

Aetherarten der Cyan- säure; Um- wandlung in zusammenge- setzte Harn- stoffe. + C_4H_7N). Coniin und Nicotin bilden in derselben Weise krystallisirbare Verbindungen. — Es gelang Wurtz nicht, mit Bestimmtheit die Bildung von Harnstoffen, wo 3 oder 4 Aeq. Wasserstoff des gewöhnlichen Harnstoffs durch ein organisches Radical vertreten wären, nachzuweisen; seine Versuche, die Bildung solcher Verbindungen durch Einwirkung von Diäthylamin und Triäthylamin auf cyans. Aethyloxyd zu bewerkstelligen, gaben keine entscheidenden Resultate. Uebrigens hat A. W. Hofmann (1) den *Teträthyl-Harnstoff* $C_2(C_4H_5)_4 N_2O_2$ durch Einwirkung von Teträthylammoniumoxyd auf cyans. Aethyloxyd dargestellt.

Säuren und dahin Ge- hörigen. Oxalsäure. 1 Theil bei 100° getrocknetes oxals. Natron löst sich nach J. J. Pohl (2) bei $21^\circ,8$ in 26,78 Wasser, bei dem Siedepunkt der Lösung in 16,02 Wasser; 1 Theil vierfach-oxals. Kali ($KO, 3HO, 4C_2O_3 + 4HO$) löst sich bei $20^\circ,6$ in 20,17 Wasser.

Pyromellith- säure. Nach O. L. Erdmann (3) ist das bei dem Erhitzen von Mellithsäure sich bildende Sublimat nicht unveränderte Mellithsäure, sondern eine neue Säure, die er als *Pyromellithsäure* bezeichnet. Sie bildet sich am reichlichsten bei langsamem Erhitzen freier Mellithsäure in einer Retorte, wo das sich bildende Sublimat schmilzt, in den Hals der Retorte fließt und strahlig-krystallinisch erstarrt; hierbei entwickeln sich Gase (hauptsächlich Kohlensäure) und Kohle bleibt zurück. Die Pyromellithsäure bildet sich auch bei langsamer Destillation von melliths. Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, wo sie mit letzterer übergeht, während sich zugleich viel Kohlensäure, etwas Kohlenoxydgas und zuletzt

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 274; vgl. in diesem Bericht bei den organischen Basen. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 596 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 216. — (3) J. pr. Chem. LII, 432; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 281; Pharm. Centr. 1851, 513; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 93.

schweflige Säure entwickeln. Zur Reindarstellung der Pyromellithsäure wird am besten das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte Natronsalz mittelst Salpetersäure oder Salzsäure zersetzt. Die Pyromellithsäure löst sich in kaltem Wasser wenig (100 Wasser von 16° lösen 1,42 getrocknete Säure), reichlich in heifsem; aus der letzteren Lösung krystallisirt sie in Tafeln des triklinometrischen Systems. Sie löst sich leicht in Alkohol, und in Salzsäure, Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bei dem Sieden ohne Zersetzung. Erhitzt schmilzt und sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Die freie Säure giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, mit den Lösungen anderer Salze keine Fällung. Sie bildet mit den Alkalien krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Salze. Die Lösungen des Ammoniak- und des Natronsalzes geben mit Chlorbaryum, einfach-essigs. Bleioxyd und salpeters. Silberoxyd weifse Niederschläge; mit Chlorcalcium in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich einen krystallinischen Niederschlag; mit schwefels. Kupferoxyd bei Anwendung verdünnter Lösungen in der Kälte nach längerer Zeit kleine grüne Krystalle, bei dem Erhitzen einen krystallinischen Niederschlag. — Erdmann läfst es unentschieden, ob die hypothetisch-wasserfreie Säure einbasisch und C_5O_3 , oder zweibasisch und $C_{10}HO_6$ sei. Nach der ersteren Annahme wäre die krystallisirte Säure $C_5O_3, HO + HO$, die bei 100 bis 130° getrocknete C_5O_3, HO ; das bei 120° getrocknete Silbersalz AgO, C_5O_3 ; das lufttrockene krystallinische Kalksalz $CaO, C_5O_3 + 2\frac{1}{2}HO$; das bei 120° getrocknete Bleioxydsalz $PbO, C_5O_3 + \frac{1}{2}HO$. Nach der letzteren Annahme wären die Formeln zu verdoppeln, und in der Säure noch 1 H enthalten. Was die nach der letzteren Annahme vorauszusetzende Bildung einer wasserstoffhaltigen Säure aus einer wasserstofffreien betrifft, hält es Erdmann für möglich, dafs unter Mitwirkung des Wassers dieses geschehe. Melliths. Salze schwerer Metalle, und namentlich melliths. Kupferoxyd, geben bei dem Er-

Pyromellithsäure.

hitzen einen aromatisch riechenden Dampf, bei dem Destilliren eine sehr geringe Menge eines ölartigen und eines festen Körpers, welcher letztere bestimmt wasserstoffhaltig ist. Der ölartige Körper geht bei dem Destilliren mit Wasser zuerst über; aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich der feste in krystallinischen Flocken ab, und ergab eine durch $C_{28}H_7O_6$ ausdrückbare Zusammensetzung. Für eine erschöpfende Untersuchung dieser flüchtigen Producte bilden sie sich nicht in hinreichender Menge.

Pyromellithsäure.

Die nach Liebig's Untersuchungen zweibasische Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ war von Piria (1) als die Aminsäure der zweibasischen Aepfelsäure betrachtet worden. Nach Laurent's und Gerhardt's Ansichten müßte eine solche Aminsäure einbasisch sein, und Laurent hatte in der That die Asparaginsäure schon früher (2) als einbasisch ($HO, C_8H_6NO_7$) betrachtet. Derselbe ist jetzt nochmals (3) auf diesen Gegenstand zurückgekommen, und giebt zur Unterstützung seiner Ansicht an, die Lösung von 1 Aeq. Asparaginsäure in mehr als 2 Aeq. Kali gebe auf Zusatz von Alkohol ein zähes Salz, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol die Zusammensetzung $KO, C_8H_6NO_7$ besitze. Er glaubt, das von Liebig untersuchte Silbersalz $2 AgO, C_8H_5NO_6$ (welche Zusammensetzung auch Wolff (4) dafür gefunden hatte) sei nicht reines asparagins. Silberoxyd gewesen, und bezieht sich auf eine Mittheilung von Pasteur, wonach die Asparaginsäure wirklich einbasisch sei und Salze $RO, C_8H_6NO_7$ bilde, die sich aber theilweise (so das Silbersalz und das Bleisalz) mit einem weiteren Aequivalent Basis zu basischem Salz verbinden können. Pasteur's später veröffentlichte ausführlichere Angaben stimmen aber hiermit nicht ganz überein.

Pasteur (5) untersuchte die Asparaginsäure, welche nach Dessaignes' Entdeckung (6) aus saurem fumars.,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 817. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 177; J. pr. Chem. LV, 61. — (4) Jahresber. f. 1850, 416. — (5) In der S. 177 angef. Abhandl. — (6) Jahresber. f. 1850, 375 f. 414 f.

Asparagin-
säure.

maleïns. oder äpfels. Ammoniak sich darstellen läßt, weil die gewöhnliche Asparaginsäure die Polarisationssebene des Lichtes dreht, die Maleïnsäure und die Fumarsäure aber nicht, und die künstliche Darstellung einer optisch wirksamen Substanz aus einer optisch unwirksamen bis jetzt noch nicht vorgekommen ist. Er fand die nach *Dessaïnes'* Methode bereitete Asparaginsäure optisch unwirksam, und in dieser Beziehung verschieden von der optisch wirksamen (aus Asparagin dargestellten) Asparaginsäure. Zu dem in dem physikalischen Theile dieses Berichts (S. 177 ff.) hierüber Angegebenen fügen wir hier aus *Pasteur's* Untersuchung noch Folgendes.

Die aus dem Asparagin durch Einwirkung von Alkalien oder starken Säuren sich bildende wirksame Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ löst sich in 364 Theilen Wasser von 11° (bei dem Abkühlen heißer bereiteter Lösungen tritt leicht Uebersättigung ein), ihr spec. Gew. ist 1,6613; sie krystallisirt in undeutlichen Formen des rhombischen Systems. Die nach *Dessaïnes'* Verfahren (durch Erhitzen von saurem äpfels., maleïns. oder fumars. Ammoniak auf 160 bis 200° , Behandeln der Masse mit heißem Wasser und anhaltendes Sieden des Rückstandes mit Salzsäure) gebildete unwirksame Asparaginsäure löst sich in 208 Wasser von $13^\circ,5$ (auch sie giebt leicht übersättigte Lösungen), ihr spec. Gew. ist 1,6632, ihre Zusammensetzung gleichfalls $C_8H_7NO_8$; sie bildet kleine monoklinometrische Krystalle ($\infty P : \infty P = 128^\circ 28'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt, $0 P : \infty P = 91^\circ 30'$, $(P\infty) : 0 P = 131^\circ 25'$). — Bei dem Lösen der wirksamen oder der unwirksamen Asparaginsäure in Salzsäure und langsamem Verdunsten bilden sich Verbindungen derselben mit Salzsäure, die sehr leicht löslich sind. Die mit wirksamer Säure dargestellte Verbindung löst sich in reinem Wasser unter Ausscheidung von Asparaginsäure, die Lösung dreht die Polarisationssebene; sie bildet zerfließliche Krystalle des rhombischen Systems, Prismen von etwa 90° , an welchen zwei gegenüberstehende

Asparagin-
säure.

