösung oder Barytwasser kocht, so nimmt die anfänglich dunkelcarminrothe Lösung bald eine dunkelgelbe Farbe an, in welcher keine Rufimorinsäure mehr enthalten ist.

Das *Kupfersalz* ist ein rothbrauner Niederschlag, welcher bei der Analyse 28,25—27,1—27,8 Proc. Kupferoxyd gab.

Zur Darstellung des Bleisalzes wird Rufimorinsäure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der entstehende Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und darauf bei 100° getrocknet. Das Bleisalz erscheint als dunkelscharlachrothes, krystallinisches Pulver, das sich weder in Wasser, noch in Alkohol, wohl aber in Essigsäure mit gelbrother Farbe löst. In Kali ist es mit carminrother Farbe löslich, mit Ammoniak bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos. Es enthält 59,1—59,4 Proc. Bleioxyd.

Den Reactionen und der Zusammensetzung nach zu urtheilen, ist die Rufimorinsäure mit dem Farbestoffe der Cochenille (§ 1993; *Carminsäure*) identisch.

§ 2075. Morinsäure [1]), Morin. Der Absatz, den man aus einer Abkochung von Gelbholz beim Erkalten erhält, ist nach Wagner ein Gemenge von Moringerbsäure und Morin.

---

1) Chevreul, Chim. appliquée à la teinture II. p. 150; R. Wagner (1850) a. a. O.

Um das Morin rein darzustellen, scheint folgende Methode am zweckmässigsten zu sein. Gelbholz wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden kochend filtrirt und so weit abgedampft, dass die Menge der von 5 Kilogr. des Holzes erhaltenen Abkochungen ungefähr fünf Liter beträgt. Diese concentrirte Flüssigkeit wird sich selbst überlassen. Nach 1—2 Tagen hat sich in den Gläsern ein mehrere Zoll hoher Absatz der erwähnten Verbindung gebildet, über welchem eine braune Flüssigkeit steht, aus der durch weiteres Abdampfen und Stehenlassen noch eine sehr kleine Menge der gelben Verbindung erhalten werden kann. Diese Flüssigkeit enthält wesentlich die in dem Gelbholz vorkommende eigenthümliche Gerbsäure, die Moringerbsäure (§ 2072), welche durch vorsichtiges Abdampfen dieser Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne erhalten werden kann.

Die durch Absetzenlassen und Abfiltriren erhaltene gelbe Verbindung wird, nachdem durch Auspressen zwischen Fliesspapier der grösste Theil der Flüssigkeit entfernt worden ist, in siedendem Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung in die acht- bis zehnfache Menge Wasser gegossen. Dadurch wird der Morinkalk in gelbbraunen Flocken ausgeschieden, während die Moringerbsäure gelöst bleibt. Diese Operation wird drei bis vier Mal wiederholt. Der ausgeschiedene Morinkalk wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Diese Verbindung erscheint nach drei- bis viermaligem Auflösen und Fällen als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, das sich aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, ebenfalls schwefelgelben Krystallen abscheidet. Bei dem Verbrennen auf dem Platinblech hinterlässt sie eine weisse Asche, die nur aus kohlensaurem Kalk besteht.

Man zersetzt diese Verbindung durch Oxalsäure, filtrirt den oxalsauren Kalk ab und fällt das Filtrat mittelst Wasser. Der Niederschlag wird wiederholt in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt und endlich im Wasserbade bei Abschluss der Luft getrocknet.

Das so erhaltene Morin ist ein weisses krystallinisches Pulver, das an der Luft nach und nach gelblich wird, es löst sich fast nicht in kaltem, in geringer Menge in siedendem Wasser. 1 Th. Morin erfordert 4000 Th. Wasser von 20° und 1060 Th. von 100° zu seiner Lösung. Die Lösung ist fast farblos und setzt beim Erkalten den grössten

Theil des Morins wieder ab. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Diese Lösungen sind im concentrirten Zustande dunkelgelb gefärbt. Die alkoholische Lösung trübt sich beim Mischen mit Wasser, und das Morin scheidet sich in voluminösen weissen Flocken ab. Der Geschmack des Morins ist wenig hervorstechend; er ist schwach bitterlich, aber nicht zusammenziehend. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Thierische Membran mit einer wässrigen Morinlösung digerirt, färbt sich gelb, aus der darüberstehenden Flüssigkeit lässt sich aber das Morin durch neue Membran oder durch Leimlösung nicht entfernen.

Eine fast farblose Morinlösung wird an der Luft, nicht aber im Lichte gelb. Diese Färbung rührt her von einer Aufnahme von Ammoniak (einer Bildung von Morin-Ammoniak), nicht aber von einer Oxydation, da die gelbe Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure sogleich wieder farblos wird.

Das bei 120° getrocknete Morin gab bei der Analyse:

	Wagner.		$C_{36}H_{14}O_{18} + 2$ Aq.
Kohlenstoff	55,19	55,14	55,10
Wasserstoff	4,29	4,02	4,08
Sauerstoff	,,	,,	40,82
			100,00.

Diese Zahlen sind den bei der Analyse der Moringerbsäure erhaltenen sehr ähnlich.

Morin erträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ehe es sich verändert. Bei 300° entwickelt es eine Kohlensäure und ein Oel, das aus Oxyphensäure und Phenylsäure besteht.

Morin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich mit gelber Farbe auf und entwickelt den charakteristischen Geruch des Castoreums oder des Jaune indien. Aus dieser Lösung lässt sich das Morin durch Wasser scheinbar unverändert fällen.

Mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine rothbraune Lösung, die im Wasserbade bis zum Entfernen der überschüssigen Salpetersäure verdampft, unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen, beim Erkalten grosse weiss-gelbliche Tafeln einer Nitrosäure absetzt, die auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt und dann rasch abbrennt. Das Kalisalz derselben detonirt heftig. Mit Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt, bildet sie eine farblose Lösung. Die Nitrosäure ist mithin Oxypikrinsäure, da die Nitrophenisäure eine

rothe Lösung (Hämatinsalpetersäure) gegeben haben würde. Will und Böttger weisen übrigens schon die Entstehung der Oxypikrinsäure (Styphninsäure) beim Behandeln des Gelbholzextractes mit Salpetersäure nach.

Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure und Essigsäure lösen das Morin zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die durch Uebersättigen mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali je nach dem Concentrationsgrade gelb bis dunkelbraun gefärbt wird. Diese Eigenschaft der Säuren benutzen an manchen Orten die Färber, indem sie vor dem Auskochen die Gelbholzspäne mit Essig benetzen, um die Farbe heller zu machen.

Alkalien, kohlensaure und ätzende, lösen das Morin mit schön gelber Farbe auf, die eben genannten Säuren machen die Lösung zu einer farblosen.

Eisenchlorid erzeugt mit einer wässrigen Morinlösung eine granatrothe Färbung, die schon von Chevreul beobachtet worden ist. Durch dieses Reagens kann man das Morin auf seine Reinheit prüfen. Die geringste Menge beigemengter Moringerbsäure giebt sich durch eine schwarzgrüne Färbung zu erkennen.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt einen olivengrünen Niederschlag.

Schwefelsaures und essigsaures Kupferoxyd werden durch Morin unter Zusatz von Kali beim Sieden unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

Salpetersaures Silberoxyd wird besonders bei Zusatz einiger Tropfen von Ammoniak sogleich reducirt.

Zinnchlorür giebt einen citronengelben, Alaun unter Zusatz von Ammoniak einen hellgelben Niederschlag.

Das *Kalksalz* (schon oben erwähnt) setzt sich aus der alkoholischen Lösung in schwefelgelben Krystallen ab, welche $C_{36} H_{13} Ca O_{16} + 2$ Aq. zu enthalten scheinen. Bei 100° verliert es 2 Atom Wasser.

Das *Barytsalz*, durch Kochen von Morin mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt erhalten, setzt sich beim Abdampfen des Filtrates als rothbraunes Pulver ab, welches $3 C_{36} H_{12} Ba O_{16}, C_{36} H_{14} O_{16} + 2$ Aq. zu enthalten scheint.

Gerbstoff der Eichenrinde.

§ 2076. Der in der gewöhnlichen Eichenrinde enthaltene Gerbstoff [1]) ist nicht derselbe, den man aus den Galläpfeln gewinnt. Er kann nicht in Gallussäure übergeführt werden und giebt bei der trocknen Destillation keine Spur von Gallussäure. Durch Schwefelsäure wird er in rothbraunen Flocken gefällt. Gegen Eisensalze verhält er sich wie die gewöhnliche Gerbsäure.

Nach Rochleder [2]) enthält der schwarze Thee (die Blätter von *Thea Bohea*) denselben Gerbstoff wie die Eichenrinde.

Die Zusammensetzung dieser Gerbsäure ist nicht bekannt.

§ 2077. Quercitrin [3]), Rutin, Rutinsäure. Das Quercitron des Handels (die Rinde von *Quercus tinctoria*) enthält einen eigenthümlichen Stoff, das Quercitrin, welchem es seine färbenden Eigenschaften verdankt.

Hlasiwetz [4]) wies in der jüngsten Zeit (1855) nach, dass das Quercitrin identisch sei mit dem unter dem Namen Rutin bekannten Körper, welcher von Weiss [5]) in den Blättern der Raute (*Ruta graveolens*) entdeckt, von Bornträger untersucht und neuerdings von W. Stein in chinesischen Gelbbeeren und von Rochleder und Hlasiwetz [6]) in den Blütenknospen von *Capparis spinosa* (den bekannten Kapern) aufgefunden worden war.

Man stellt das Quercitrin dar, indem man das Quercitron mit Alkohol von 0,84 in einem Scheidetrichter erschöpft, den Gerbstoff durch Kalk oder Leim ausfällt und das Filtrat abdampft. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

---

1) Stenhouse, Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 46.

2) Rochleder, Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 202.

3) Chevreul, Chim. appliq. à la teint.; Bolley, Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 101; Rigaud, ibid. LXXXVIII. p. 136; Journ. für prakt. Chem. LXIII. p. 94; Pharm. Centralbl. 1854 p. 729; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 615.

4) H. Hlasiwetz, Ann. der Chem. und Pharm. XCVI. p. 121.

5) Weiss, Pharm. Centralbl. 1842 p. 903; Kümmel, Arch. d. Pharm. XXXI. p. 466; Bornträger, Ann. der Chem. und Pharm. LIII. p. 385; Stein, Programm, März 1853; Pharm. Centralbl. 1853 p. 193; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 399; Liebig und Kopp's Jahresber. 1853 p. 535.

6) Rochleder und Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. VII. p. 817; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 197; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 96; Pharm. Centralbl. 1852 p. 369; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 561.

Aus der Raute gewinnt man es, indem man das getrocknete und zerschnittene Kraut dieser Pflanze eine halbe Stunde lang mit Essig auskocht, die Abkochung siedend filtrirt und einige Wochen lang hinstellt. Das Rutin scheidet sich dann in mikroskopischen Krystallen aus. Man reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, löst es in der Siedehitze in einem Gemisch von 4 Th. Wasser und 1 Th. Essigsäure, filtrirt die siedende Flüssigkeit und lässt sie absetzen; nach einigen Tagen scheidet sich die Säure krystallinisch aus. Die Mutterlauge giebt beim Abdampfen noch mehr. Man wäscht den Absatz mit kaltem Wasser, löst ihn in der sechsfachen Gewichtsmenge siedendem Alkohol, setzt etwas Kohle hinzu, filtrirt, mischt zu der Flüssigkeit $^1/_8$ Wasser, trennt den Alkohol durch Destillation und lässt den Rückstand an einem kühlen Orte einige Tage lang stehen. Die Krystallisation braucht immer viel Zeit und geht um so besser vor sich, je kälter die Flüssigkeit ist.

Das Quercitrin erscheint als ein chromgelbes, krystallinisches Pulver; es ist geruchlos und von bitterlichem Geschmacke. Seine Lösung reagirt sauer. Unter dem Mikroskope erscheint es aus kleinen rechtwinkligen oder rhombischen Tafeln bestehend.

Die Quercitrin enthält:

	Bolley.		*Theorie.*
Kohlenstoff	52,95 —	52,03	51,9
Wasserstoff	4,87 —	5,19	4,8
Sauerstoff	„	„	42,3
			100,0.

Bolley zieht aus diesen Resultaten die Formel $C_{22} H_{18} O_{20}$.

Stein fand bei der Analyse von Rutin aus chinesischen Gelbbeeren:

	Stein.		*Theorie.*
Kohlenstoff	50,94	50,92	50,66
Wasserstoff	5,59	5,52	5,51
Sauerstoff	43,46	43,54	43,81.

Bornträger bei Rutin aus Raute und Rochleder und Hlasiwetz bei Rutin aus Kapern:

	Bornträger.		*Rochleder u. Hlasiwetz.*
Kohlenstoff	50,34	50,27	50,15
Wasserstoff	5,55	5,54	5,70
Sauerstoff	44,11	44,19	44,17.

Nach Hlasiwetz (1855) ist das Rutin wasserhaltig und nach der Formel $C_{36} H_{19} O_{21}$; + 3 HO zusammengesetzt:

	Theorie.	*Mittel aller Analysen.*
Kohlenstoff	50,23	50,54
Wasserstoff	5,34	5,57
Sauerstoff	44,43	43,89
	100,00	100,00.

W. Stein fand für das aus Essigsäure krystallisirte Rutin und Rigaud für das Quercitrin:

	Stein.	*Rigaud.*	$C_{36} H_{19} O_{21}$.
Kohlenstoff	56,69	53,39	53,59
Wasserstoff	4,90	5,05	4,71
Sauerstoff	41,40	41,56	41,70.

Das Quercitrin löst sich in 425 Th. Wasser, in heisser Essigsäure, sehr leicht in verdünntem Natron und Ammoniak, nur wenig in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun.

Essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd und Zinnchlorür fällen aus der Quercitrinlösung gelbe Flocken.

Rochleder und Hlasiwetz fanden in der Bleiverbindung

		$C_{36} H_{19} O_{21}$, 3 Pb O, H O (?)
Kohlenstoff	26,75	28,93
Wasserstoff	3,09	2,67
Sauerstoff	23,54	23,60
Bleioxyd	44,62	44,80
	100,00	100,00.

Bolley fand in dem Bleiniederschlage 36,87—37, 2 Proc. Bleioxyd.

Schwefelsaures Eisenoxyd färbt die Lösung des Quercitrins olivengrün und fällt sie nach und nach.

Schwefelsäure löst das Quercitrin auf; die Lösung ist grünlich gelb. Durch Wasser wird sie getrübt. Nach Rigaud spaltet sich das Quercitrin durch verdünnte Schwefelsäure unter Aufnahme von 2 Aequiv. Wasser in Krümelzucker und in Quercetin.

$$\underbrace{C_{36} H_{19} O_{21}}_{\text{Quercitrin.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Krümelzucker.}} + \underbrace{C_{24} H_{9} O_{11}}_{\text{Quercetin.}}$$

Ein gleiches Resultat erhielt Hlasiwetz mit Rutin aus Kapern[1]).

1) Stein spricht schon a. a. O. (1853) die Vermuthung aus, dass das Rutin Zucker enthalte; vergl. Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 409.

Das Quercetin, $C_{24}H_9O_{11}$ ist ein citronengelbes Pulver mit einem Stich ins Grüne, besteht aus mikroskopischen durchsichtigen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, leicht in Alkohol, in warmer Essigsäure, in Kali und Natron mit gelber Farbe löslich, in Ammoniak ebenfalls, aber die Lösung wird dunkel. Mit Eisenchlorid wird seine Lösung grün.

Es gab bei der Analyse:

	Rigaud.	$C_{24}H_9O_{11}$.
Kohlenstoff	59,23	59,75
Wasserstoff	4,13	3,73
Sauerstoff	36,64	36,52.

Beim Erhitzen giebt das Quercitrin ein gelbes Sublimat, so wie einen Kohlerückstand. Mit einem Gemenge von Manganoxyd und Schwefelsäure giebt es Ameisensäure.

Gerbstoff der Chinarinde.

§ 2078. Die Chinarinden enthalten eine eigenthümliche Gerbsäure [1]), welche darin zum Theil an darin enthaltene organische Basen gebunden ist. Dieser Säure verdankt eine Abkochung von Chinarinde die Eigenschaft, Leim- und Brechweinsteinlösungen zu fällen, so wie Eisenoxydsalze grün zu färben.

Diese Gerbsäure kann auf folgende Weise dargestellt werden: Man digerirt zerstossene Chinarinde mit Wasser, welches 1—2 Proc. freier Säure enthält, bei 60°. Die Säure vereinigt sich mit dem Chinin und Cinchonin, die Gerbsäure wird frei und löst sich mit diesen Salzen in der Flüssigkeit auf, die man abfiltrirt. Mit kohlensaurem Kali vermischt, giebt sie einen weissen Niederschlag, welcher aus basisch gerbsaurem Chinin- und Cinchonin besteht. Man filtrirt ab und wäscht aus. Der Niederschlag wird allmälig roth und zuletzt rothbraun. Diese Farbenveränderung ist eine Folge von Sauerstoffabsorption aus der Luft. Man behandelt sodann den Nieder-

1) H. Hlasiwetz (1851), Wien. Akad. Ber. VI. p. 265; Ann. der Chem. und Pharm. LXXIX. p. 129; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 411; Pharmac. Centralb. 1851 p. 849; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 419; R. Schwarz, Wien. Akad. Ber. VII. p. 247; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 330; Pharm. Centralbl. 1852 p. 193; Journ. für prakt. Chem. LVI. p. 76; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 411.

schlag mit verdünnter Essigsäure, worin es sich auflöst, mit Hinterlassung einer rothen, flockigen Masse, die von einer Oxydation herrührt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird die Gerbsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Noch vollständiger erhält man die Chinagerbsäure, wenn man die saure Chinarindeninfusion mit überschüssigem Magnesiahydrat kocht, wodurch die Gerbsäure und die Basen niederfallen. Man löst darauf den ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure auf, filtrirt die unlösliche rothe Substanz ab, schlägt mit basisch essigsaurem Bleioxyd nieder und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Die so erhaltene Lösung wird filtrirt und im Vacuum über kohlensaurem Kali abgedampft. Die Auflösung ist gelblich und giebt nach dem Eintrocknen eine dunkelgelbe, durchsichtige, harte Masse, die sich in der Luft nicht verändert und Chinagerbsäure ist, verunreinigt durch etwas Absatz, der bei nochmaliger Auflösung in einer geringen Menge Wasser fast ganz unaufgelöst bleibt.

Die Chinagerbsäure hat, in so reinem Zustande, als sie nach den vorstehenden Methoden erhalten werden konnte, eine hellgelbe Farbe, löst sich leicht, ohne Rückstand und mit blassgelber Farbe in Wasser auf, schmeckt rein zusammenziehend, ohne die geringste Spur von Bitterkeit, und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Die Lösung in Aether ist fast farblos. (Die Chinagerbsäure lässt sich aus der Chinarinde mittelst Aether nicht ausziehen, weil diese Säure darin an organische Basen gebunden ist.)

Sie gab bei der Analyse:

	R. Schwarz [1].	*Hlasiwetz* [2].	
Kohlenstoff	44,75	51,62	52,02
Wasserstoff	5,49	5,89	5,82
Sauerstoff	,,	,,	,,

Bei der trocknen Destillation der Chinagerbsäure bildet sich Oxyphensäure.

---

1) Schwarz, giebt der Chinagerbsäure die Formel $C_{14} H_9 O_9$, was nicht mit der citirten Analyse übereinstimmt.

2) Die von Hlasiwetz analysirte Substanz war aus der Rinde von *China nova* erhalten; Hlasiwetz deducirt aus seinen Analysen die Formel $C_{20} H_{10} O_{17}$.

Die wässrige Lösung der Chinagerbsäure absorbirt begierig Sauerstoff und färbt sich dadurch rothbraun. Die so erhaltene Substanz ist das sogenannte Chinaroth (§ 2079). Diese Oxydation wird besonders durch fixe Alkalien begünstigt.

Kocht man nach Schwarz eine concentrirte Lösung von Chinagerbsäure mit etwas Salzsäure, so bilden sich rothe Flocken, die sich in alkalischen Flüssigkeiten mit grüner Farbe auflösen.

Die Chinagerbsäure ist in sauren Flüssigkeiten leichter löslich als die gewöhnliche Gerbsäure, so dass man vermittelst Schwefelsäure oder Salzsäure aus einem gewöhnlichen Decoct oder einer Infusion von Chinarinde die Gerbsäure nicht niederschlagen kann.

Sie bildet mit Basen Salze, welche sich an der Luft noch leichter zersetzen, als die gerbsauren Salze.

Die Chinagerbsäure verhält sich gegen Leim, Stärke und Albumin wie die gewöhnliche. Sie fällt Brechweinsteinlösung graugelb und färbt Eisenoxydsalze grün.

§ 2079. Chinaroth [1]). Diese Substanz ist ein Product der Einwirkung des Sauerstoffs auf Chinagerbsäure. Sie findet sich in den Chinarinden in beträchtlicher Menge.

Nach Schwarz erhält man das Chinaroth auf folgende Weise: Es wird gepulverte Chinarinde, die von den in Wasser löslichen Substanzen durch Auskochen befreit ist, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit lässt mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, Chinaroth und Chinovasäure (§ 1992) in braunrothen Flocken fallen. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und erhitzt ihn mit dünner Kalkmilch bis zum Sieden; das Chinaroth geht hierbei eine in Wasser unlösliche Verbindung mit dem Kalk ein, während der chinovasaure Kalk in Wasser sich löst. Die ausgewaschene Verbindung wird ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt und auf einem Filter ausgewaschen. Das zurückbleibende Chinaroth wird in verdünntem Ammoniak gelöst, aus der Lösung mit Salzsäure niedergeschlagen, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdampft.

---

1) Berzelius, Lehrb. d. Chemie; Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XV. p. 315; Hlasiwetz, a. a. O; R. Schwarz, a. a. O; Guirand-Boissenot, Journ. de Pharm. (3) XXV. p. 199.

Das so erhaltene Chinaroth erscheint nach dem Trocknen als eine chocoladenbraune (nach Hlasiwetz schwarze, glänzende, harzähnliche), in Wasser fast unlösliche Masse, die sich in Alkohol, Aether und Alkalien leicht und in grosser Menge löst. Es wird durch verdünnte Säuren nicht verändert und giebt mit Eisenoxydsalzen keine charakteristische Färbung:

Es gab bei der Analyse [1]):

	Schwarz.	*Hlasiwetz.*	
Kohlenstoff	53,63	61,10	61,32
Wasserstoff	5,36	5,05	5,26
Sauerstoff	,,	,,	,,

Schwarz nimmt die Formel $C_{12} H_7 O_7$, Hlasiwetz $C_{12} H_6 O_5$ an.

Bei der trocknen Destillation giebt das Chinaroth Pyrogallussäure (? Guiraud-Boissenot), ein brenzliches Oel und eine flüchtige carminrothe Substanz, welche löslich ist in Alkohol, Aether und Alkalien, unlöslich in Wasser und einen aromatischen Geruch besitzt.

Die weingeistige Lösung des Chinaroths wird durch essigsaures Bleioxyd vollständig gefällt.

Anhang zu den Gerbsäuren [2]).

§ 2079 *a*. Aspertannsäure [3]). Diese Säure findet sich nach Schwarz in dem Kraute von *Asperula odorata*, neben Catechusäure und Citronensäure. Die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen der vom Bleisulfurat abfiltrirten gelben Lösung im Wasserbade in einem Strome von Kohlensäure erhaltene Säure ist eine schwach bräunlichgelbe Masse von zusammenziehendem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether; aus der Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

---

1) Die von Schwarz analysirte Substanz war aus der Königschinarinde, die von Hlasiwetz analysirte aus der *China nova* dargestellt worden.

2) Vergleiche die Anmerkung, Seite 950.

3) R. Schwarz (1852), Wien. Akad. Ber. VI. p. 446; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 306; Ann. der Chem. und Pharm. LXXX. p. 336; Pharm. Centralbl. 1851 p. 929; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854 p. 417.