Kanten stark abgestumpft sind, und die an den Enden durch (unter etwa 115° zusammenstossende) Flächen eines rhombischen Sphenoids (Tetraeders) begrenzt sind. Die mit unwirksamer Säure dargestellte Verbindung bildet Krystalle, die bei nicht zu hoher Temperatur luftbeständig sind und in das monoklinometrische System gehören; sie zeigen die Formen $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot - P \cdot 0 P \cdot + m P \infty$ ($0P : \infty P \infty = 119^\circ 45'$, $\infty P \infty : \infty P = 123^\circ$); sie lösen sich in Wasser gleichfalls unter Zersetzung, doch bleibt die frei werdende unwirksame Asparaginsäure gelöst. Beide Verbindungen enthalten gleichviel Chlor, entsprechend der Formel $C_8H_7NO_8$, HCl; beide verlieren bei derselben höheren Temperatur Chlorwasserstoff und Wasser und werden zu der unten zu besprechenden Verbindung $C_8H_4NO_5$. — Aus der mit Natron neutralisirten Lösung der wirksamen Säure krystallisirt das Natronsalz in Nadeln des rhombischen Systems, $\infty P \cdot \frac{P}{2}$ (die letzteren Flächen stossen unter etwa 106° zusammen; die Flächen ∞P sind stark gestreift); 100 Wasser lösen bei $12^\circ, 2$ 89,2 des Salzes, die Lösung dreht die Polarisationsenebene. Das mit unwirksamer Asparaginsäure bereitete Natronsalz bildet monoklinometrische Krystalle, $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot 0 P \cdot + P$ ($0P : \infty P \infty = 144^\circ 46'$, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $51^\circ 38'$, $+ P : + P = 112^\circ 53'$; häufige Zwillingbildung, mit der Zusammensetzungsfläche $\infty P \infty$). 100 Wasser lösen davon bei $12^\circ, 5$ 83,8 Theile. — Die mit Ammoniak versetzte wirksame Asparaginsäure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag, und aus der Flüssigkeit krystallisiren später noch kugelförmige Massen aus; das Silbersalz ergab in beiderlei Form, wenn bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2 AgO, C_8H_5NO_6$; für das lufttrockene krystallisirte Silbersalz fand Pasteur $2 AgO, C_8H_6NO_7$. Das mit unwirksamer Asparaginsäure bereitete Silbersalz ergab (wie getrocknet?) gleichfalls die Zusammensetzung $2 AgO, C_8H_5NO_6$. — Das Natronsalz der unwirksamen Asparaginsäure giebt mit einer ammonia-

kalischen Lösung von essigs. Bleioxyd einen käsigen Niederschlag; aus der filtrirten und mit viel Wasser versetzten Flüssigkeit setzen sich nach einigen Tagen harte krystallinische Warzen ab, die bei 100° getrocknet einen der Formel $2 \text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_7$ entsprechenden Bleioxydgehalt ergaben. Das Natronsalz der wirksamen Asparaginsäure zeigt mit ammoniakalischem essigs. Bleioxyd ähnliche Erscheinungen; es entsteht auch hier ein weicher Niederschlag und in der Ruhe bilden sich Krystalle, die aber aus einem basischen essigs. Bleioxyd bestehen, welches 65 pC. Bleioxyd enthält und von Pasteur zuerst für asparagins. Bleioxyd gehalten wurde. — Pasteur glaubt übrigens, dafs, wenn auch die Asparaginsäure als zweibasische Säure zu betrachten sei, dies Laurent's Ansichten nicht entgegentrete, da die Asparaginsäure keineswegs die wahre Aminsäure der Aepfelsäure sei.

Nach Piria's Entdeckung (1) werden das Asparagin und die Asparaginsäure unter der Einwirkung von Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, zu Aepfelsäure. Pasteur fand, dafs die optisch wirksame Asparaginsäure hierbei optisch wirksame (gewöhnliche) Aepfelsäure, die optisch unwirksame Asparaginsäure hingegen eine besondere, optisch unwirksame Aepfelsäure giebt.

Die optisch unwirksame Aepfelsäure ist in Wasser sehr löslich; eine syrupdicke Lösung wird allmähig, wie dies bei der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure der Fall ist, zu einer krystallinischen Masse; die unwirksame Aepfelsäure krystallisirt indefs leichter, ist weniger löslich und nicht zerfliefslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab die letztere die Zusammensetzung der gewöhnlichen Aepfelsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{10}$. Die gewöhnliche Aepfelsäure beginnt bei 100° zu schmelzen und bei 140° sich zu zersetzen; die unwirksame Aepfelsäure beginnt bei 133° zu schmelzen und bei 150° sich zu zersetzen. — Das saure Ammoniak-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818.

Aepfelsäure. Salz der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure krystallisirt in rhombischen Krystallen $\infty P . \infty \check{P} \infty . \check{P} . \frac{1}{2} \check{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 71^{\circ}36'$, $\frac{1}{2} \check{P} \infty : \frac{1}{2} \check{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = $137^{\circ}35'$, $\check{P} \infty : \check{P} \infty$ daselbst = $104^{\circ}36'$), an welchen manchmal Flächen von $\frac{P}{2}$ auftreten; das spec. Gew. ist = 1,55; 100 Wasser lösen bei $15^{\circ},7$ 32,15 des Salzes, die Lösung dreht die Polarisations Ebene. Auf 160 bis 200° erhitzt wird dieses Salz zu einer wenig löslichen Masse von der Zusammensetzung $C_8H_4NO_5$ (die Zersetzung ist ausgedrückt durch die Gleichung $NH_4O, HO, C_8H_4O_8 - 5 HO = C_8H_4NO_5$; doch entwickelt sich gewöhnlich auch etwas Ammoniak und es bilden sich zugleich auch Fumarsäure, Maleinsäure und wirksame und unwirksame Aepfelsäure, die in dem löslichen Theile des Zersetzungsproducts enthalten sind; wird das saure Ammoniaksalz erst mit Ammoniak befeuchtet und dann erst auf 200° erhitzt, so geht es vollständig in $C_8H_4NO_5$ über). Das saure Ammoniaksalz der unwirksamen Aepfelsäure bildet zweierlei Krystalle; bei dem Abdampfen der Lösung bilden sich zuerst Krystalle von der eben beschriebenen Form des Salzes der wirksamen Säure, nur dafs sich an ihnen niemals hemiëdrische Flächen zeigen, und in der Mutterlauge bilden sich dann grofse, harte, durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $NH_4O, HO, C_8H_4O_8 + 2 HO$ (die also 2 HO mehr enthalten als das gewöhnliche saure äpfels. Ammoniak) und monoklinometrischer Form: $\infty P . (\infty P n)$. ($P \infty$) ($\infty P : \infty P = 124^{\circ}39'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt, $(\infty P n) : \infty P = 149^{\circ}33'$; $(P \infty) : (P \infty)$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $127^{\circ}20'$, $(P \infty) : \infty P = 85^{\circ}22'$ und $119^{\circ}22'$; Winkel der geneigten Axen = $110^{\circ}56'$). Die Wärme wirkt auf das Salz der unwirksamen Aepfelsäure wie auf das der wirksamen ein. — Das neutrale Kalksalz der unwirksamen Aepfelsäure verhält sich nach Bildung, Zusammensetzung und äufseren Eigenschaften wie das der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure. — Das saure Kalksalz der gewöhnlichen (wirksamen) Aepfelsäure krystallisirt

in rhombischen Formen, $\infty P . \infty \bar{P} n . \infty \dot{P} \infty . \dot{P} \infty . m \dot{P} \infty$ Aepfelsäure.
 $(\infty P : \infty P = 93^{\circ}26', \infty P : \infty \bar{P} n = 162^{\circ}14', \infty \dot{P} \infty : \infty P = 133^{\circ}17', \infty \dot{P} \infty : \dot{P} \infty = 136^{\circ}33', \dot{P} \infty : m \dot{P} \infty = 163^{\circ}30')$,
 mit manchmal auftretenden Flächen eines Sphenoids, welches sich von einer secundären Pyramide ableitet. Das saure Kalksalz der unwirksamen Säure krystallisirt in derselben Form, aber ohne die hemiëdrischen Flächen; beide Salze sind leicht spaltbar parallel $\infty \dot{P} \infty$. — Das Bleioxydsalz der unwirksamen Säure verhält sich sehr ähnlich wie das der wirksamen; frisch niedergeschlagen ist es amorph und wird gleichfalls (doch wie es scheint langsamer) nach einiger Zeit krystallinisch; in siedendem Wasser schmilzt es und löst sich theilweise, es scheidet sich dann nach dem Abkühlen der Lösung amorph ab und wird erst später langsam krystallinisch (das Bleioxydsalz der wirksamen Säure scheidet sich hingegen sogleich krystallinisch ab); im krystallisirten Zustand hat es dieselbe Zusammensetzung wie das Bleioxydsalz der wirksamen Säure, $2 PbO, C_8H_4O_8 + 6 HO$. Aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von wirksamer oder unwirksamer Aepfelsäure fällt essigs. Bleioxyd ein basisches Salz $4 PbO, C_8H_4O_8$, welches nicht krystallinisch wird und in siedendem Wasser nicht schmilzt.

E. J. Kohl (1) liefs äpfels. Kalk mit faulendem Casein gähren; es entwickelte sich dabei nur Kohlensäure, und es bildete sich vorzugsweise milchs. Kalk, neben geringen Mengen bernsteins., essigs. und kohlens. Kalks. Winckler (2) fand viel Milchsäure in dem sauer reagirenden Rückstand von Aepfelwein, die seiner Ansicht nach durch Gährung des im Aepfelsaft enthaltenen äpfels. Kalks entstanden war. Rebling (3) beobachtete, dafs sich bei der Gährung

(1) Arch. Pharm. [2] LXV, 17; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 252; Pharm. Centr. 1851, 384. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXII, 300; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 671. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVII, 300; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 63; an dem letzteren Ort wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die Valeriansäure möglicherweise auch durch die Fäulniß des zugesetzten Käses entstanden sein könne.

Aepfelsäure. von äpfels. Kalk außer Bernsteinsäure neben Buttersäure auch Valeriansäure bildete.