	Schwarz.
Kohlenstoff	50,90
Wasserstoff	5,45
Sauerstoff	43,65
	100,00.

R. Schwarz deducirt aus diesen Zahlen und aus den Analysen von Bleisalzen die Formel $C_{14} H_9 O_9$ (?).

Eine Lösung dieser Säure in Wasser giebt mit verdünnter Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd wird unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt.

Alkalien bewirken eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit, die unter Absorption von Sauerstoff dunkler, zuletzt schwarzbraun wird.

Eiweiss, Leim und Brechweinstein werden nicht gefällt.

Bei dem Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird erstere zersetzt, nach der Ansicht von Schwarz unter Bildung einer mit der Pyrogallussäure isomeren Säure.

§ 2079 *b*. Rubitannsäure. Nach Willigk [1]) findet sich diese Säure in den Blättern der *Rubia tinctorum*. Er kennzeichnet diese Säure dadurch, dass er angiebt, sie gebe mit Eisenchlorid eine schön grüne, mit Ammoniak eine rothbraune Färbung.

Die im Vacuum getrocknete Säure gab bei der Analyse (nach Abzug eines unverbrennlichen, aus Kalk und Magnesia bestehenden Rückstandes):

	Willigk.
Kohlenstoff	42,96
Wasserstoff	5,88
Sauerstoff	51,16
	100,00.

Willigk folgert aus diesen Zahlen die Formel $2\,C_{14} H_8 O_9 + 7\,Aq$. (?).

§ 2079 *c*. Callutannsäure. Nach Rochleder [2]) findet sich

1) E. Willigk (1852), Wien. Akad. Ber. VIII. p. 18; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXII. p. 339; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 118; Pharm. Centralbl. 1852 p. 372; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852 p 680.

2) Rochleder (1852), Wien. Akad. Ber. IX. p. 286; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 354; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 189; Pharm. Centralbl. 1852 p. 756; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 682.

diese Säure in der *Calluna vulgaris* (*Erica vulgaris*). Die aus dem Bleisalze abgeschiedene und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Säure gab:

	Rochleder.
Kohlenstoff	51,69
Wasserstoff	4,58
Sauerstoff	43,73
	100,00,

woraus Rochleder die Formel $C_{14} H_7 O_9$ deducirt.

Die Callutannsäure ist eine bernsteingelbe Masse, giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; sie oxydirt sich unter dem Einflusse von Alkalien rasch und reducirt Silberoxyd.

In wässriger Lösung wird die Callutannsäure durch Mineralsäuren, namentlich in der Wärme verändert und zu einem amorphen, gelben bis rothgelben Farbstoff, dem Calluxanthin oxydirt, welches letztere bei der Analyse gab:

	Schwarz.	$C_{14} H_5 O_7$
Kohlenstoff	58,07	57,93
Wasserstoff	3,77	3,45
Sauerstoff	38,16	38,62
	100,00	100,00.

§ 2079 *d*. Rhodotannsäure. Nach Schwarz [1]) kommt diese Säure in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum* vor. Sie verhält sich der Callutannsäure ähnlich. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14} H_6 O_7$ (?). Beim Erwärmen mit Mineralsäuren giebt sie eine rothgelbe Substanz, das Rhodoxanthin $C_{14} H_7 O_8$ (?).

Leditannsäure [2]). Willigk fand in den Blättern von *Ledum palustre* eine eisengrünende Gerbsäure, welche er Leditann-

1) R. Schwarz (1852), Wien. Akad. Ber. IX. p. 298; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 202; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 361; Pharm. Centralbl. 1852 p. 773; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 685.

2) E. Willigk (1852), Wien. Akad. Ber. IX. p. 302; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 205; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 363; Pharm. Centralblatt 1852 p. 686; Rochleder und R. Schwarz, Wien. Akad. Ber. IX. p. 307; Journ. für prakt. Chem. LVIII. p. 210; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 366; Pharm. Centralbl. 1852 p. 812; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 687.

säure nennt und im hypothetisch wasserfreien Zustande als $C_{14} H_6 O_6$ betrachtet.

Das getrocknete und gepulverte Hydrat dieser Säure ist ein röthliches Pulver, geruchlos, in Wasser, so wie in Alkohol leicht löslich.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth gefärbt. Durch Alkalien wird die wässrige Lösung dunkel gefärbt, an der Luft bald braun.

Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, bildet die Leditannsäure einen rothen oder rothgelben Körper, das Ledixanthin, $C_{14} H_6 O_6$, das bei der trocknen Destillation Oxyphensäure liefert.

Veratrinsäure.

Zusammensetzung: $C_{18} H_{10} O_8$.

§ 2080. Merck [1]) entdeckte diese Säure. Man erhält sie durch Ausziehen von Sabadillsamen mit Alkohol, der mit Schwefelsäure versetzt worden ist, und Fällen des Auszuges mit Kalkhydrat. Es entsteht ein aus Veratrin und Gyps bestehender Niederschlag, den man durch Abfiltriren trennt. Der veratrinsaure Kalk bleibt gelöst. Man destillirt den Alkohol ab und setzt zu dem Rückstande Salzsäure oder Schwefelsäure; die Veratrinsäure krystallisirt beim Abkühlen der Gemenge heraus. Man reinigt sie durch Behandeln der weingeistigen Lösung mittelst Thierkohle.

Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit erhält man sie in vierseitigen Nadeln, die bei 100° Wasser verlieren (?) und dabei matt werden; bei höherer Temperatur schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimiren später, ohne sich zu verändern. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem, löslich in Alkohol, besonders in der Wärme, unlöslich in Aether.

Sie gab bei der Analyse [2]):

---

1) Merck (1839), Ann. der Chem. u. Pharm. XXIX. p. 188; Schrötter, ibid. XXIX. p. 190.

2) Die Veratrinsäure ist mit der Everninsäure isomer.

	Schrötter.	$C_{18}H_{10}O_8$.
Kohlenstoff	59,1	59,3
Wasserstoff	5,5	5,5
Sauerstoff	35,4	35,2
	100,0	100,0.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure scheinen sie nicht sehr anzugreifen.

Die veratrinsauren Alkalien sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirbar und nicht zerfliesslich.

Das *Bleisalz* ist unlöslich in Wasser.

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_9AgO_8$ ist ein weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, welcher enthält:

		$C_{18}H_9AgO_8$.
Kohlenstoff	36,8	37,3
Wasserstoff	3,2	3,1
Silberoxyd	39,9	40,1.

§ 2081. Das veratrinsaure Aethyloxyd [1]) oder der Veratrinsäureäther $C_{18}H_9(C_4H_5)O_8$ wird dargestellt, indem man Veratrinsäure in starkem Alkohol auflöst und die mittelconcentrirte Lösung unter Erwärmen mit salzsaurem Gase sättigt. Die Lösung darf nicht zu concentrirt sein, weil sich sonst die Veratrinsäure ausscheiden würde, sobald man das Gas hindurch leitet. Man verjagt durch Erhitzen die überschüssige Salzsäure und den Salzäther und setzt zu dem Rückstande Wasser, der Veratrinsäureäther scheidet sich dann als ein dickes, bald erstarrendes Oel ab.

Es erscheint als eine strahlig-krystallinische Masse, schmilzt unter Wasser schon bei 42° und erstarrt beim Erkalten. Es ist fast geruchlos, von etwas bitterlichem, brennendem und etwas gewürzhaftem Geschmacke. Es löst sich kaum in Wasser; aus der weingeistigen Lösung setzt es sich in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Sein spec. Gew. = 1,141 bei 18°.

Es gab bei der Analyse:

	Will.		*Theorie.*
Kohlenstoff	62,05	61,95	62,86
Wasserstoff	6,58	6,66	6,67
Sauerstoff	,,	,,	30,47
			100,00.

1) Will (1841), Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII. p. 198.

Aetzkali zersetzt den Veratrinsäureäther in der Wärme unter Entwickelung von Weingeistdämpfen.

Wenig bekannte oder zweifelhafte Säuren.

§ 2082. Achilleasäure. Diese Säure findet sich nach Zanon [1]) in der Schafgarbe (*Achillea Millefolium*).

Sie soll auf folgende Weise erhalten werden: Eine starke Abkochung aller Theile der Pflanze wird bis zur Hälfte eingedampft, filtrirt und darauf mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird ausgewaschen, im Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte, durch Verdunstung im Wasserbade vom Schwefelwasserstoff befreite, stark saure, grün gefärbte Flüssigkeit, welche noch Kalk enthält, wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, aufgekocht und vom kohlensauren Kalk abfiltrirt. Durch Behandeln der Flüssigkeit mit Kohle, welche zuvor mit Schwefelwasserstoffwasser digerirt wurde, kann der grüne Farbestoff entfernt werden. Um daraus die freie Säure zu gewinnen, wird sie zunächst an Bleioxyd gebunden und der gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunsten der abfiltrirten sauren Lösung kann sie bis zu einem spec. Gewichte von 1,015 gebracht werden. Beim weiteren Abdampfen färbt sich die Flüssigkeit.

Beim freiwilligen Verdunsten setzt sich die Achilleasäure in farblosen vierseitigen Prismen ab; sie ist ohne Geruch, aber von stark saurem Geschmack. Sie löst sich in 2 Th. Wasser von 12,5°. Sie fällt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht; basisch essigsaures Bleioxyd bewirkt einen reichlichen Niederschlag. Mit den Alkalien giebt sie neutrale, in Alkohol wenig, in wasser sehr leicht lösliche Salze.

Sie ist nicht analysirt worden.

Das *Ammoniaksalz* ist nicht krystallisirbar und in Alkohol unlöslich.

Das *Kalisalz* krystallisirt in feinen, an der Luft unveränderlichen Nadeln.

Das *Natronsalz* ist gleichfalls krystallisirbar.

---

1) Zanon, Ann. der Chemie und Pharm. LVIII. p. 29.

Das *Kalksalz* bildet in Alkohol unlösliche Prismen oder Nadeln.

Das *Magnesiasalz* wird beim Trocknen in eine gummiartige, durchscheinende und gelbliche Masse verwandelt.

§ 2083. Anacardsäure [1]). Diese Säure findet sich zugleich neben Cardol (§ 2085) in dem Pericarpium der Früchte von *Anacardium s. Cassuvium occidentale*, der sogenannten westindischen Elephantenlaus.

Man stellt die beiden Körper auf folgende Weise dar: Man erschöpft das Pericarpium mit Aether, entfernt denselben durch Destillation und wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser, um eine kleine Menge Gerbsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in der 15—20fachen Menge Alkohol aufgelöst und die Lösung mit überschüssigem Bleioxydhydrat digerirt, wodurch die Flüssigkeit ihre saure Reaction verliert, unlösliches anacardsaures Bleioxyd gebildet und zugleich ein braunes harziges Zersetzungsproduct des Cardols ausgefällt wird.

Der Bleiniederschlag wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelammonium zersetzt, das aufgelöste anacardsaure Ammoniak von dem Bleisulfuret abfiltrirt, und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die Anacardsäure scheidet sich in weichen zusammenhängenden, nach einiger Zeit in der Kälte erstarrenden Massen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und in Alkohol aufgelöst werden, wobei etwas Schwefelblei und Schwefel zurückbleiben. Man vermischt die gefärbte, mässig concentrirte Lösung mit Wasser, bis sich eine geringe bleibende Färbung zeigt, erhitzt darauf bis zum Sieden und setzt tropfenweise basisch essigsaures Bleioxyd hinzu, bis sich die färbende Substanz zugleich mit etwas Anacardsäure in Gestalt dunkler ölartiger Tropfen abscheidet. Nach zwölf Stunden kocht man die klar abgegossene Flüssigkeit kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt, decantirt nach 12 Stunden die wasserhelle Lösung der Anacardsäure, mischt sie mit starkem Alkohol und fällt sie in der Siedehitze mit einer weingeistigen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der entstandene weisse pulvrige

---

1) Städeler, Ann. der Chem. und Pharm. LXIII. p. 137; Journ. für prakt. Chem. XLIII. p. 230; Pharm. Centralbl. 1848 p. 65; Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48 p. 575.

Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Man destillirt den Alkohol ab und vermischt den Rückstand mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich die Anacardsäure zuerst ölig ab, sobald aber die letzten Antheile Alkohol freiwillig an der Luft verdunstet sind, erstarrt sie in der Kälte krystallinisch.

Sie bildet eine weisse, krystallinische, geruchlose, schwach aromatisch, später brennend schmeckende Masse. Sie schmilzt bei 26°, erstarrt nur langsam wieder, riecht bei 100° eigenthümlich und zersetzt sich über 200°, wobei ein leicht flüssiges, öliges Product überdestillirt. Auf Papier giebt sie Fettflecken und brennt mit weisser russender Flamme. Sie ist schwerer als Wasser. Durch längeren Einfluss der Luft zerfliesst sie und nimmt einen ranzigen Geruch an. Alkohol und Aether lösen sie auf, die Lösungen röthen stark Lakmus.

Die Anacardsäure gab bei der Analyse:

	Städeler.			$C_{44}H_{32}O_7$.
Kohlenstoff	75,06	75,05	75,07	75,04
Wasserstoff	9,17	9,19	9,19	9,07
Sauerstoff	,,	,,	,,	15,89
				100,00.

Ungeachtet der Uebereinstimmung der Theorie und des Versuches scheint die Formel $C_{44}H_{32}O_7$ doch nicht genau zu sein.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Anacardsäure leicht auf und die Lösung färbt sich roth; Wasser scheidet daraus die Anacardsäure unverändert wieder ab. Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbe, schwammige Masse; beim Kochen entwickeln sich röthliche Dämpfe und man erhält feste und flüssige Producte, welche mit denen identisch zu sein scheinen, welche man aus den fetten Säuren unter gleichen Umständen erhält.

§ 2084. Die Anacardsäure bildet bald amorphe, bald krystallinische Salze.

Das *Ammoniaksalz* wird durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhalten; es bildet sich so eine dickliche Flüssigkeit. Im Vacuum getrocknet, verliert sie Ammoniak und bildet eine seifenartige, nicht krystallinische Masse, die nun unter Zusatz von etwas Ammoniak wieder klare Lösungen mit Wasser giebt. Schon ein geringer

Zusatz von Salmiak bewirkt ein Ausscheiden und Coaguliren der Verbindung.

Das *Kalisalz* erhält man durch Versetzen einer nicht zu starken, vollkommen ätzenden Kalilauge mit Anacardsäure, so lange als sich diese ohne Färbung darin auflöst. Wasser zersetzt das Salz nicht, leitet man aber in die Lösung Kohlensäure, so scheiden sich weisse Flocken eines sauren Salzes aus. Man dampft zur Trockne ein und extrahirt das saure Salz mittelst Aether. Beim Verdunsten desselben erhält man eine weisse, amorphe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, aber schon durch geringe Mengen fremder Salze daraus abscheidbare Masse.

Das *Barytsalz*, durch doppelte Zersetzung vermittelst Chlorbaryum und anacardsauren Ammoniaks erhalten, ist ein weisser Niederschlag, der beim Trocknen sich bräunt. Dieses Salz gab 47,67 Proc. schwefelsauren Baryt.

Das *Kalksalz* bildet sich nicht, wenn man eine weingeistige Lösung von Anacardsäure mit weingeistiger Chlorcalciumlösung versetzt; auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein gallertartiger, bisweilen körniger Niederschlag. Das bei 100° getrocknete Salz gab 33,95 Proc. schwefelsauren Kalk.

Das *Eisenoxydulsalz*, vermittelst anacardsauren Ammoniaks und schwefelsauren Eisenoxyduls erhalten, ist ein weisser Niederschlag, der sich an der Luft nach und nach färbt.

Das *Eisenoxydsalz* scheidet sich als dunkelbrauner harzähnlicher Niederschlag ab, wenn man weingeistige Lösungen von Eisenchlorid und Anacardsäure mit einander mischt und tropfenweise Ammoniak hinzusetzt. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich aber in Aether. Bei 60° getrocknet hinterliess er nach dem Glühen 18,0 Proc. Eisenoxyd.

Das *Nickelsalz* ist ein weisser Niederschlag.

Kobaltsalz schlägt sich mit violetter Farbe nieder.

Das *Bleisalz* wird als ein weisser körniger Niederschlag erhalten, wenn man eine siedende Lösung von Anacardsäure mit weingeistiger Lösung von essigsaurem Bleioxyd fällt. Unter dem Mikroskope erscheint es in strahligen Kügelchen; beim Aufbewahren wird es bald gelb und nimmt einen ranzigen Geruch an.

Es gab bei der Analyse:

	Städeler.		$C_{44}H_{30}Pb_2O_7$.
Kohlenstoff	47,23	47,68	47,43
Wasserstoff	5,43	5,51	5,37
Bleioxyd	40,42	40,03	40,02.

Bei niederer Temperatur erhält man bisweilen ein dem Cholesterin ähnliches krystallisirendes Doppelsalz aus *essigsaurem und anacardsaurem Bleioxyd*, $C_4H_3PbO_4 + C_{44}H_{31}PbO_7$ (?) bestehend.

Dieses Salz gab bei der Analyse:

	Städeler.	*Theorie.*
Kohlenstoff	47,07	46,71
Wasserstoff	5,55	5,50
Bleioxyd	36,55	36,13.

Das *Silbersalz* bildet sich beim Vermischen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Anacardsäure mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd als schwerer, weisser, pulvriger Niederschlag, der sich, besonders bei Gegenwart von freier Säure, in Alkohol löst. Der Niederschlag ist wenig empfindlich gegen das Licht, lässt sich bei 80° trocknen und zersetzt sich erst bei 130°, wo er zu einer stahlblauen Masse zusammenschmilzt.

Das Salz gab bei der Analyse:

	Städeler.	$C_{44}H_{31}AgO_7$.
Kohlenstoff	57,56	57,56
Wasserstoff	6,82	6,74
Silberoxyd	25,37	25,25.

Wendet man bei der Darstellung des vorstehenden Salzes Ammoniak an, so bildet sich ein flockiger Niederschlag. Wurde das Ammoniak im Ueberschusse angewendet, so schwärzt sich der Niederschlag während des Trocknens, selbst im Dunkeln.

§ 2085. Das Cardol ist in der Flüssigkeit enthalten, aus welcher das anacardsaure Bleioxyd abgeschieden worden ist. Es ist noch nicht rein; man entfernt den grössten Theil des Alkohols durch Destillation und setzt zu dem Rückstand Wasser, bis er sich zu trüben beginnt; darauf setzt man neutrales oder basisch essigsaures Bleioxyd hinzu, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Man entfernt sodann das Blei vermittelst Schwefelsäure, destillirt den Alkohol theilweise ab und vermischt mit Wasser, wo sich das Cardol abscheidet.

Das Cardol bildet eine ölartige, gelblich gefärbte, äusserst ver-

änderliche Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst; die Lösungen sind ohne Einwirkung auf Lakmus. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich in der Wärme.

Städeler fand in dem Cardol:

Kohlenstoff	80,00	80,08
Wasserstoff	9,86	9,80
Sauerstoff	10,14	10,12
	100,00	100,00.

Er reducirt aus diesen Zahlen die Formel $C_{42} H_{31} O_4$.

Cardol fällt basisch essigsaures Bleioxyd, nicht aber neutrales.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cardol roth und löst es auf.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Cardol oder von Sauerstoff auf seine Auflösung in Kali entstehen rothe Oxydationsproducte.

Auf die Haut gebracht, bewirkt das Cardol Blasenbildung; Städeler meint, dass die Anacardfrüchte vielleicht als therapeutisches Mittel anstatt der Canthariden Anwendung finden könnten.

§ 2086. Bebirusäure[1]), Bebirinsäure, Bebeerinsäure. Diese Säure findet sich nach Maclagan in der Rinde und im Samen von Bebiru (*Nectandra Rodiei*), eines in Demarara wachsenden Baumes. Sie findet sich darin an die beiden Basen Bebeerin und Sepirin gebunden.

Man erhält diese Säure aus dem wässrigen mit Zusatz von Essigsäure bereiteten Auszuge der Rinde oder dem wässrigen Auszuge des Samens. Nachdem die Basen vermittelst Ammoniak abgeschieden worden sind, wird die Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag einige Mal mit Wasser abgewaschen, sodann in kochendem Wasser gelöst und daraus umkrystallisirt. Das fast farblose Salz wird wiederholt in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung im Vacuum abgedampft; man erhält dann eine braune Masse, aus welcher Aether die reine Säure aufnimmt und einen braunen färbenden Stoff zurücklässt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Bebirusäure als weisse, wachsglänzende, krystallinische Masse zurück.

---

1) Maclagan, Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p. 106.

Die Bebirusäure zerfliesst an der Luft bald zu einem Syrup, sie schmilzt bei 150° und sublimirt bei 200° in Büscheln von weissen Nadeln.

Mit Kali und Natron bildet die Bebirusäure zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salze; mit alkalischen Erden dagegen bildet sie schwer lösliche Salze. Auch das Bleisalz ist nur wenig löslich in Alkohol.

§ 2087. Boletsäure [1]), Schwammsäure. Diese von Braconnot in verschiedenen Schwämmen wie *Boletus pseudoignarius, B. juglandis*, in den Morcheln, den Trüffeln, den essbaren Birkenschwämmchen entdeckte Säure, ist nach neueren Untersuchungen von Bolley und Dessaignes identisch mit der Fumarsäure (Bd. I. p. 918).

§ 2088. Carmufelsäure [2]), Carmufellinsäure. Muspratt und Danson bezeichnen mit diesem Namen ein Product, das sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den wässrigen Auszug der Gewürznelken, zugleich neben zu Thränen reizenden Dämpfen, Untersalpetersäure, Kohlensäure und Oxalsäure bildet. Das Gemenge wird filtrirt und abgedampft, die Carmufelsäure scheidet sich in gelben glimmerartigen Blättchen aus; man löst sie in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, und zersetzt den Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff; die Flüssigkeit wird mit Thierkohle behandelt und zum Krystallisiren hingestellt.

Nach Muspratt und Danson hätte die in den Salzen enthaltene Säure dieselbe Zusammensetzung $C_{24} H_{20} O_{32}$ wie die freie Säure.

Eine mässig concentrirte Lösung der Säure fällt die Salze der alkalischen Erden und erzeugt damit eine so dichte gallertartige Masse, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausfliesst.

§ 2089. Gehirnsäuren [3]). Die Gehirnmasse der Säuge-

---

1) Braconnot, Ann. de Chim. LXXX. p. 272; Bolley, Ann. der Chem und Pharm. LXXXVI. p. 44; Dessaignes, Compt. rend. XXXVII. p. 782.

2) Muspratt und J. Danson (1851), Phil. Magaz. (4) II. p. 293; Journ für prakt. Chem. LV. p. 25; Pharm. Centralbl. 1852. p. 316; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1851 p. 431.

3) Couërbe, Ann. de Chim. et de Phys. LVI. p. 160; Frémy, ibid. (3) II. p. 463; Bibra, das Gehirn des Menschen, Mannheim 1854; Ann. der Chem.

thiere besteht aus einer eiweissähnlichen Substanz, welche viel Wasser und eine eigenthümliche Fettsubstanz, das Gehirnfett, enthält. Nach Frémy besteht dieses Fett aus Cholesterin (§ 1982), Spuren von Olein, Margarin und fetten Säuren, so wie zwei eigenthümlichen Säuren, der Cerebrin und der Oleophosphorsäure. Diese Substanzen finden sich in dem Gehirne nicht immer in isolirter Form; die Cerebrinsäure ist oft mit Natron oder mit phosphorsaurem Kalk verbunden; die Oleophosphorsäure ist gewöhnlich darin als Natronsalz enthalten.

Nach Gobley[1]) findet sich die Cerebrinsäure nicht allein in dem Gehirne, in dem Rückenmark und den Nerven, sondern auch in dem Eigelb, dem Roggen und der Milch der Fische, im venösen Blute etc.