Nach Ritthausen (1) ist die in *Lycopodium complanatum* enthaltene Säure wahrscheinlich Aepfelsäure, an Thonerde zu saurem Salz gebunden; in *Lycopodium Chamaecyparissus* und *L. clavatum* liefs sich keine organische Säure auffinden.

Citronensäure. Rochleder und Willigk (2) fanden Citronensäure in dem Kraut und in der Wurzel von *Richardsonia scabra*. Sie machen hierbei darauf aufmerksam, dafs sich citrons. Bleioxyd und essigs. Bleioxyd mit einander verbinden; der Niederschlag aus wässriger Citronensäure durch einfach-essigs. Bleioxyd enthalte nach dem Auswaschen noch Essigsäure. — Jene Pflanze enthält auch Emetin und eine Säure aus der Klasse der Gerbsäuren, in dem Kraut vielleicht auch etwas Aconitsäure.

Nach Michaelis (3) ist in den Runkelrüben nicht Aepfelsäure, wie mehrfach angegeben wurde, sondern Citronensäure enthalten.

Gottlieb (4) hat Untersuchungen mitgetheilt über das Aequivalentgewicht der Citraconsäure und der Itaconsäure (die sich bekanntlich unter den Destillationsproducten der Citronensäure vorfinden und isomer sind), eine mit diesen isomere Säure (Mesaconsäure), und die Anilide dieser Säuren.

**Citracon-
säure.** Dafs die Citraconsäure zweibasisch sei, fand Gottlieb durch die Existenz zweier Silbersalze, eines neutralen und eines sauren, bestätigt. Durch Füllen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mittelst salpeters. Silberoxyds wurde ein krystallinisch-flockiger Niederschlag von neutralem Salz, bei 100° getrocknet 2 AgO, C₁₀H₄O₆, erhalten; dasselbe

(1) J. pr. Chem. LIII, 413; Pharm. Centr. 1851, 837. — (2) Wien. Acad. Ber. VI, 546 (1851, Mai); J. pr. Chem. LVI, 72; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 287; Pharm. Centr. 1851, 945. — (3) J. pr. Chem. LIV, 184. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 265; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 353; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 113; J. pharm. [3] XIX, 476; Chem. Gaz. 1851, 233.

Salz schied sich bei dem Abdampfen der überstehenden Flüssigkeit nach kurzer Zeit in etwas größeren Krystallnadeln aus, aber bei dem weiteren freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge bildeten sich kurze, glänzende, in Gruppen vereinigte Krystalle von saurem Silbersalz, bei 100° getrocknet AgO , HO , $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, welches reiner erhalten wurde durch Auflösen des neutralen Silbersalzes in wässriger Citraconsäure bei schwacher Wärme und allmähliches Verdampfenlassen der Flüssigkeit. In letzterer Weise kann auch ein saures Bleioxydsalz, bei 100° getrocknet PbO , HO , $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, erhalten werden. — Gottlieb fand es ferner bestätigt, dafs die Citraconsäure längere Zeit bei 100° im Schmelzen erhalten theilweise zu Itaconsäure wird, was aber nur dann sich deutlich nachweisen läfst, wenn der Versuch mit kleinen Mengen ausgeführt wird.

Von der Ansicht ausgehend, dafs nur zweibasische Säuren Imide und Anile bilden, versuchte Gottlieb die Darstellung dieser Verbindungen der Citraconsäure. — Wird Citraconsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt und im Wasserbad zur Trockene abgedampft, so bleibt ein Gemenge von neutralem und saurem Ammoniaksalz, welches sich besser zur Darstellung des Imids eignet als das reine saure Salz. Wird jenes Gemenge in einer Retorte allmählich erhitzt, so geht anfangs ammoniakhaltiges Wasser über; wenn sich die Temperatur 180° nähert, so bläht sich die gelblich gewordene Flüssigkeit bedeutend auf, die Wasserentwicklung hört auf und das Ganze erstarrt zu einer blasigen bernsteingelben Masse, die bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung und Schmelzen zersetzt wird. Diese Masse ist Citraconimid. Dasselbe hat einen muschligen Bruch, ist unlöslich in kaltem Wasser, wird aber von kochendem Wasser aufgenommen, wobei der Ueberschufs zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt, während der gelöste Theil sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in kleinen, später erstarrenden Tröpfchen ausscheidet. Auch in Weingeist ist das Citraconimid unter ähnlichen Erscheinungen etwas löslich. Es ist zähe

Citracon-
säure.

Citracon-
säure.

und schwer zu pulvern; das Pulver ist weiß und sehr hygroskopisch, und läßt sich vom angezogenen Wasser nur durch Erhitzen auf 180° befreien, wobei es zusammenbackt ohne zu schmelzen (unter Wasser schmilzt es schon bei 100°). Das so getrocknete Pulver ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_5NO_4 = NH_4O, HO, C_{10}H_4O_6 - 4HO$. Bei dem Kochen mit wässerigem Ammoniak löst sich das Citraconimid bald auf, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. In der Flüssigkeit ist ohne Zweifel, an Ammoniak gebunden, *Citraconaminsäure* enthalten, welche indefs nicht rein für sich oder in ihren Salzen dargestellt werden konnte, da sie nicht krystallisirt und eine völlige Umwandlung des Imids in Aminsäure nicht vor sich zu gehen scheint. Das Barytsalz der Citraconaminsäure ist in Wasser löslich, wird durch Alkohol aus dieser Lösung in gelblichen Flocken gefällt, schmilzt im feuchten Zustande leicht. Auch das feuchte Bleioxyd- und Silberoxydsalz, die gleichfalls gelb sind und Pflasterconsistenz haben, schmelzen leicht, aber im trockenen Zustande noch nicht bei 100°.

Bei dem Mengen wasserfreier Citraconsäure mit Anilin tritt bedeutende Wärmeentwicklung ein; nach kurzem Erwärmen der Mischung im Wasserbad erstarrt sie zu einem krystallinischen Brei von *Citraconanil*. Dieses bildet sich auch bei dem Sättigen einer wässerigen Lösung von Citraconsäure mit Anilin und Erwärmen der Flüssigkeit zum Kochen oder Eindampfen derselben im Wasserbad, wo es sich in kleinen undeutlichen Krystallen ausscheidet; so daß ein Anilinsalz der Citraconsäure nur in der kalten Lösung existiren zu können scheint. Auch bei dem Kochen von saurem citracons. Ammoniak mit Anilin bildet sich Citraconanil, und dieselbe Verbindung bleibt als Rückstand, wenn wasserfreie Citraconsäure mit einem großen Ueberschuß von Anilin erwärmt und der Destillation unterworfen wird. Das auf eine dieser Arten gewonnene Citraconanil wird durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser von einer anhängenden geringen Menge einer theerartigen Masse befreit; es

scheidet sich in weissen Nadeln aus, die bei 96° oder in siedendem Wasser schmelzen, über 100° erhitzt unter Entwicklung eines Geruchs nach Rosen sublimiren. Das Citraconanil ist in Weingeist und in Aether leicht löslich; seine Lösungen werden durch Chlorkalk nicht verändert. Es löst sich in der Kälte reichlich in Schwefelsäurehydrat unter rothbrauner Färbung, und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Seine Zusammensetzung ist (nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure) $C_{22}H_9NO_4 = C_{12}H_7N, HO; HO; C_{10}H_4O_6 - 4 HO$. — Bei dem Kochen des Citraconanils mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit bildet sich *Citraconanilsäure*; die Darstellung derselben ist stets mit Verlust verbunden, da die Säure bei dem Kochen ihrer Salze leicht zu Citraconsäure und Anilin zerfällt und andererseits bei dem Kochen des Anils mit wässrigem Ammoniak die Aufnahme von Wasser nur allmählig geschieht. Am besten läßt man die Flüssigkeit nur etwa eine Viertelstunde lang sieden, dann erkalten; auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure fällt die Citraconanilsäure als ein schwerer weißer krystallinischer Niederschlag herab, der mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier ausgepresst wird; von beigemengtem unzersetztem Citraconanil wird die Citraconanilsäure durch Auflösen in einer warmen Mischung von etwa gleichen Theilen 80 procentigem Weingeist und Aether befreit, aus welcher Lösung sie beim Erkalten und Verdampfen zuerst rein, und später erst mit Citraconanil gemengt krystallisirt. So gereinigt, bildet die Citraconanilsäure kleine schwere glänzende Krystalle, deren Lösung sauer reagirt; die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure ist $C_{22}H_{11}NO_6$, beim Erhitzen bis zum Schmelzen wird sie unter Verlust von 2 HO zu Citraconanil. Bei dem Uebergießen der Säure mit wenig Wasser wird kaum etwas davon gelöst; in dem zum Kochen erhitzten Gemenge verschwindet die Säure gänzlich, die dabei eintretende Zersetzung liefs sich wegen unzureichenden Materials nicht genauer untersuchen. Eine

Citracon-
säure.

Citracon-
säure.

mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich, besonders beim Kochen mit Wasser, schwärzt; die entstandene schön roth gefärbte Lösung giebt bei dem Erkalten Krystalle von citracons. Silberoxyd. Bei dem Erwärmen der Säure mit Wasser unter Zusatz von kohlen. Baryt bildet sich citracons. Baryt.

Citraconjodanil, bei 100° getrocknet $C_{22}H_{18}JNO_4$, entsteht leicht bei dem Kochen von Jodanilin mit Wasser und überschüssiger Citraconsäure, unter denselben Umständen wie sie für das Citraconanil (S. 396) angegeben wurden; es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, und scheidet sich dabei in feinen, dem Citraconanil ähnlichen, schwach-gelblichen Nadeln aus. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; beim Erhitzen scheint es theilweise unverändert zu sublimiren, theilweise wird es unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzt. — Aethylanilin gab bei dem Kochen mit Citraconsäure keine Anilverbindung, auch nicht beim Erhitzen des Eindampfrückstandes. Auch Itacon-äthylanilsäure liefs sich nicht erhalten. — Die Bildung des Citraconjodanils spricht für Hofmann's (1) Ansicht, dafs das Jodanilin wie das Anilin eine Amidbase ist (Ammoniak, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch andere Substanzen nicht vertreten sind); das Aethylanilin hingegen als Imidbase (Ammoniak, worin nur 1 Aeq. Wasserstoff unvertreten ist) kann keine Anilverbindung geben.