Zur Gewinnung der Säuren aus dem Gehirn zerschneidet man dasselbe in kleine Stücke, behandelt es wiederholt mit siedendem Alkohol und lässt es sodann einige Tage lang mit Alkohol stehen. Diese Operation bezweckt, dem Gehirne den grössten Theil des Wassers zu entziehen und es zur Behandlung mit Aether vorzubereiten. Ist die erste Arbeit gelungen, so ist der albuminöse Theil des Gehirns coagulirt; er hat seine Elasticität verloren und lässt sich leicht zusammendrücken; man presst ihn aus, zerreibt ihn schnell in einem Mörser und behandelt ihn mit siedendem Aether, am zweckmässigsten in dem von v. Bibra vorgeschlagenen Apparate[2]). Nach der Behandlung des Gehirnes mit Alkohol darf man dasselbe nicht der Luft ausgesetzt lassen, da sonst der Alkohol schwächer und die Masse wässrig werden und sich nicht mehr mit Alkohol ausziehen lassen würde. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers einen Rückstand, welcher Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure enthält.

Aus dem Alkohol setzt sich beim Erkalten eine weisse Substanz ab; die Flüssigkeit enthält in der Lösung nur Fettsubstanzen und

---

und Pharm. LXXXV. p. 201; Pharm. Centralbl. 1853 p. 165; Schlossberger, Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVI. p. 119; Pharm. Centralbl. 1853 p. 392.

1) Gobley, Journ. de Pharm. (3) XII. p. 12; XVII. p. 408; XIX. p. 406; XXI. p. 252.

2) Dieser Apparat ist abgebildet und beschrieben in v. Gorup, Anleit. zur zoochem. Analyse, 2. Aufl. 1854 p. 13.

zeigt gewöhnlich eine von Phosphorsäure herrührende freie Reaction.

α) Um die Cerebrinsäure auszuziehen, wird der Rückstand, von welchem der Aether abgedunstet worden ist, wieder mit einer grossen Menge von Aether aufgenommen; es schlägt sich dadurch eine weisse Substanz nieder, die durch Decantiren isolirt wird und an der Luft sich schnell in eine wachsähnliche Fettsubstanz verwandelt. Dieser Niederschlag enthält Cerebrinsäure, oft verbunden mit phosphorsaurem Kalk und Natron und Albumin, das durch vorstehende Körper mit fortgerissen worden ist. Man behandelt den Niederschlag mit absolutem siedendem Alkohol, der mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist. Es bleiben dann schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Natron mit Albumin gemengt zurück; aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich die Cerebrinsäure und die Oleophosphorsäure beim Erkalten ab. Man wäscht das Säuregemisch mit kaltem Aether, welcher die Oleophosphorsäure aufnimmt, ohne die Cerebrinsäure aufzulösen. Endlich löst man letztere in siedendem Aether und krystallisirt sie wiederholt aus.

Die so gereinigte Cerebrinsäure erscheint in kleinen weissen Krystallkörnern. Sie ist vollständig löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Aether, löslicher in siedendem Aether. Sie schwillt mit siedendem Wasser zu einer kleisterähnlichen Masse an, scheint aber darin unlöslich zu sein. Sie schmilzt bei einem Punkt, welcher der Temperatur, bei welcher sie sich zersetzt, sehr nahe liegt.

Sie gab bei der Analyse:

	Frémy.
Kohlenstoff	66,7
Wasserstoff	10,6
Stickstoff	2,3
Phosphor	0,9
Sauerstoff	19,5
	100,0.

Die Cerebrinsäure ist eine schwache Säure, die sich jedoch mit allen Basen verbindet.

Das *Ammoniak-, Kali- und Natronsalz* wird beim Zusammenbringen einer weingeistigen Lösung von Cerebrinsäure mit den entsprechenden Basen in Form in Alkohol fast unlöslicher Niederschläge erhalten.

Baryt, *Strontian* und *Kalk* verbinden sich direct mit der Cerebrinsäure und rauben ihr die Eigenschaft, mit Wasser eine Emulsion zu bilden. Um das Barytsalz darzustellen, lässt man zuerst Cerebrinsäure mit Wasser kochen, um es in das Hydrat zu verwandeln, giesst sodann in die Flüssigkeit überschüssiges Barytwasser und erhält das Ganze einige Zeit lang im Sieden. Es bildet sich so ein weisser flockiger Niederschlag, welcher 7,8 Proc. Baryt enthält.

β) Es ist oben angeführt worden, dass beim Behandeln des ätherischen Gehirnextractes mit Aether Cerebrinsäure ungelöst zurückbleibt, während eine Substanz gelöst bleibt, welche Oleophosphorsäure, oft mit Natron verbunden, enthält. Zur Darstellung der Olephosphorsäure wird das Natronsalz durch eine Säure zersetzt und die Masse mit siedendem Alkohol behandelt, der die Olephosphorsäure auflöst und sie beim Erkalten abscheidet. Diese Säure ist stets mit Olein gemengt, das man durch absoluten Alkohol entfernt, oder mit Cholesterin, welches man vermittelst Alkohol und Aether entfernt, welche Flüssigkeit das Cholesterin leichter auflöst als die Olephosphorsäure. Es ist indessen nicht wohl möglich, letztere Säure vollkommen rein zu erhalten.

Die Oleophosphorsäure ist eine gelbliche klebrige Masse, welche erhitzt mit Flamme verbrennt unter Hinterlassung einer durch Phosphorsäure sauer reagirenden Kohle. Sie ist in Wasser unlöslich und quillt darin nur etwas auf, sie ist unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in siedendem Alkohol und Aether. Sie bildet mit den Alkalien lösliche Seifen, mit den übrigen Basen unlösliche Verbindungen.

Die Analyse der Oleophosphorsäure gab sehr verschiedene Resultate.

Frémy fand darin 1,9 bis 2 Proc. Phosphor.

Ueberschüssige Alkalien verwandeln die Oleophosphorsäure in Phosphorsäure, Oelsäure und Glycerin.

Kocht man Oleophosphorsäure längere Zeit mit Wasser oder Alkohol, so verliert sie nach und nach ihre Klebrigkeit und verwandelt sie in Olein (Frémy; nach Gobley in ein Gemenge von Olein und Palmitin, mit grossen Mengen von Oelsäure und Palmitinsäure) und in eine saure, phosphorsäurehaltige Flüssigkeit (Frémy, nach Gobley Glycerinphosphorsäure). Diese Zersetzung tritt be-

sonders bei Gegenwart einer kleinen Menge einer freien Säure schnell ein.

Rauchende Salpetersäure greift die Oleophosphorsäure leicht an und bildet aufgelöst bleibende Phosphorsäure und eine fette Säure, welche auf der Flüssigkeit schwimmt.

§ 2090. Cetrarsäure [1]), Cetrarin, Flechtenbitter, $C_{36}H_{16}O_{16}$ (?). Diese Säure findet sich in der isländischen Flechte, welcher sie den eigenthümlich bitteren Geschmack ertheilt.

Am zweckmässigsten erhält man die Cetrarsäure nach Knop und Schnedermann durch Ausziehen der Flechte mit einem Gemisch von Alkohol und kohlensaurem Kali. Man übergiesst zu diesem Zwecke die zerschnittene Flechte in einer Destillirblase mit so viel starkem Weingeist, dass sie davon bedeckt wird, fügt auf jedes Pfund etwa 15 Gramme kohlensaures Kali hinzu und lässt das Gemisch eine Viertelstunde lang kochen. Die Flüssigkeit wird dann noch heiss durch Abseihen und Auspressen von dem Rückstande getrennt, hierauf bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und dann mit dem 4—5fachen Volumen Wasser gemischt, wodurch ein starker Niederschlag sich ausscheidet, der mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Die nach dem Trocknen grünlich erscheinende Masse besteht aus Cetrarsäure, Lichesterinsäure (Lichenstearinsäure, § 2068) und einer noch nicht untersuchten Substanz.

Man zieht diese Masse mit der 8—10fachen Menge schwachen siedenden Alkohols aus und filtrirt die bräunlichgelbe Flüssigkeit noch heiss. Aus der Lösung setzt sich beim Erkalten die Lichesterinsäure zum grössten Theile ab. Sie erscheint unter dem Mikroskope in geschoben vierseitigen Tafeln, während die Cetrarsäure in langen Nadeln krystallisirt und die andere Substanz in amorphen Körnern erstarrt. Man wiederholt das Behandeln mit schwachem siedendem Alkohol, bis alle Lichesterinsäure ausgezogen worden ist.

Um dieses Product vollständig von der Cetrarsäure und dem andern Körper zu befreien, kocht man es mit rectificirtem Steinöl, welche letztere Substanzen nicht auflöst. Man filtrirt die siedende Flüssigkeit, aus welcher sich die Lichesterinsäure absetzt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

---

1) Berzelius, Schweigg. Journal VII. p. 317; Herberger, Ann. der Chem. und Pharm. XXI. p. 137; Knop und Schnedermann, ibid. LV. p. 144.

Der in schwachem Alkohol unlösliche Rückstand enthält den grössten Theil der Cetrarsäure. Man entfärbt sie zuerst mittelst Aether, zu welchem man ein ätherisches Oel gesetzt hat, sodann behandelt man sie mit siedendem starkem Alkohol, welcher die Cetrarsäure auszieht und sie beim Erkalten in krystallisirter Gestalt absetzt. Durch neues Behandeln mit Thierkohle und Aetzkali erhält man die Cetrarsäure vollkommen rein. Die beigemengte fremde Substanz ist in Kali nicht löslich.

Die Cetrarsäure bildet nach dem Trocknen ein lockeres Haufwerk von glänzenden, haarfeinen Krystallen, die unter dem Mikroskope als feine Nadeln erscheinen. Sie besitzt einen intensiv und rein bittern Geschmack, ist nicht flüchtig und lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser ist sie fast unlöslich, ertheilt demselben jedoch beim Kochen einen schwach bitteren Geschmack. In siedendem Alkohol löst sie sich leicht und zwar um so leichter, je stärker derselbe ist. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Säure unverändert wieder aus. Aether löst sie in geringerer Menge, fette und ätherische Oele nicht. Sie enthält kein Krystallwasser.

Sie gab bei der Analyse [1]):

	Knop u. Schnedermann.			$C_{36}H_{16}O_{16}$.
Kohlenstoff	60,25	60,06	60,06	60,0
Wasserstoff	4,63	4,64	4,71	4,4
Sauerstoff	,,	,,	,,	35,6
				100,0.

Kocht man Cetrarsäure in Wasser, so verändert sie sich und wird braun. Ihre weingeistige Lösung wird auch beim Sieden braun und verliert nach und nach ihren bitteren Geschmack. Diese Umwandelung der Cetrarsäure geschieht noch schneller, wenn sie mit einem Alkali verbunden ist.

Schwefelsäure färbt die Cetrarsäure gelb, sodann roth; die Masse bäckt zusammen und löst sich auch; Wasser fällt aus dieser Flüssigkeit eine Humussubstanz.

Salzsäure löst die Cetrarsäure in kleiner Menge auf; der ungelöste Theil wird dunkelblau. Dieses blaue Product ist bitter und

1) C = 75,12. Knop und Schnedermann nehmen die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$ an.

etwas löslich in Wasser, Alkohol und Aether; beim Sieden wird es schnell braun. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Rothfärbung; Wasser fällt den blauen Körper daraus unverändert. Löst man denselben in einem Gemisch von Zinnchlorür und Zinnchlorid, so kann man durch ein Alkali einen blauen Lack fällen (Herberger).

Salpetersäure oxydirt die Cetrarsäure zu Oxalsäure und einem gelben Harze.

Chlor, Brom und Jod scheinen die Cetrarsäure nicht zu verändern.

§ 2091. Die Cetrarsäure treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus und bildet gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, die einen ausserordentlich bittern Geschmack besitzen. Sie haben grosse Neigung, saure Salze zu bilden.