Itaconsäure.

Die Itaconsäure ergab kein saures Silbersalz; das neutrale itacons. Silberoxyd löst sich nur sehr wenig bei dem Kochen mit wässriger Itaconsäure, und aus der Flüssigkeit krystallisirt dann ein Gemenge von viel Itaconsäurehydrat und wenig neutralem Silbersalz. Auf die bei dem Citraconimid (S. 395) angegebene Weise liefs sich kein Imid der Itaconsäure darstellen.

(1) Jahresber. f. 1849, 396.

Wird Itaconsäurehydrat mit einem Ueberschufs von Itaconsäure. Anilin in einer Retorte etwas über 182° erhitzt, so destilliren Wasser und das überschüssige Anilin über und in der Retorte bleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten rasch krystallinisch erstarrt und hauptsächlich aus *Itaconanilid* besteht. Durch Umkrystallisiren aus siedendem 80procentigem Weingeist wird dasselbe rein erhalten. So gereinigt bildet es eine lockere, schwach glänzende Masse, die in Aether leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem Wasser wenig löslich ist, bei 185° schmilzt und dann krystallinisch erstarrt. Es ist in kleinen Mengen unverändert sublimirbar. Durch verdünnte wässerige Alkalien und verdünnte Säuren wird es nicht verändert (1); zu Schwefelsäure verhält es sich wie das Citraconanil (S. 397). Seine Zusammensetzung ist (nach dem Trocknen bei 100°) $C_{17}H_9NO_2 = C_{12}H_7N, HO, C_5H_2O_3 - 2HO$. — *Itaconanilsäure* kann nicht durch directe Behandlung des Itaconanilids mit Itaconsäure dargestellt werden; bei dem Zusammenschmelzen bleiben beide Körper unverbunden. Doch läßt sich die Itaconanilsäure leicht so darstellen, dafs man einen Ueberschufs von Itaconsäure mit Anilin versetzt, die Lösung des sauren itacons. Salzes zur Trockne eindampft und den Rückstand etwas über 100° erhitzt; alles angewendete Anilin wird hierbei zu Itaconanilsäure, welche sich durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser von anhängender Itaconsäure befreien läßt. So dargestellt bildet sie farblose breite glänzende Nadeln; aus Weingeist krystallisirt bildet sie Anhäufungen tafelförmiger Krystalle. Aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird sie auf Zusatz einer Säure als krystallinischer weißer Niederschlag gefällt. Sie wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 189° unter

(1) Nach einer späteren Mittheilung Gottlieb's (Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 242) bildet sich bei Einwirkung einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäurehydrat auf Itaconanilid eine Verbindung $C_{14}H_{11}(NO_2)_2N_2O_4$; Näheres über dieselbe ist noch nicht bekannt geworden.

Itaconsäure. theilweiser Zersetzung. Die bei 100° getrocknete Itaconanilsäure ergab die Zusammensetzung $C_{22}H_{11}NO_6 = C_{12}H_7N$, HO , $C_5H_2O_3 + HO$, $C_5H_2O_3 - 2HO$. Das Hydrat wie die Salze dieser Säure sind beständiger, als dies bei der Citraconanilsäure der Fall ist. Das itaconanils. Silberoxyd, bei 100° getrocknet AgO , $C_{22}H_{10}NO_5$, bildet einen krystallinischen weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser unter geringer Reduction ziemlich reichlich löst und beim Erkalten der Lösung in breiten glänzenden Nadeln krystallisirt; bei öfterem Wiederholen dieser Operation mengen sich den Krystallen porcellanartige Körner eines nicht näher untersuchten Salzes bei. Bei dem Kochen der Itaconanilsäure mit Wasser und kohlen. Baryt bildet sich, ohne Zersetzung jener Säure, itaconanils. Baryt als farblose gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse, bei 170° getrocknet BaO , $C_{22}H_{10}NO_5$. Auch das Natronsalz ist leicht löslich; die eingedampfte Lösung giebt eine syrupdicke Flüssigkeit, die sich mit der Zeit mit einer schwach krystallinischen Kruste überzieht. Eine Lösung dieses Salzes giebt mit schwefels. Kupferoxyd einen blafsblauen krystallinischen Niederschlag, der bei höherer Temperatur Wasser verliert, bei 160° lebhaft blaugrün wird und dann die Zusammensetzung CuO , $C_{22}H_{10}NO_5$ hat. Das Bleioxydsalz ist ein weisser käsiger Niederschlag, der nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu schönen Krystalldrüsen wird. Bei dem Verdampfen wässriger Itaconanilsäure mit Ammoniak bleibt ein schwer löslicher Rückstand von saurem Ammoniaksalz, das aus heissem Wasser in kleinen Krystallgruppen erhalten werden kann. — Bei dem Erwärmen der Itaconanilsäure auf 190° schmilzt sie ohne merkliche Veränderung; bei dem Erhitzen auf 260° verwandelt sie sich grosstentheils unter Wasserausscheidung in überdestillirende Citraconsäure und Citraconanil, und in zurückbleibende Itaconsäure und Itaconanilid.

Da Gottlieb das Itaconanil nicht erhalten konnte, betrachtet er dies als einen Beweis dafür, daß die Itacon-

säure eine einbasische Säure sei; und da er die Existenz der Itaconanilsäure nachgewiesen hat, glaubt er, Laurent und Gerhardt's Ansicht, nur mehrbasische Säuren geben Anilsäuren, bestätige sich nicht (1).

Itaconsäure.

Die Citraconsäure wird durch Salpetersäure je nach der Concentration der letzteren in verschiedener Weise verändert. Wird Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. mit einer gesättigten Lösung von Citraconsäure gelinde erwärmt, so tritt eine sehr heftige Einwirkung ein, unter Bildung mannichfaltiger Producte, welche Gottlieb später genauer beschreiben wird. (Vgl. Baup's Angaben S. 406.) Mengt man hingegen eine verdünnte Lösung von Citraconsäurehydrat mit etwa dem sechsten Theile Scheidewasser und läßt kochen, so tritt eine ruhige Zersetzung unter langsamer Gasentwicklung ein; läßt man nach $\frac{1}{4}$ - bis $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich porcellanartige Krystallmassen einer neuen Säure, *Mesaconsäure*, aus. Bei dem Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch etwas Mesaconsäure, zuletzt Oxalsäure; außerdem bildet sich bei jener Einwirkung eine gelbe Nitroverbindung, welche der Mesaconsäure hartnäckig anhängt und sie gelb färbt, durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus Wasser oder durch Kochen mit Thierkohle indess entfernt werden kann. — Die Itaconsäure giebt bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure keine Mesaconsäure. — Die reine Mesaconsäure bildet feine schwach glänzende Krystallnadeln, schmeckt herb und sauer, löst sich schwer in kaltem, reichlich in heißem Wasser, ist auch in Weingeist löslich, schmilzt bei 208° zu klarer Flüssigkeit und läßt sich wenige Grade darüber unverändert zu Krystallen sublimiren. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten

Mesaconsäure.

(1) Gerhardt (Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 120) widerspricht der Ansicht, daß genügende Gründe vorliegen, die Itaconsäure für einbasisch zu halten. Auch Wurtz (J. pharm. [3] XIX, 479) ist der Ansicht, die Itaconsäure sei zweibasisch und die von Gottlieb dafür angenommene Formel zu verdoppeln.

Mesaconsäure. krystallinisch. Der Dampf der Säure ist stechend und reizt zum Husten. Die Lösungen derselben röthen stark Lackmus und zersetzen die kohlen. Salze. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_5H_3O_4$ oder $C_{10}H_6O_8$; das durch Füllen der wässerigen mit Ammoniak gesättigten Säure mittelst salpeters. Silberoxydes bereitete neutrale Silbersalz (ein schwerer krystallinischer weißer Niederschlag, welcher durch Licht oder Erwärmen auf 100° nicht verändert wird) ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung AgO , $C_5H_2O_3$ oder $2 AgO$, $C_{10}H_4O_6$. Die Mesaconsäure ist also isomer mit der Citraconsäure und der Itaconsäure.

Mesaconanil vermochte Gottlieb nicht zu erhalten; doch hält er die Darstellung desselben für möglich. Beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung von Mesaconsäure mit Anilin bleibt dieses unzersetzt. Wird das bei dem Verdampfen sich ausscheidende Anilinsalz getrocknet und auf 240° erhitzt, so schmilzt es und ein Gemenge von Anilin, Citraconanil und Wasser destillirt über; zuletzt bleibt ein unbeträchtlicher zäher brauner Rückstand.