Die neutralen Salze können bei Zutritt der Luft oder im Vacuum nicht abgedampft werden, ohne dass die Cetrarsäure unter Braunwerden sich verändere und ihren bittern Geschmack verliere. Die sauren Salze werden als Gallerte gefällt, wenn man die neutralen Salze mit der Hälfte der zu ihrer Sättigung nothwendigen Menge Salzsäure mischt; sie können nur schwierig ausgewaschen werden, sie lassen sich aber an der Luft trocknen, ohne braun zu werden.

Eine weingeistige Lösung von saurem cetrarsaurem Kali giebt mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, während sich auch zugleich die Flüssigkeit blutroth färbt.

Das *Ammoniaksalz* wird in reiner Gestalt erhalten, wenn man Cetrarsäure mit Ammoniakgas behandelt; man erhält so ein gelbes Pulver, das 10,2 Proc. Ammoniak enthält.

Das *Bleisalz* ist ein gelber flockiger Niederschlag, den man mit essigsaurem Bleioxyd und cetrarsaurem Ammoniak erhält.

Es gab bei der Analyse:

	Knop u. Schnedermann.	$C_{36}H_{14}Pb_2O_{16}$.
Kohlenstoff	36,31	38,1
Wasserstoff	2,78	2,4
Bleioxyd	39,68	39,6.

Das *Silbersalz* ist ein gelbes Pulver, das schnell braun wird.

§ 2092. Sabadillsäure [1]). Sie findet sich nach Pelletier und Caventou in den Samen von *Veratrum sabadilla* und wahrscheinlich auch in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) und der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*).

Der Sabadillsame giebt, in der Wärme mit Aether behandelt, an diesen ein fettes Oel ab, welches nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibt. Wird dieses mit Aetzkali verseift, die Seife mit Weinsäure versetzt und die wässrige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterworfen, so erhält man in der Vorlage eine Auflösung der Sabadillsäure in Wasser, welche mit Barytwasser gesättigt und zur Trockne verdampft, sabadillsauren Baryt hinterlässt. Wird dieses Salz mit syrupdicker Phosphorsäure destillirt, so erhält man als Sublimat die Sabadillsäure.

Die Sabadillsäure sublimirt in weissen, perlmutterglänzenden, bei 20° schmelzenden Nadeln, welche den Geruch der Buttersäure besitzen und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Sie bildet mit den Basen eigenthümlich riechende Salze. Ihr Ammoniaksalz fällt Eisenoxydsalze weiss.

Cocognin säure. Eine krystallisirbare Säure, die sich nach Göbel [2]) in den Samen von *Daphne Gnidium* findet. Man erhält sie, indem man das weingeistige Extract der Samen mit Wasser behandelt und das Filtrat verdunstet. Sie krystallisirt in farblosen, vierseitigen, eigenthümlich säuerlich schmeckenden Prismen.

Columbosäure. Bödecker [3]) bezeichnet mit diesem Namen eine Säure, die sich in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*) findet.

Man erhält diese Säure, indem man das mit Kalk behandelte weingeistige Extract mit Salzsäure behandelt. Sie scheidet sich in weissen, nicht krystallinischen, sehr sauren, in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen, in kaltem Aether wenig löslichen Flocken aus. Beim Abdampfen der weingeistigen Lösung erhält man sie in Gestalt eines gelben Firniss.

---

1) Pelletier u. Caventou, Journ. de Pharm VI. p. 353; Ann. de Chim. et de Phys. XIV. p. 69.

2) Göbel, Repert. d. Pharm. VIII. p. 203.

3) Bödecker, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 47.

Die alkoholische Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd nicht gefällt; mit neutralem essigsaurem Bleioxyd giebt sie aber einen reichlichen weissen Niederschlag.

Bei 115° getrocknet, gab sie bei der Analyse:

	Bödecker.	$C_{42}H_{22}O_{13}$ (?).
Kohlenstoff	66,64	66,5
Wasserstoff	6,29	6,1
Sauerstoff	,,	27,4
		100,0.

Der bei 130° getrocknete Bleiniederschlag enthält 30,53 Proc. Bleioxyd.

Crotonsäure [1]). Pelletier und Caventou stellen diese Säure aus dem aus den Körnern von *Croton tiglium* ausgepressten Oele dar. Man extrahirt das Oel mittelst Aether und Alkohol und verseift es durch Kochen mit Kalilauge; die Seife zersetzt man durch Weinsäure, filtrirt die saure Flüssigkeit und destillirt sie. Man sättigt das Destillat mit Baryt, verdampft die Lösung des Barytsalzes bis zur Trockne und zersetzt den Rückstand mit syrupdicker Phosphorsäure in einem Destillirapparate, dessen Vorlage bis auf einige Grade unter 0° abgekühlt ist.

Die Crotonsäure ist ölartig. Sie erstarrt bei 5°, besitzt einen durchdringenden, Nase und Augen heftig reizenden Geruch; sie röthet Lakmus, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äussert giftige Wirkungen.

Die *crotonsauren Salze* sind geruchlos.

Das *Kalisalz* krystallisirt in rhombischen, an der Luft unveränderlichen Prismen, die sich in Alkohol von 0,85 spec. Gewicht nur schwer lösen.

Das *Barytsalz* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheidet sich beim Concentriren in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Das *Magnesiasalz* ist körnig und in Wasser leicht löslich.

Das crotonsaure Ammoniak fällt schwefelsaures Eisenoxydul schmutziggelb; Blei- und Silbersalze weiss; Kupfersalze bläulich-

1) Pelletier und Caventou, Journ. de Pharm. IV. p. 289; Caventou, ibid. XI. p. 110; Buchner, Repert. XIX. p. 185.

weiss. Es fällt weder schwefelsaures Eisenoxyd, noch Quecksilberchlorid.

Damalursäure und Damolsäure. Städeler[1]) bezeichnet mit diesem Namen zwei eigenthümliche flüchtige Säuren, die in dem Kuhharn sich finden.

Die Damalursäure hat die Formel $C_{14} H_{12} O_4$, die Damolsäure $C_{20} H_{18} O_4$.

Erstere ist ölartig, schwerer als Wasser und von Valeriangeruche.

§ 2092 *a*. Digitalsäure. Diese Säure findet sich nach Morin [2]) in der *Digitalis purpurea*.

Zu ihrer Darstellung dampft man einen Auszug von Digitalis bis zur Extractconsistenz ab und mischt sodann Alkohol von 92 bis 94 Proc. hinzu, bis sich nichts mehr abscheidet. Man lässt das Gemisch sich klären, decantirt den Alkohol und destillirt im Wasserbade, bis der Rückstand Syrupsconsistenz angenommen hat. Man lässt sodann diesen Rückstand wiederholt mit Aether sieden, um ihn vollständig zu erschöpfen. Der Aether löst die Digitalsäure und das Digitalin auf. Schüttelt man darauf die ätherische Lösung mit Baryt, bis sie alkalisch zu reagiren beginnt, so wird die Digitalsäure vollständig als Barytsalz gefällt, während das Digitalin in Lösung bleibt. Das Salz wird mit Aether und starkem Alkohol gewaschen, um das Digitalin zu entfernen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, in der Weise jedoch, dass nicht aller Baryt in Schwefelsäuren verwandelt werde.

Beim Filtriren erhält man eine sehr saure röthliche Lösung, die man bei Abschluss der Luft (durch Destillation in einer Retorte) concentrirt und dabei möglichst niedrige Temperatur verwendet. Nach dem Erkalten decantirt man die Flüssigkeit, um sie von einem geringen schwarzen Absatz zu trennen; man mischt sie mit Alkohol von 90—96 Proc., um den unzersetzt gebliebenen digitalsauren Baryt zu fällen und lässt das Filtrat im Vacuum krystallisiren.

Bei allen diesen Operationen ist der Zutritt der Luft möglichst zu vermeiden, um die Bildung einer braunen, in Wasser löslichen Substanz zu umgehen.

---

1) Städeler, Ann. der Chem. und Pharm. LXXVII. p. 27.

2) P. Morin, Journ. de Pharm. (3) VII. p. 204.

Die Digitalsäure krystallisirt in Nadeln, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der in der Wärme stärker hervortritt, und einen deutlich sauren Geschmack; sie röthet Lakmuspapier. Sie ist nicht flüchtig, schmilzt leicht und färbt sich dabei und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne Ammoniak zu entwickeln.

Sie ist leicht löslich in Wasser, die Lösung färbt sich aber sehr bald.

Licht und Wärme beschleunigen diese Färbung. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und hält sich in dieser Lösung unverändert. Sie ist weniger löslich in Aether, als in Alkohol.

Sie ist nicht analysirt worden.

Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus, aber die sich bildenden Salze zersetzen sich an der Luft noch schneller als die Säure im freien Zustande.

Das *Kalisalz* ist so leicht löslich, dass es nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann.

Das *Natronsalz* krystallisirt leichter.

Das *Baryt*- und das *Kalksalz* sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das *Magnesiasalz* ist löslich.

Das *Zinksalz* giebt beim Abdampfen eine gummiartige durchscheinende Masse, die sich nach einiger Zeit in ein Haufwerk von Krystallen verwandelt, die an der Luft langsamer gelb werden als die übrigen Salze.

Das *Kupfersalz* ist ein grüner Niederschlag.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag. Das *Eisenoxydsalz* scheint löslich zu sein und wird nicht gefällt.

Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, in Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Digitoleïnsäure [1]). Eine Art Fettsäure, die sich nach Kosmann in den Blättern der *Digitalis purpurea* findet.

Man erschöpft die Digitalisblätter mit kaltem Wasser und fällt das Extract mit essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird gewaschen und in der Siedehitze mit kohlensaurem Natron zersetzt,

1) Kosmann, Journ. de Chim. méd.. (3) II. p. 377.

das braune Filtrat mit Salzsäure behandelt, der Niederschlag von Digitoleïnsäure ausgewaschen und mit Alkohol von 0,85 spec. Gew. übergossen, bis sich nichts mehr auflöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich die Digitoleïnsäure krystallinisch aus. Man löst die Krystalle in kohlensaurem Natron, fällt die Lösung mit Essigsäure und löst den Niederschlag wieder in Alkohol; die Digitoleïnsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten von Neuem heraus.

Die Digitoleïnsäure erscheint in feinen, grüngefärbten sternförmig gruppirten Nadeln oder in Körnern, die einen scharfen bittern Geschmack besitzen und aromatisch und ziemlich angenehm riechen. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Sie löst Lakmus und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und Erden aus.

Sie ist nicht analysirt worden.

Die digitoleïnsauren Salze sind gelb oder grünlichgelb; die Salze der Alkalien sind löslich; die übrigen Salze sind unlöslich. Die Lösung der Salze der Alkalien schäumt wie Seifenwasser.

Das *Kalisalz* wird durch Auflösen der Säure bei Siedetemperatur in kohlensaurem Kali, Abdampfen der Lösung im Wasserbade bis zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Alkohol erhalten. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung bleibt das digitoleïnsaure Kali in Gestalt einer krystallinischen, grünlichbraunen, aromatisch riechenden und bitter und scharf schmeckenden Masse zurück.

Das *Natronsalz* ist eine klebrige, grünlichbraune Masse ohne alle Krystallisation.

Das *Barytsalz* ist ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher bei 100° grün wird.

Das *Kalksalz* gleicht dem Vorstehenden.

Das *Zinksalz* ist ein grünlichweisser Niederschlag.

Das *Nickelsalz* ist ein olivengrüner Niederschlag.

Das *Kobaltsalz* ist ein hell grünlichgelber Niederschlag.

Das *Kupfersalz* ist ein grüngelblicher Niederschlag.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein gelblichbrauner Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist ein dunkelgrüner, flockiger Niederschlag, der bei 60° schmilzt und beim Erkalten erstarrt, ohne zu krystallisiren.

Beim Behandeln mit Aether spaltet es sich in ein saures Salz, das sich in dem Aether löst und daraus beim Abdampfen in Form einer unregelmässig krystallisirten, hellgrünen Masse absetzt, und in ein unlösliches Doppelsalz.

Das *Silbersalz* ist ein grünlicher Niederschlag, der bei 100° schwarz wird.

Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein hellgelber Niederschlag.