Auf Gottlieb's Veranlassung hat Pebal (1) mehrere Salze der Mesaconsäure untersucht, welche er als eine zweibasische Säure erkannte. — Für die bei 100° getrocknete Säure fand er die Formel $C_{10}H_6O_8$ bestätigt; dieselbe Zusammensetzung besitzt die sublimirte Säure. 100 Theile Wasser lösen bei 18° 2,7, kochend 117,9 Th. Mesaconsäure; 100 Th. 90procentigen Weingeists bei 17° 30,6, kochend 95,7 Th. Mesaconsäure. — *Barytsalze*: Das neutrale Salz erhält man durch Sättigen einer siedenden Lösung von Mesaconsäure mit kohlen. Baryt; aus der concentrirten Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten derselben monoklinometrische Krystalle ab ($\infty P . \infty P \infty . + P \infty . - P \infty$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = $68^\circ 30'$, $- P \infty : \infty P \infty = 144^\circ 26'$, $+ P \infty : \infty P \infty = 141^\circ 50'$;

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 129.

vollkommene Spaltbarkeit nach $[\infty P \infty]$, welche die Zusammensetzung $2 \text{BaO}, \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 8 \text{HO}$ besitzen; das Wasser entweicht bei 130° vollständig. Das saure Salz wurde manchmal (nicht immer) so erhalten, dafs von einer Lösung von Mesaconsäure die eine Hälfte mit kohlen. Baryt neutralisirt und dann die andere Hälfte zugefügt wurde; nach dem Concentriren der Flüssigkeit bildeten sich manchmal krystallinische Warzen oder perlmutterglänzende sechsseitige Tafeln von der Zusammensetzung $2 (\text{BaO}, \text{HO}, \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6) + 3 \text{HO}$ (das Krystallwasser geht bei 140° vollständig weg), welche indess schon durch kalten Weingeist zu Säure und neutralem Salze zersetzt werden. — *Silbersalze*: Bei dem Fällen einer kalten, mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung von Mesaconsäure oder einer verdünnten Lösung von neutralem mesacons. Baryt mit salpeters. Silberoxyd entsteht ein käsiger Niederschlag von neutralem Silbersalz, das sich bald körnig absetzt und die Zusammensetzung $2 \text{AgO}, \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$ besitzt; als neutrales mesacons. Natron mit salpeters. Silberoxyd gefällt und das Filtrat mit Weingeist versetzt wurde, entstand ein voluminöser durchscheinender Niederschlag, über Schwefelsäure getrocknet $2 \text{AgO}, \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6 + 2 \text{HO}$. Durch Auflösen des neutralen Salzes in einer siedenden Lösung von Mesaconsäure (von welcher ein Ueberschufs zu vermeiden ist) und Krystallisirenlassen erhält man Nadeln des sauren Salzes, $\text{AgO}, \text{HO}, \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, welches sich in heifsem Wasser ziemlich leicht löst und am Lichte nicht färbt. — *Bleioxydsalze*: Lösungen von neutralem mesacons. Ammoniak oder Baryt geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleioxydsalzen einen krystallinischen weifsen Niederschlag, bei der Siedehitze eine harzartige zähe Masse, die beim Erkalten fest und spröde wird; aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisirt neutrales Salz in kurzen Nadeln. Das bei 130° getrocknete Salz ist $2 \text{PbO}, \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6$, das kalt gefällte enthält lufttrocken noch 3, das mit heifsem Wasser ausgewaschene 2Aeq. Wasser . Das saure Salz, entsprechend

Mesacon-
säure.

wie das saure Silbersalz dargestellt, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln PbO , HO , $C_{10}H_4O_6$. — Bei dem Kochen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Mesaconsäure entweicht Ammoniak, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt saures *Ammoniaksalz*, lufttrocken NH_4O , HO , $C_{10}H_4O_6$, welches in Wasser leicht löslich ist. — Das neutrale *Kalisalz* bildet feine Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Weingeist; das *Natronsalz* krystallisirt in kurzen vierseitigen Prismen, und ist gleichfalls leicht löslich in Wasser. Die *Bereitung* eines Doppelsalzes von Baryt und Kali gelang nicht. — Die *Aethylverbindung* wurde dargestellt durch Destillation von Mesaconsäure, Schwefelsäure und Weingeist; der gereinigte Aether, $2 C_4H_5O$, $C_{10}H_4O_6$, ist eine neutrale, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem obstäblichem Geruch und bitterem Geschmack, 1,043 spec. Gew. bei 20° und dem constanten Siedepunkt 220° bei 737^{mm} Barometerstand; er löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, in jedem Verhältniß in Weingeist und in Aether. Bei Kochen mit Barytwasser bildet er mesacons. Baryt. Die *Darstellung* einer sauren Verbindung von Mesaconsäure und Aethyloxyd gelang nicht. — Endlich giebt *Pebal* noch eine Uebersicht der Eigenschaften, welche die Hydrate und die Salze der Mesaconsäure und der Citraconsäure besitzen, um die Unterschiede zwischen beiden Säuren hervortreten zu lassen.

Auch *Baup* (1) hat Mittheilungen über die Mesaconsäure gemacht, welche er als *Citracartsäure* bezeichnet und als einbasische Säure (im hypothetisch-wasserfreien Zustand $C_5H_2O_3$) betrachtet; seine Versuche wurden schon früher angestellt, aber erst später, als die Abhandlungen von *Gottlieb* und von *Pebal*, veröffentlicht. Die durch Einwirkung von Salpetersäure, welche mit ihrem vierfachen Ge-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 192; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 96 J. pr. Chem. LV, 34; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 49.

wicht Wasser verdünnt war, auf Citraconsäure erhaltene Mesaconsäure löst sich nach Baup in 38 Theilen Wasser von 14°, in 29 Wasser von 22°, in 2,6 Theilen 88procentigen Weingeists von 22°, auch in Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in durchsichtigen gedrückten Prismen. Sie kann schon vor dem Schmelzen sublimiren; auf dem Platinlöffel erhitzt und angezündet verbrennt sie mit blauer Flamme und ohne Kohle zu hinterlassen. Ihre Lösung wird durch basisch-essigs. Bleioxyd und durch salpeters. Quecksilberoxydul weiß gefällt, durch Eisenchlorid in rothen Flocken, durch einfach-essigs. Bleioxyd krystallinisch; die Lösung ihrer Salze wird durch salpeters. Silberoxyd, schwefels. Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gefällt. — *Kalialsalze*: Das neutrale Salz ist sehr zerfließlich; das zweifach-saure Salz krystallisirt in kleinen glimmerähnlichen Blättchen, welche in wenigen Theilen Wasser und nur wenig in Weingeist löslich sind. — *Natronsalze*: Das neutrale Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden; das zweifach-saure Salz bildet kleine, an der Luft sich nicht verändernde rhombische Prismen. — *Ammoniaksalze*: Das einfach-saure Salz krystallisirt nicht. Das zweifach-saure Salz bildet sehr kleine, dreiflächig zugespitzte Prismen NH_4O , $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3 + \text{HO}$, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3$, welche in 8 Theilen Wasser von 15° löslich sind. — *Barytsalze*: Das neutrale Salz bildet durchsichtige vierseitige Prismen oder vierseitige Tafeln, BaO , $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3 + 4 \text{HO}$; die Krystalle verwittern nur in sehr trockner Luft oder in der Wärme, und nehmen an der Luft das verlorne Krystallwasser wieder auf. Das zweifach-saure Salz bildet kleine, an der Luft sich nicht verändernde Krystalle BaO , $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3 + \text{HO}$, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. — Das *Kalksalz* bildet sehr kleine nadelartige Krystalle CaO , $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3 + \text{HO}$, ist in 16,5 Theilen Wasser von 20°, nicht in Weingeist löslich, verliert erst bei etwas erhöhter Temperatur sein Krystallwasser und nimmt es an der Luft wieder auf. — *Bleioxydsalze*: Eine Lösung eines neutralen mesacons. Salzes giebt mit essigs.

Mesaconsäure.

Bleioxyd einen molkigen Niederschlag, welcher allmählig zu kleinen Krystallen wird; bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen scheidet sich das neutrale Salz langsam in kleinen durchsichtigen Prismen ab; das getrocknete Salz ist $PbO, C_5H_2O_3$, die Krystalle ergaben 7,9 bis 8,2 pC. Wasser. Das zweifach-saure Salz scheidet sich nach Zusatz von essigs. Bleioxyd zu Mesaconsäure in kleinen zugespitzten prismatischen Krystallen ab, $PbO, C_5H_2O_3 + HO, C_5H_2O_3$. Ein neutrales mesacons. Salz giebt mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd einen flockigen oder pulverigen Niederschlag, welcher 2 PbO auf 1 $C_5H_2O_3$ zu enthalten scheint. — *Kupferoxydsalze*: Nach Mischung von essigs. Kupferoxyd und Mesaconsäure scheiden sich sehr kleine, intensiv himmelblaue, körnige Krystalle ab, $CuO, C_5H_2O_3 + 2 HO$. Bei der Zersetzung eines neutralen mesacons. Salzes mittelst essigs. oder schwefels. Kupferoxyd erhält man zugleich mit diesem neutralen Salz ein blaß spangrünes, an der Luft leicht verwitterndes basisches Salz.

Bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Citraconsäure bildet sich unter andern eine ölarartige Substanz, die bei dem Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse wird. Wird diese mit Wasser gekocht, so verbreitet sich ein Geruch nach Münze, und die Flüssigkeit schmeckt süß. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser wurde die krystallinische Masse mit heifsem 88procentigem Weingeist behandelt, welcher bei dem Erkalten zwei weißse krystallinische Substanzen von verschiedener Löslichkeit ergab. Beide sind Nitroverbindungen, weiß oder farblos, ohne Geruch oder Geschmack. — Die leichter lösliche Substanz krystallisirt aus Weingeist in weißen gestreiften seideglänzenden Prismen, aus Aether in kleinen durchsichtigen sehr glänzenden Krystallen; sie löst sich leicht in heifsem 88procentigem Weingeist, in 170 Theilen desselben von 10°, in 10000 Theilen Wasser von 10°. In siedendem Wasser schmilzt sie zu durchsichtigen Kügelchen, welche nach dem Erkalten manchmal weich und durchsich-

tig bleiben, aber durch Berührung sogleich hart und undurchsichtig werden. Nach dem Schmelzen erstarrt diese Substanz zu einer blättrig-krystallinischen Masse, aber nicht mehr, wenn sie zu lange erhitzt wurde; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich vollständig unter Verbreitung eines dem des Amyrins ähnlichen Geruchs. In einer Röhre erhitzt giebt sie salpetrige Dämpfe; angezündet verbrennt sie mit Flamme. Sie löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure, und krystallisirt bei dem Erkalten größtentheils wieder aus. — Die schwerer lösliche Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden durchsichtigen vierseitigen Nadeln, auch aus Aether in Nadeln; sie löst sich bei 10° in 2200 Theilen 88procentigen Weingeists, in 1500 Theilen 97procentigen Weingeists, in 24000 Theilen Wasser. Sie schmilzt nicht in siedendem Wasser, löst sich aber etwas darin auf. Selbst nach lange fortgesetztem Schmelzen erstarrt sie zu glänzenden Prismen. Sie verflüchtigt sich vollständig zu kleinen glänzenden Krystallen, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs nach Cumin und Münze. Auch sie löst sich in Schwefelsäure.