§ 2093. Euphorbiasäure. Nach Riegel [1]) enthält die *Euphorbia Cyparissias* während des Blühens eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure, deren Bleisalz krystallinisch und in warmem Wasser löslich ist, und deren alkalische, gleichfalls krystallisirbare Salze, Eisen-, Zinn-, Kupfer-, Quecksilber-, Blei- und Silbersalze fällen.

Dessaignes [2]) fand in der nämlichen Pflanze aus Citronensäure, Aepfelsäure, eine gefärbte Säure, welche Leim und Kupfersalze fällt und Eisenoxydsalze schwärzt.

Epheusäure. Sie findet sich nach Posselt [3]) in den Epheusamen (*Hedera Helix*). Man zieht zuerst die Samen mit Aether aus, um die Fettsubstanzen daraus zu entfernen, und kocht den Rückstand mit Alkohol. Dieser löst die Epheusäure auf und scheidet sie beim Abdampfen in Nadeln oder zarten farblosen Blättchen, die sich in Wasser und Aether nicht lösen, ab.

Die Epheusäure ist geruchlos, besitzt aber in hohem Grade den scharfen Geschmack des Epheusamen.

Sie gab bei der Analyse:

	Posselt.	
Kohlenstoff	66,49	66,43
Wasserstoff	9,50	9,41
Sauerstoff	,,	,,

Beim Trocknen bei 100° verliert sie 5,42 Proc. Wasser. Sie schmilzt nicht in der Wärme und verkohlt bei höherer Temperatur.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, nimmt sie eine schöne purpurrothe Färbung an.

---

1) Riegel, Jahrb. für prakt. Chem. VI. p. 165.
2) Dessaignes, Journ. de Pharm. (3) XXV. p. 27.
3) Posselt, Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. p. 62.

Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Mit den Basen bildet sie gallertartige Salze, die meist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Das *Ammoniak-* und das *Kalisalz* sind wenig löslich in Wasser und setzen sich in Gestalt farbloser, gallertartiger Niederschläge ab.

Das *Baryt-* und das *Kalksalz* sind gallertartig, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Es scheinen mehre *Bleisalze* zu existiren.

Das *Silbersalz* ist weiss und löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten krystallinisch absetzt.

Die Reinigung der Epheusäure wird durch die Gegenwart einer zweiten in den Epheusamen enthaltenen, dem Gerbstoff ähnlichen Säure sehr erschwert. Diese Säure ist nicht krystallisirbar, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bildet mit den Alkalien lösliche, gelb gefärbte Salze, reducirt leicht Silberoxyd und fällt Silber- und Bleisalze. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine dunkelgrüne Färbung. An der Luft zersetzt sie sich leicht.

§ 2094. Hircinsäure. Chevreul [1]) bezeichnet mit diesem Namen eine ölartige, in Wasser wenig lösliche Säure, welcher er den eigenthümlichen Geruch und Geschmack des Hammeltalges zuschreibt. Man erhält sie eben so wie die übrigen fetten Säuren.

Das *Kalisalz* dieser Säure ist leicht zerfliesslich; das *Barytsalz* ist wenig löslich in Wasser und enthält 43,8 Proc. Baryt.

Wahrscheinlich ist die Hircinsäure nur ein Gemenge von zwei oder mehreren homologen Säuren der Reihe $n\ C_2\ H_2 + O_4$.

§ 2095. Igasursäure. Nach Pelletier und Caventou [2]) ist diese Säure an Strychnin gebunden in den St. Ignatiusbohnen enthalten; sie kommt jedoch darin in so kleiner Menge vor, dass es schwierig ist, sich grössere Mengen davon darzustellen. Sie findet sich auch in den Krähenaugen und dem Schlangenholze.

Zu ihrer Darstellung behandelt man die Magnesia, die zur Darstellung des Strychnin gedient hat, zuerst mit kaltem Wasser, um den Farbstoff zu entfernen, und hierauf mit siedendem Wasser, wo-

1) Chevreul, Ann. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 21.

2) Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X. p. 142.

durch igasursaure Magnesia gelöst wird. Man dampft die Flüssigkeit ab und fällt sie mit essigsaurem Bleioxyd. Das igasursaure Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft. Man erhält so eine Säure, die um so weniger gefärbt ist, je länger die Magnesia mit kaltem Wasser gewaschen worden war.

Zur Syrupsconsistenz verdampft, scheidet sich nun aus der Flüssigkeit beim ruhigen Stehen die Igasursäure in kleinen harten körnigen Krystallen aus. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; ihr Geschmack ist sauer und metallisch.

Coriol hält die Igasursäure für Milchsäure; nach neuern Untersuchungen von Marsson (vergl. Bd. I. p. 770) aber ist diese Identität nicht vorhanden, da die Igasursäure, umgekehrt wie die Milchsäure, essigsaures Bleioxyd fällt. [1])

Die igasursauren Salze sind in Wasser und Alkohol löslich.

Das *Ammoniaksalz* bewirkt, wenn es vollkommen neutral ist, in Silber-, Quecksilber- und Eisensalzen keinen Niederschlag.

Das *Barytsalz* ist leicht löslich; es krystallisirt nur schwierig, (Pelletier und Caventou; nach Marsson ist es nicht krystallisirbar und enthält eine Quantität Baryt, welche der in dem milchsauren Baryt enthaltenen ziemlich nahe kommt.)

Das *Kalksalz* und das *Zinksalz* sind nicht krystallisirbar.

§ 2096. Ipecacuanhasäure[2]). Nach Willigk enthält die Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha eine eigenthümliche Säure, welche von Pelletier früher für Gallussäure gehalten worden war.

Zu ihrer Darstellung wird die gepulverte Wurzel mit Alkohol von 0,84 sp. Gew. ausgekocht, die abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und in verdünnter Essigsäure gelöst, wobei das phosphorsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Die essigsaure Lösung wird mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt und der Nieder-

---

1) Marsson, Arch. d. Pharm. LV. p. 395; Ann. der Chem. und Pharm. LXXII. p. 296; Pharm. Centralbl. 1849. p. 93.

2) Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. (2) IV. p. 172; Willigk, Wien. Akad. Ber. 1850 p. 190; Journ. für prakt. Chem. LI. p. 424; Ann. der Chem. und Pharm. LXXVI. p. 342; Pharm. Centralbl. 1851 p. 55; Liebig und Kopp's Jahresber. 1850 p. 390.

schlag auf einem Filter gesammelt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch ein neuer Niederschlag sich bildet. Man wäscht letzteren mit Alkohol, zertheilt ihn in Aether und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte ätherische Lösung wird im Wasserbade in einer Kohlensäureathmosphäre zur Trockne eingedampft.

Die so dargestellte Ipecacuanhasäure ist eine amorphe röthlichbraune Masse von stark bitterm Geschmack; sie ist sehr hygroskopisch; sie löst sich in Aether, leichter in Alkohol und Wasser. Die verdünnte Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Eine Lösung von Eisenchlorid wird von einer Lösung der Ipecacuanhasäure auch bei grosser Verdünnung grün gefärbt, bei Zusatz von Ammoniak entsteht eine violette Färbung, bei Ueberschuss desselben eine tintenschwarze Flüssigkeit, aus der sich ein braunschwarz gefärbter Niederschlag abscheidet.

Die bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

	Versuch.		$C_{28}H_{18}O_{14}$ (?).
Kohlenstoff	56,36	56,11	56,37
Wasserstoff	6,23	6,22	6,04
Sauerstoff	,,	,,	37,59
			100,00.

Die weingeistige Lösung der Säure gab mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher 45,9 p. Ct. Bleioxyd enthielt.

§. 2097. Kramersäure[1]). Diese Säure findet sich nach Peschier in dem käuflichen Extracte der Ratanhiawurzel (*Krameria triandra*).

Zu ihrer Darstellung kocht man 150 Gramme Ratanhiawurzel mit Wasser aus, schlägt aus dem Decocte den Gerbstoff mit einer Auflösung von 12 Gr. Leim, und den Farbstoff und die Gallussäure mit 30 Gr. schwefelsaurem Eisenoxyd nieder. Zu diesem Gemische setzt man dann 40 Gr. Kreide, um das überschüssige Eisenoxydsalz zu zersetzen, filtrirt und verdunstet die Flüssigkeit. Der Rückstand, welcher kramersauren Kalk enthält, wird mit kohlensaurem Kali zersetzt, und das kramersaure Kali durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man die Kramersäure, die man zur Syrupsconsistenz abdampft.

---

1) Peschier, Journ. de Pharm. VI. p. 34; X. p. 548.

Eine andere Methode ist folgende: Man sättigt das vom Gerbstoff befreite, siedendheisse Decoct mit kohlensaurem Baryt und versetzt das Filtrat noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, worauf man siedendheiss filtrirt und erkalten lässt. Das Barytsalz setzt sich dann in Form kleiner, biegsamer, seidenglänzender Krystalle ab, die man in dem 600fachen Gewicht Wassers auflöst und durch essigsaures Bleioxyd zersetzt. Der Niederschlag wird hierauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Kramersäure krystallisirt schwierig und erst nach längerer Zeit; die Krystalle sind luftbeständig. Sie hat einen sauren und schwach zusammenziehenden Geschmack. Sie ist nicht flüchtig.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt büschelförmig.

Das *Kalisalz* krystallisirt in sehr löslichen, luftbeständigen, sechsseitigen Prismen. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen gelben Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen einen weissen.

Das *Natronsalz* krystallisirt leicht in grossen, verwitternden Prismen.

Das *Barytsalz* bildet mikroskopische, biegsame Krystalle, die aus sechsseitigen Nadeln und sechsseitigen Tafeln bestehen. Zur Auflösung braucht es 600 Th. siedendes Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Seine Auflösung in Wasser wird weder durch Schwefelsäure noch durch schwefelsaure Salze, wohl aber durch kohlensaure Salze gefällt. Die Kramersäure besitzt nach Peschier die Eigenthümlichkeit, der Schwefelsäure den Baryt zu entziehen. Berzelius führt[1]) an, dass er Gelegenheit hatte, sich von der Richtigkeit der Angabe von Peschier zu überzeugen. Es giebt auch ein *basisches Barytsalz*, das sich in 450 Th. Wasser löst.

Das *Strontiansalz* bildet wenig lösliche, luftbeständige Krystalle.

Das *Kalksalz* krystallisirt in kleinen Nadeln, die gegen 500 Th. siedenden Wassers zur Auflösung bedürfen und in Alkohol unlöslich sind[2]).

---

1) Berzelius, Lehrb. d. Chem. Bd. VI. p. 161.

2) Viele Chemiker, unter Anderen auch neuerdings Wittstein (Vierteljahrschrift für Pharm. III. p. 348. 488 und Liebig und Kopp's Jahresbericht 1854 p. 656) suchten die Kramersäure vergeblich darzustellen.

§. 2098. **Lichesterinsäure**[1]). Lichenstearinsäure. Eine fette Säure, die sich in der isländischen Flechte findet. Ihre Darstellung ist bereits (§. 2090) angegeben worden.

Sie erscheint in reinem Zustande als eine weisse, lockere, perlmutterglänzende Masse, die geruchlos ist und einen eigenthümlichen, ranzig kratzenden Geschmack besitzt. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol leicht löslich; schwacher Weingeist löst sie in der Wärme leicht, beim Erkalten krystallisirt sie fast vollständig in kleinen geschobenen vierseitigen Tafeln heraus. Aether, ätherische und fette Oele lösen die Säure leicht. Sie schmilzt bei etwa 120° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt.

Sie gab bei der Analyse:

	Knop u. Schnedermann.			$C_{20}H_{20}O_6$.
Kohlenstoff	70,42	70,44	70,47	70,0
Wasserstoff	10,06	10,10	10,07	10,0
Sauerstoff	,,	,,	,,	20,0
				100,0.

Die Lichesterinsäure ist eine sehr schwache Säure. Sie löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien auf; die Auflösungen sind farblos, schäumen beim Kochen stark, und verändern sich an der Luft nicht. Säuren fällen die Säure in Flocken.