*Mesacon-
säure.*

Gädicke (1) empfiehlt zur Reinigung kalkhaltigen Weinsteins, denselben in der 1,25fachen Menge Salzsäure von 1,145 sp. G., die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, zu lösen, und die durch Leinen geseigte Flüssigkeit mit so viel Kalkmilch oder Lösung von kohlen. Natron zu versetzen, dafs noch hinlänglich Salzsäure frei bleibt, um den weins. Kalk aufgelöst zu halten.

Weinsäure.

In einer früheren Untersuchung hatte Fremy (2) gefunden, dafs die krystallisirte Weinsäure (2 HO, C₈H₄O₁₀) bei dem Erhitzen zuerst unter Verlust von $\frac{1}{2}$ HO *Tartrelsäure*, dann nach Verlust von 1 HO in *Tartrelsäure*, endlich nach Verlust von 2 HO in *wasserfreie Weinsäure* übergehe, und dafs dem Wasserverlust eine Abnahme der

*Veränderung
der Weinsäure beim
Erhitzen.*

(1) Arch. Pharm. [2] LXVII, 44; Dingl. pol. J. CXXI, 370; Pharm. Centr. 1851, 956. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXVIII, 353.

Veränderung
der Weinsäure
beim Erhitzen.

Sättigungscapacität entspreche. Laurent und Gerhardt(1) hatten hingegen gefunden, daß die krystallisirte Weinsäure bei vorsichtigem Schmelzen ohne Gewichtsverlust zu *Meta-weinsäure* werde, von derselben Zusammensetzung wie die Weinsäure (die sauren Salze seien gleichfalls RO, HO, $C_8H_4O_{10}$); bei längerem Erhitzen bilde sich auch *Iso-weinsäure* (deren neutrale Salze RO, $C_8H_5O_{11}$); bei stärkerem Erhitzen bilde sich *Isotartridsäure* ($C_8H_4O_{10}$, deren neutrale Salze RO, $C_8H_3O_9$), isomer mit der wasserfreien Weinsäure. Fremy (2) widersprach den Angaben Laurent's und Gerhardt's; aus seiner später veröffentlichten ausführlicheren Abhandlung (3) theilen wir Folgendes mit.

Tartralsäure. — Fein gepulverte, bei 100° getrocknete Weinsäure verliert in einem Oelbad bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 bis 150° Nichts an Gewicht; bei 160 bis 170° beginnt sie zu schmelzen und nach längerem Erhitzen auf 170° zeigt sich ein erheblicher Gewichtsverlust. Je größer dieser ist, um so mehr Tartralsäure hat sich gebildet. Bei Laurent's und Gerhardt's Versuchen, wo Weinsäure mit Zusatz von etwas Wasser geschmolzen wurde, bis das ursprüngliche Gewicht der Weinsäure wieder hergestellt war, und Veränderung der Weinsäure beobachtet wurde, trat nach Fremy doch eine Entwässerung eines Theils der Weinsäure ein, wobei vielleicht das aus diesem ausgetretene Wasser durch den andern Theil der Weinsäure zurückgehalten wurde. Als 30 Grm. Weinsäure während 8 Stunden auf 170° erhitzt wurden, bildete sich zuerst Tartralsäure, dann Tartrelsäure, endlich wasserfreie Weinsäure; auch bildet sich dabei eine geringe Menge saurer Dämpfe. Zur Bereitung möglichst reiner Tartralsäure erhitzte Fremy Weinsäure im Oelbad auf 170°, bis die Weinsäure größtentheils in Tartralsäure (die mit Kalk ein in Wasser lösliches

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 508. — (2) Jahresber. f. 1850, 379. — Ann. ch. phys. [3] XXXI, 329; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 297; in Ausz. Pharm. Centr. 1851, 937.

Salz bildet) umgewandelt war, und so, dafs sich doch noch keine Tartrelsäure gebildet hatte (die in einer Lösung von essigs. Kalk einen Niederschlag hervorbringt). Für die Tartralsäure fand Fremy, indem er sie möglichst vor Feuchtigkeit geschützt analysirte, die Zusammensetzung $C_8H_5\frac{1}{2}O_{11\frac{1}{2}}$ bestätigt. Für den tartrals. Kalk (dargestellt durch Erhitzen der Weinsäure, bis sie nur theilweise zu Tartralsäure geworden war, oder bis sich selbst schon Tartrelsäure zu bilden begonnen hatte, Lösen in kaltem Wasser, Sättigen mit kohlen. Kalk, Füllen des Filtrats mittelst etwas Alkohol, Trocknen des Niederschlags im leeren Raum und dann bei 120°) fand er den Kalkgehalt entsprechend der Formel $1\frac{1}{2} CaO, C_8H_4O_{10}$; für das tartrals. Bleioxyd (dargestellt durch Lösen von tartrals. Kalk in kaltem Wasser, Zersetzen mit Oxalsäure, Niederschlagen der Tartralsäure mit einfach-essigs. Bleioxyd, Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser; oder durch Verwandeln des tartrels. Ammoniaks durch einen Ueberschufs von Ammoniak in tartrals., und Füllen mit einfach-essigs. Bleioxyd) den Oxydgehalt entsprechend der Formel $1\frac{1}{2} PbO, C_8H_4O_{10}$.

Veränderung
der Weinsäure
beim Erhitzen.

Tartrelsäure. — Die Tartrelsäure giebt in wasserfreiem Alkohol gelöst auf Einleiten von trockenem Ammoniakgas einen Niederschlag von zweifach-tartrels. Ammoniak. Die von Laurent und Gerhardt zur Stütze ihrer Ansicht, die tartrels. (isotartrids.) Salze haben die Zusammensetzung $RO, C_8H_3O_9$, angeführten Salze von Baryt und Bleioxyd hält Fremy nicht für rein darstellbar; für das im luftleeren Raum getrocknete Kalksalz fand er die Formel $CaO, C_8H_4O_{10} + HO$, für das später bei 120 bis 140° getrocknete (das feuchte zersetzt sich bei sofortigem Trocknen in höherer Temperatur) $CaO, C_8H_4O_{10}$.

Weins. Bleioxyd ($2 PbO, C_8H_4O_{10}$) verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° Nichts an Gewicht. Wasserfreie Weinsäure gab in wasserfreiem Alkohol gelöst auf Einleiten von Ammoniakgas keinen Niederschlag, und wurde

selbst bei mehrtägigem Verweilen in dieser mit Ammoniakgas gesättigten Flüssigkeit nicht verändert.

Gerhardt (1) beharrt dabei, die von ihm und Laurent gefundenen Resultate als die richtigen zu betrachten.

Kaffeegerbsäure.

In einer Notiz über die Kaffeebohnen theilt Rochleder (2) mit, daß die Kaffeegerbsäure bei der trockenen Destillation anfangs Wasser, dann eine dicke gelbliche Flüssigkeit giebt, während viel Kohle zurückbleibt; das dickflüssige Destillat erstarrt alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse von den Eigenschaften des Brenzcatechins. Rochleder giebt für diese Zersetzung das Schema: $2 C_{14}H_8O_7 = C_{12}H_6O_4 + 16 C + 10 HO$. — Bei achtstündigem Sieden einer wässerigen mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaffeegerbsäure, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, blieb der grösste Theil der Säure unverändert, ein kleiner Theil wurde durch die Einwirkung der Luft zu Viridinsäure. — Wird die Kaffeegerbsäure in einer Lösung, welche zweifach-kohlens. Kalk enthält, der Luft ausgesetzt, so bildet sich aufser Viridinsäure auch ein in Wasser unlöslicher violettschwarzer Körper. — Rochleder fand Pfaff's Angabe nicht bestätigt, daß bei der Fällung des wässerigen Decocts der Kaffeebohnen mit einfach-essigs. Bleioxyd ein Niederschlag erhalten werde, welcher in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit gebe, die bis zu Syrupconsistenz verdunstet durch Alkohol in einen löslichen Theil, Kaffeegerbsäure, und einen unlöslichen Theil, Kaffeesäure, zerlegt werde. Bei dem fractionirten Fällen des Decocts mit einfach-essigs. Bleioxyd enthielt der zuerst entstehende Niederschlag eine kleine Menge einer Säure von den Reactionen der Citronsäure, der später entstehende Niederschlag nur Kaffeegerbsäure. Daraus, daß bei dem voll-

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 182. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 815 (December, 1851); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 194; J. pr. Chem. LVI, 93; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 364.

ständigen Fällen des Decocts mit essigs. Bleioxyd und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff auch Citronensäure in die Flüssigkeit übergehe, will Rochleder die abweichenden Resultate erklären, welche er früher (1) erhielt; er spricht jetzt bestimmt aus, in den Kaffeebohnen sei aufser Spuren von Citronensäure nur Kaffeegerbsäure, nicht auch noch eine davon verschiedene Kaffeesäure, enthalten.