Das *Ammoniaksalz* ist krystallisirbar. Wässriges Ammoniak löst in der Wärme die Lichesterinsäure leicht auf: die Lösung trübt sich beim Erkalten und verwandelt sich in eine weisse gallertartige Masse, welche unter dem Mikroskop als aus langen, unter einander verwebten Krystallen bestehend erscheint, die wegen der schleimigen Beschaffenheit der Masse sich durch Filtriren nicht von der Mutterlauge trennen lassen. Wasser löst es nur zum Theil und verwandelt es in ein saures Salz.

Das *Kalisalz* scheidet sich in zähen, in reinem Wasser löslichen Flocken ab, wenn man Lichesterinsäure in kohlensaurem Kali löst und die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt. Dampft man das Salz im Wasserbade bis zur Trockne und kocht den Rückstand mit

---

1) Knop und Schnedermann, Ann. der Chem. und Pharm. LV. p. 180; Journ. für prakt. Chem. XXXVI. p. 117; Pharm. Centralbl. 1845 p. 858.

absolutem Alkohol, so scheidet sich aus dem Filtrat ein Theil des Salzes als krystallinisches Pulver ab. Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösung besitzt einen seifenartigen Geschmack.

Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalze.

Das *Barytsalz* ist ein weissgrauer Niederschlag, der in siedendem Wasser zusammenbackt. Es gab bei der Analyse:

	Knop und Schnedermann.	$C_{28}H_{24}BaO_6$.
Kohlenstoff	54,95	54,7
Wasserstoff	7,53	7,5
Baryt	24,76	24,4

Das *Bleisalz* ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der in siedendem Wasser pflasterähnlich wird. Es enthält:

	Knop und Schnedermann.	$C_{28}H_{24}PbO_6$
Kohlenstoff	49,50	49,0
Wasserstoff	6,87	6,7
Bleioxyd	32,09	32,6.

Das *Silbersalz* ist ein grauweisser Niederschlag, der sich am Lichte nach und nach färbt, sich schon bei 100° verändert und dabei einen ranzigen Geruch verbreitet.

Rhoeadinsäure und Klapperrosensäure. Nach L. Meier[1]) finden sich beide Säuren in den Klapperrosen (*Papaver rhoeas*). Da dieser Chemiker mit Gemengen zu thun gehabt zu haben scheint, so sei auf seine Abhandlung verwiesen.

§. 2099. Lungensäure[2]). Diese Säure findet sich nach Verdeil in dem Lungenparenchym der meisten Thiere zum Theil im freien Zustande, zum Theil als Natronsalz. Um sie darzustellen, verfährt man auf folgende Weise: Das Lungenparenchym wird sehr fein gehackt, mit kaltem destillirtem Wasser zerrieben und die so erhaltene Flüssigkeit durch Leinwand gepresst. Darauf erhitzt man zur

---

1) L. Meier, Buchn. Repert. (3) XLI. p. 325.

2) Verdeil, Compt. rend. XXXIII. p. 604; Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI. p. 234; Journ. für prakt. Chem. LV. p. 186; Pharm. Centralbl. 1852 p. 130; Liebig und Kopp's Jahresber. 1851 p. 596.

Coagulation im Wasserbade, neutralisirt mit Barytwasser und verdampft im Wasserbade. Aus der auf $^3/_4$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengten Flüssigkeit wird durch schwefelsaures Kupferoxyd ein voluminöser Niederschlag gefällt. Das Filtrat wird durch Fällen mit Schwefelbaryum von überschüssigem, schwefelsaurem Kupferoxyd befreit. Der entstandene unlösliche Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Schwefelbaryum wird abfiltrirt und die Flüssigkeit verdampft, bis sich Krystalle von schwefelsaurem Natron bilden; man fügt alsdann etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, behandelt das Ganze mit siedendem absolutem Alkohol, der die Lungensäure löst und das schwefelsaure Natron zurücklässt.

Die so erhaltene Lungensäure krystallisirt in schiefen rhombischen, stark glänzenden und stark lichtbrechenden Säulen [1]), die einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt haben. Bis auf 100° erhitzt, verliert sie kein Krystallwasser; bei höherer Temperatur knistert sie, schmilzt und zersetzt sich dann unter Bildung brenzlicher Producte. Es bleibt eine voluminöse Kohle zurück, welche keine Spur Asche hinterlässt.

Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Sie enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff.

Sie bildet mit Basen krystallisirte Salze und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus [2]).

§. 2100. Polygalasäure, Polygalin, Senegin. Nach Quevenne [3]) findet sich diese Säure in der *Polygala amara* und *P. Senega* und bildet das bittere Princip derselben.

Man erhält diese Säure, indem man den wässrigen Auszug der Polygala mit essigsaurem Bleioxyd fällt, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, verdampft, den Rückstand mit Alkohol von 36° auszieht, wieder verdampft, das alkoholische Extract, nachdem es vorher mit Aether be-

---

1) O. Funcke, Atlas der physiol. Chem. T. V. Fig. 3; Robin et Verdeil, Atlas; planch. XXXV. Fig. 4; pl. XXXVI. Fig. 1; pl. XXXVII.

2) Nach Cloëtta ist die Lungensäure Taurin.

3) Quevenne, Journ. de Pharm. XXII. p. 449; XXIII. p. 270; Ann. der Chem. und Pharm. XX. p. 34; XXVIII. p. 248.

handelt wurde, in Wasser löst und mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt. Der so erhaltene Niederschlag liefert nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des verdampften Filtrates mit Alkohol, die Polygalasäure in reinem Zustand.

Nach einer anderen Methode zieht man die trockne Pflanze mit Alkohol von 33° aus und dampft den weingeistigen Auszug bis zur Syrupsconsistenz ab. Man schüttelt den Rückstand mit Aether, um das Fett zu entfernen, und lässt das Gemenge ruhig stehen. Es bildet sich ein Absatz, den man auf einen Filter sammelt. Dieser Absatz wird mit Alkohol umgerührt und die Flüssigkeit mit Alkohol gemischt, dadurch scheidet sich die unreine Polygalasäure als weissliches Pulver aus. Man lässt einige Tage lang absetzen, bringt sie dann auf ein Filter und löst sie noch feucht in siedendem Alkohol von 36°; man entfärbt die Flüssigkeit durch Thierkohle und filtrirt sie dann.

Die Polygalasäure setzt sich beim Erkalten als weisses, amorphes, geruchloses Pulver ab, das anfangs geschmacklos ist, später jedoch sehr scharf, im Schlunde zusammenziehend schmeckt. Im gepulverten Zustande erregt sie heftiges Niesen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem; die Lösung röthet Lackmus und schäumt wie Seifenwasser. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether.

Nach Quevenne enthält sie:

Kohlenstoff	55,70
Wasserstoff	7,53
Sauerstoff	36,77
	100,00.

Aus dieser Analyse lässt sich, da sie durch die Zusammensetzung keiner Salze controlirt worden ist, keine Formel folgern.

Die Polygalasäure erträgt eine Temperatur von 200°, ohne sich zu verändern; bei höherer Temperatur aber zersetzt sie sich.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, färbt sie sich anfangs gelb, dann rosenroth und löst sich auf; bald wird die Lösung violett und diese Färbung hält einige Stunden an. Endlich wird die Flüssigkeit graublau und zuletzt farblos. Diese Farbenwandlungen treten nur bei Zutritt der Luft ein.

Concentrirte Salpetersäure löst die Polygalasäure unter Gelbfärbung auf, in der Wärme bildet sich Oxalsäure, sowie ein gelber Körper, der Pikrinsäure zu sein scheint.

Concentrirte Salzsäure verwandelt die Polygalasäure in eine gallertähnliche Säure, die sich durch ihre Bitterkeit, besonders in ihrer Verbindung mit Kali auszeichnet.

Die sauren Eigenschaften der Polygalasäure sind so wenig characteristisch, dass diese Säure weder die Kohlensäure, noch Schwefelwasserstoff, selbst beim Erwärmen, aus ihren Verbindungen auszutreiben im Stande ist.

Die Polygalasäure äussert auf den Organismus eine heftige Wirkung; in schwacher Dosis kleinen Thieren eingegeben, erschwert sie das Athmen, bewirkt Erbrechen und kurze Zeit nachher den Tod.

Die polygalasauren Salze werden durch directes Sättigen der Polygalasäure mit den Basen dargestellt. Sie sind nicht krystallisirbar und können nur in dünnen, durchscheinenden, grünlichen Häuten erhalten werden.

Das *Kali-*, *Natron-* und *Magnesiasalz* fällen essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd weiss, schwefelsaures Eisenoxyd grau, schwefelsaures Kupferoxyd grün; ein geringer Ueberschuss von Polygalasäure löst die Niederschläge wieder auf. Dieselben Salze fällen weder Goldchlorid, noch Quecksilberchlorid.

Das *basische Barytsalz* ist ein weisser Niederschlag, den man beim Mischen von Polygalasäure mit überschüssigem Barytwasser erhält.

§. 2101. Robiniasäure. Nach H. Reinsch[1]) sollte sich in der Wurzel der gemeinen Akazie (*Robinia pseudacacacia*) eine eigenthümliche Säure, von ihm als *Robiniasäure* bezeichnet, finden. Hlasiwetz[2]) hat nun nachgewiesen, dass diese vermeintliche Säure Asparagin (§. 542) ist.

§. 2102. Rutinsäure, Rutin Die von Weiss[3]) in *Ruta graveolens*, später von Rochleder und Hlasiwetz in den Kapern, von W. Stein in den chinesischen Gelbbeeren aufgefundene Substanz ist

---

1) H. Reinsch, Buchn. Repert. (2) XXXIX. p. 198; Berzelius' Jahresber. XXVI. p. 524.

2) Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. XIII. p. 526; Journ. für prakt. Chem. LXIV. p. 64.

3) Weiss, Pharm. Centralbl. 1842 p. 908.

nach neueren Untersuchungen von Hlasiwetz mit dem Quercitrin (§ 2077) identisch.

§. 2103. Hydrotinsäure[1]). Nach Favre findet sich diese Säure neben Milchsäure in dem Schweisse und ist darin an Natron oder Kali gebunden.

Favre stellte das Silbersalz dieser Säure auf folgende Weise dar: Man dampft den Schweiss (von welcher Flüssigkeit Favre 40 Liter in Untersuchung nahm; wie so grosse Mengen aufgesammelt wurden, ist nicht angegeben) bis zur Syrupsconsistenz ab und fällt die Mineralsalze mit absolutem Alkohol. Man filtrirt und setzt zu dem Fitrate tropfenweise rauchende Salzsäure, um die mit der Hydrotinsäure und Milchsäure verbundenen Alkalien als Chloralkalimetalle zu fällen. Man muss dabei die Anwendung überschüssiger Salzsäure vermeiden. Man filtrirt den Niederschlag ab, verdünnt die alkoholische Lösung mit Wasser und reducirt die Flüssigkeit durch Abdampfen auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens. Man erhält auf diese Weise ein concentrirtes Gemenge von Hydrotinsäure, Milchsäure und etwas Salzsäure. Man fällt das Gemenge mit salpetersaurem Silberoxyd und wäscht den Niederschlag mit absolutem Alkohol. Dadurch wird das milchsaure Silberoxyd aufgelöst, während ein Gemenge von Chlorsilber und hydrotinsaurem Silberoxyd zurückbleibt.

Nach Abzug des Chlorsilbers ist die Zusammensetzung des hydrotinsauren Silberoxydes:

	Favre.		$C_{10}H_8AgNO_{14}$.
Kohlenstoff	19,80	20,10	19,87
Wasserstoff	2,78	2,72	2,65
Stickstoff	4,83	,,	4,63
Silber	36,38	35,30	35,76
Sauerstoff	,,	,,	37,09
			100,00.

Die von Favre angenommene Formel $C_{10}H_8 \cdot AgNO_{14}$ ist insofern bemerkenswerth, als sie dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome wie die Formeln der Harnsäure, der Xanthinsäure und der Inosinsäure enthält; es wäre deshalb möglich, dass ein Zusammenhang zwischen diesen Körpern und der Hydrotinsäure stattfindet.

1) P. A. Favre (1852), Compt. rend. XXXV. p. 721; Journ. f. prakt. Chem. LVIII. p. 365; Liebig und Kopp's Jahresber. 1852 p. 705; 1853 p. 607.