R. Schwarz (2) hat die Königschinarinde untersucht, welche neben Chinin und Cinchonin Chinasäure, Chinoväsäure, Chinagerbsäure und das aus der letzteren entstehende Chinaroth enthält. In dem wässerigen Decoct der Rinde ist nur wenig Chinoväsäure und Chinaroth enthalten, während durch wiederholtes Auskochen mit Wasser die Chinasäure und die Chinagerbsäure vollständig ausgezogen werden können. — Zur Darstellung der *Chinoväsäure* wurde die mit siedendem Wasser erschöpfte Rinde mit dünner Kalkmilch gekocht, und die filtrirte gelbliche Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, die in gelatinösen Flocken ausgeschiedene Chinoväsäure durch Umwandeln in Kalksalz, Behandeln der Lösung desselben mit Thierkohle und Zersetzen mit Salzsäure gereinigt; bei 100° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_3$ (vgl. S. 416). — Zur Untersuchung der in der Rinde nur in sehr kleiner Menge enthaltenen *Chinagerbsäure* wurde die Chinarinde mit Wasser ausgekocht, aus dem Decoct durch Magnesia etwas Chinaroth aufgenommen, die Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd gefällt, der rothbraune Niederschlag in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei (bei welchem Chinoväsäure und etwas Chinaroth zurückblieb) getrennte Flüssigkeit mit dreibasisch-essigs. Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure behandelt (Chinaroth blieb mit etwas Bleioxyd ver-

Kaffeegerbsäure.

Chinagerbsäure. (China regia.)

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 527. — (2) Wien. Acad. Ber. VII, 247 (1851, Juli); J. pr. Chem. LVI, 76; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 330; Pharm. Centr. 1852, 193.

Chinagerbsäure. (China regia.)

bunden ungelöst), die essigs. Lösung mit Ammoniak gefällt, der lichtgelbe Niederschlag in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit durch Zusatz von wenig alkoholischer Lösung von essigs. Bleioxyd von etwas Schwefelwasserstoff befreit und nach dem Filtriren durch mehr von einer solchen Lösung ausgefällt; dem auf letztere Art erhaltenen lichtgelben Niederschlag, im luftleeren Raum bei sorgfältiger Vermeidung von Sauerstoffzutritt getrocknet, giebt Schwarz die Formel $C_{14}H_6O_7$, $2 PbO + C_{14}H_6O_7$, PbO, HO . Für das Hydrat der Chinagerbsäure nimmt er die Formel $C_{14}H_8O_9$ an; durch Zersetzen des Bleioxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten der wässerigen Lösung im luftleeren Raume erhielt er die freie Säure als eine stark hygroskopische gelbe Masse, die indess ungeachtet des möglichsten Abschlusses von Luft schon etwas durch Sauerstoffabsorption verändert war. Bei dem Sieden einer concentrirten wässerigen Lösung von Chinagerbsäure mit etwas Salzsäure zersetzt sich erstere, unter Ausscheidung rother Flocken, die in Alkalien sich mit lauchgrüner Farbe lösen. Bei der trocknen Destillation der Chinagerbsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Phenol. Die Chinagerbsäure absorbirt mit Begierde Sauerstoff; bei Gegenwart von etwas Ammoniak bildet sich in einer Lösung derselben an der Luft etwas Kohlensäure und Chinaroth $C_{12}H_7O_7$, wie Schwarz annimmt nach dem Schema $C_{14}H_8O_9 + 3 O = C_{12}H_7O_7 + 2 CO_2 + HO$. — Chinaroth wurde dargestellt durch Ausziehen der mit Wasser ausgekochten Rinde mit verdünntem Ammoniak, und Ausfällen der Chinovasäure und des Chinaroths aus der rothbraunen Flüssigkeit mittelst überschüssiger Salzsäure, Behandeln des Niederschlags mit Kalkmilch, Trennen des löslichen chinovas. Kalks von der unlöslichen Verbindung des Chinaroths mit Kalk, Zersetzen der letztern mittelst verdünnter Salzsäure, und Reinigen des ausgeschiedenen Chinaroths durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, und durch Lösen in Weingeist und Abdampfen der Lösung.

Das so erhaltene getrocknete Chinaroth ist chocoladebraun, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht mit dunkelrother Farbe löslich; bei 100° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{12}H_7O_7$. Aus der leichten Veränderung der Chinagerbsäure zu Chinaroth leitet Schwarz den geringen Gehalt der Rinde an ersterer und den reichlichen Gehalt derselben an letzterem ab.

Chinagerbsäure (China regio.)

Hlasiwetz (1) hat die Rinde von China nova untersucht, welche als Hauptbestandtheile eine Gerbsäure, s. g. Chinaroth, Chinovasäure, Chinasäure und nach Gruner eine besondere organische Base enthält.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.)

Chinovagerbsäure. — Ein wässriges Decoct der Chinovarinde ist rothbraun und etwas trübe und enthält die grösste Menge der Gerbsäure in Lösung; außerdem sind theils gelöst, theils suspendirt viel Chinaroth, etwas Chinasäure, Chinovasäure, Gummi und unorganische Salze darin enthalten. Einfach-essigs. Bleioxyd giebt damit einen chocoladebraunen Niederschlag, in welchem alle Schwefel- und Phosphorsäure, fast alles Chinaroth und etwas Gerbsäure enthalten sind. Die davon getrennte Flüssigkeit wird in drei Theile getheilt, das eine Drittheil mit basisch-essigs. Bleioxyd vollständig ausgefällt, und die zwei andern Drittheile damit vermischt; der so sich bildende lichtbraune Niederschlag enthält Chinovasäure, die letzten Spuren Chinaroth und etwas Gerbsäure. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei neuem Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd einen isabellfarbigen Niederschlag von chinovagerbs. Bleioxyd, der unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, und aus dem Filtrat durch Zusatz von vielem Alkohol reines chinovagerbs. Bleioxyd gefällt. Die hieraus durch

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 265 (März 1851); Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 129; J. pr. Chem. LV, 411; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 849; Chem. Gaz. 1851, 421. 441.

Chinoverb-
säure. (Rinde
von China
nova.)

Schwefelwasserstoff unter Wasser abgeschiedene Säure bildet nach dem Eindampfen (in einem Kohlensäurestrom) eine durchsichtige bernsteingelbe spröde Masse, die sich in Wasser und Alkohol klar löst, in Aether aber unlöslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, durch Ammoniak braun gefärbt; sie läßt sich mit verdünnten Mineralsäuren ohne Veränderung kochen, fällt Lösungen von Leim und weins. Antimonoxyd-Kali nicht, reducirt Gold- und Silbersalze; mit Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden zusammengebracht wird sie durch den Sauerstoff der Luft rasch oxydirt. Die bei 100° getrocknete Säure ist nach Hlasiwetz $C_{14}H_8O_7$, HO, wonach diese Säure gleiche Zusammensetzung mit der, übrigens davon verschiedenen, Kaffeegerbsäure (1) hätte. Ein Bleisalz von constanter und einfacher Zusammensetzung wurde nicht erhalten; Hlasiwetz untersuchte mehrere Bleioxydverbindungen, die er als aus Säure und Bleioxyd oder auch Bleioxydhydrat in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt betrachtet. An Kupferoxyd kann die Säure nicht ohne Zersetzung gebunden werden; in den damit gebildeten Salzen (von wechselnder Zusammensetzung) ist nach Hlasiwetz aufser Kupferoxydul und Wasser eine Säure $C_{14}H_7O_8$ enthalten.

Chinovaroth. — Das Chinovaroth ist in der Rinde in großer Menge fertig gebildet enthalten; die ersten Bleiniederschläge, die in einem wässerigen oder alkoholischen Auszug der Rinde durch einfach-essigs. Bleioxyd entstehen, enthalten es fast ausschließlich. Bei der Zersetzung eines solchen Niederschlags durch Schwefelwasserstoff unter Wasser bleibt das Chinovaroth bei dem Schwefelblei, und kann hieraus durch Auskochen mit Alkohol und Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser in braunrothen Flocken erhalten werden. Es wird ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid nicht mehr grüne Färbung (durch

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 525.

Chinovagerbsäuregehalt) hervorbringt; von beigemengter Chinoväsäure wird es so gereinigt, daß man es wiederholt mit Kalkmilch kocht, den gebildeten chinovas. Kalk auswascht, die unlösliche Verbindung von Chinovaroith mit Kalk durch Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Chinovaroith in verdünntem Ammoniak löst und mit Salzsäure wieder fällt, es endlich noch feucht in Weingeist auflöst und durch Eingießen der Lösung in vieles Wasser wieder ausfällt. Das getrocknete Chinovaroith bildet schwarze glänzende harzartige Massen und giebt ein dunkelrothes Pulver; es ist in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Weingeist und Aether, wird durch verdünnte Säuren nicht verändert, giebt in weingeistiger Lösung mit Eisenchlorid keine erhebliche Farbenreaction, wird durch weingeistiges einfach-essigs. Bleioxyd vollständig gefällt. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten ist nach Hlasiwetz $C_{12}H_6O_5$, wonach es von der Chinovagerbsäure um $C_2H_2O_2$ verschieden wäre, welche letztere Elemente Hlasiwetz in der Chinovagerbsäure als in Form eines Kohlehydrats enthalten betrachtet, insofern durch Kochen einer Chinovagerbsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure sich eine Substanz bilde, welche beim Erhitzen mit alkalischer Kupferoxydlösung die Zuckerreaction zeige. Beim längeren Stehen concentrirter Lösungen von Chinovagerbsäure an der Luft setzt sich ein rothes Pulver ab, welches Hlasiwetz für Chinovaroith hält. In seinen Bleioxydverbindungen erleide das Chinovaroith eine Oxydation und Wasserausscheidung, so daß dann darin eine Substanz $C_{12}H_4O_5$ enthalten sei.

In jener Flüssigkeit, aus welcher das reine chinovagerbs. Bleioxyd ausgefällt wurde, ist nach Hlasiwetz *Gummi* oder ein isomeres Kohlehydrat enthalten. Die mittelst Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreite Flüssigkeit giebt bei dem Eindampfen ein bräunliches Extract; stehe eine solche Flüssigkeit, welche freie Essigsäure enthält, längere Zeit an der Luft, so bilde sich aus dem Kohlehydrat zuerst Traubenzucker und dann aus diesem Apoglucinsäure.

Chinovagerbsäure. (Rinde von China nova.)

Chinovagerbsäure. (Rinde von *China nova*.)

Zur Nachweisung der *Chinasäure* in der Chinovarinde wurde das Decoct von 1 Pfund Rinde noch heifs mit Kalkmilch behandelt, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt (wobei sich die Chinovasäure und etwas Gyps abschied), das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterworfen; es ging eine gelbe Flüssigkeit von beifsendem Geruch über, welche die Reactionen des Chinons zeigte. Chinovagerbsäure, Chinovarothe oder Chinovasäure giebt bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon.

Unreine *Chinovasäure* wird durch Auskochen der Rinde (besser der schon einmal mit Wasser ausgezogenen, die dadurch von der Hauptmenge des verunreinigenden Chinarothe befreit ist) mit Kalkmilch und Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure erhalten. Die Reinigung geschieht am besten durch Auflösen der Säure in Kalkmilch, Entfärben des Filtrats durch etwas Thierkohle und Ausfällen mittelst Salzsäure, und Wiederholen dieser Operationen, bis die Chinovasäure schneeweisse Flocken bildet. Sie läfst sich nur schwierig vollständig auswaschen. Wasserfrei wird sie nach *Hlasiwetz* nur erhalten durch monatlanges Trocknen im luftleeren Raume, oder längeres Erwärmen auf 160 bis 190°; ihre Zusammensetzung sei dann $C_{12}H_9O_3$; weniger stark getrocknete Präparate enthalten noch Wasser in verschiedenen Proportionen. Die Chinovasäure sei identisch mit der *Chiococcasäure* (1), und beiden komme auch dieselbe Zersetzung zu. Bei trockener Destillation der Chinovasäure gehe zuerst Aldehyd über, dann eine im Retortenhals harzig erstarrende Substanz $C_{34}H_{26}O$. Bei der trockenen Destillation mit Kalk bilde sich Metaceton und dieses Harz. Bei der Oxydation durch kochende Salpetersäure werde ein weifser amorpher Körper $C_{24}H_{15}O_{11}$ und ein hellgelbes Harz $C_{20}H_{13}O_8$ gebildet.

(1) Jahresber. f. 1850, 389.

Eine organische Base konnte Hlasiwetz selbst bei wiederholter Verarbeitung größerer Mengen der Rinde von China nova nicht erhalten, und er ist der Ansicht, eine solche sei entweder gar nicht oder doch mindestens nicht in jeder Art dieser Rinde enthalten.

Chinoverb-
säure. (Rinde
von China
nova)

R. Schwarz (1) hat das Kraut der *Asperula odorata* untersucht. Er fand darin neben Cumarin, welches schon früher darin nachgewiesen worden war, mehrere organische Säuren. Das wässerige Decoct des Krautes giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen schmutzig grünen Niederschlag *A*; die davon getrennte gelbe Flüssigkeit giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen citrongelben Niederschlag *B*, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag *C*. — Der Niederschlag *A* enthält außer Schwefelsäure und Phosphorsäure eine eigenthümliche eisen-grünende Gerbsäure, welche als Aspertansäure bezeichnet wurde, theilweise verändertes Chlorophyll, kleine Mengen Fett und Cumarin, und vielleicht Catechusäure und Citron-säure. Er löst sich theilweise in Essigsäure (aus dem, was ungelöst bleibt, erhielt Schwarz eine der Citronsäure sich ähnlich verhaltende Säure, die indess nicht krystallisirt erhalten werden konnte); die Lösung giebt auf Zusatz von sehr wenig basisch-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen bei 100° grün wird und in welchem Schwarz einen Gehalt an Catechusäure vermuthet, bei Zusatz von mehr basisch-essigs. Bleioxyd eine gelbe Fällung von aspertans. Bleioxyd. Weder dieses aspertans. Salz noch andere Bleisalze dieser Säure, die aus dem weingeistigen Decoct des Krautes dargestellt wurden, ergaben einfache Formeln; Schwarz betrachtet sie als Verbindungen von $C_{14}H_5O_8$ oder $C_{14}H_7O_7$ mit Bleioxyd und Bleioxydhydrat in sehr wechselnden Verhältnissen. Die aus

Aspertann-
säure. (Kraut
der *Asperula
odorata*)

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 446 (1851, April); J. pr. Chem. LV, 398; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 333; Pharm. Centr. 1851, 929; Chem. Gaz. 1852, 61.

Aspertann-
säure. (Kraut
der *Asperula*
odorata.)

einem solchen Bleioxydsalz durch Vertheilen in Wasser, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der gelben Lösung im Wasserbad in einem Strom von Kohlensäure erhaltene *Aspertannsäure* betrachtet er als $C_{14}H_9O_9$; sie bildet eine schwach bräunliche, geruchlose, säuerlich und zusammenziehend schmeckende Masse, die leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether ist, an der Luft begierig Feuchtigkeit und auch Sauerstoff anzieht. Ihre wässrige Lösung giebt mit reducirtem wässrigem Eisenchlorid grüne Färbung ohne Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd Abscheidung von reducirtem Silber, mit Eiweiß und Leimlösung keine Fällung. Mit Alkalien färbt sich die Lösung der Säure braun, und die Flüssigkeit wird an der Luft bald dunkler, nach Schwarz unter Bildung einer Säure, die in Verbindung mit Basen die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_7$ habe. Bei gelindem Erwärmen der Säure mit kohlen. Kupferoxyd bildet sich eine grüne Lösung, aus welcher Alkohol ein grünes Salz fällt; Schwarz nimmt hierin Kupferoxydul und eine Säure $C_{14}H_7O_{10}$ an. Bei dem Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit mäsig verdünnter Schwefelsäure wird erstere zersetzt, nach Schwarz's Ansicht unter Bildung einer Säure, welcher im freien Zustand die Formel $C_{12}H_6O_8$ zukomme. — Der Niederschlag *B* enthält ebenfalls Aspertannsäure, etwas Rubichlorsäure und Spuren von Cumarin. Die meiste *Rubichlorsäure* ist, nebst etwas Zucker, in dem Niederschlage *C* enthalten; diese Säure ist nach Schwarz identisch mit der in der Krappwurzel enthaltenen, von Rochleder ebenso bezeichneten Säure (vgl. bei den Farbstoffen der Krappwurzel) und giebt bei dem Erwärmen mit Salzsäure wie diese *Chlorrubin* und Ameisensäure.

Moringerb-
säure und
Morin.

R. Wagner (1) hat seine früheren Untersuchungen (2) über die Farbstoffe im Gelbholz (von *Morus tinctoria*)

(1) J. pr. Chem. LII, 449; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 315; Pharm. Centr. 1851, 285. 406; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 104; J. pharm. [3] XXII, 66. — (2) Jahresber. f. 1850, 528.

fortgesetzt, und jetzt hauptsächlich die Zersetzungsproducte der Moringersäure und des Morins erörtert.

Bei dem Erhitzen der *Moringersäure* schmilzt sie und zersetzt sich dann zu Kohlensäure, eine überdestillirende farblose Flüssigkeit und Kohle. Die übergehende Flüssigkeit erstarrt bald zu einer nach Phenol riechenden krystallinischen Masse, die durch Auspressen zwischen Fließpapier und Sublimiren gereinigt wird. Dieses krystallinische Zersetzungsproduct bezeichnet Wagner als *Brenzmoringersäure* (*Pyromoringersäure*), oder auch als *Phensäure* oder *Phenylsäure* (1), weil diese Säure 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als das Phenol oder die phenylige Säure. Die Pyromoringersäure löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen glänzenden Krystallen ab, nach Naumann's Bestimmung in rechteckigen Säulen mit einer auf die schmalen Flächen gerade aufgesetzten Zuschärfung, wobei die Zuschärfungsflächen unter 116° zusammenstoßen. Die bei 80° getrockneten Krystalle schmelzen bei 100° ; die geschmolzene Masse beginnt bei 130° zu verdampfen und kommt bei 240 bis 245° in lebhaftes Sieden; die farblosen Dämpfe condensiren sich zu einer später krystallinisch erstarrenden farblosen Flüssigkeit. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure reagirt kaum merklich sauer, und schmeckt etwas bitterlich; ihre wässerige Lösung reducirt leicht Gold-, Platin- und Silbersalze, verändert Eisenoxydulsalze nicht und giebt mit Eisenchlorid oder Eisenoxydoxydullösung eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkali in eine dunkelrothe übergeht. Ein Tropfen der concentrirten wässerigen Lösung der Säure bringt in Kalkmilch eine lebhaft grüne und dann braune Färbung hervor. Der reinen, von unkrystallisirbarem Oel vollständig befreiten Säure kommt die Reaction nicht zu, dafs damit getränktes und

(1) Später (1852; J. pr. Chem. LV, 65) bezeichnete Wagner diese Säure als *Oxyphensäure*.

Moringerb-
säure und
Morin.

dann durch verdünnte Salzsäure gezogenes Fichtenholz sich violett färbt. Mit Leimlösung, weins. Antimonoxyd-Kali und Chininsalzen giebt die Pyromoringerbsäure keine Fällung. Eine mit Kali versetzte Lösung von schwefels. oder essigs. Kupferoxyd wird durch Pyromoringerbsäure in der Siedehitze reducirt. Bei Destillation der Pyromoringerbsäure mit überschüssigem Alkali geht sie unverändert über. Ihre Lösung in wässrigem Alkali wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption grün, braun und bald undurchsichtig und schwarz. Die bei 80° getrocknete Säure ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$, dem mit einfach-essigs. Bleioxyd gebildeten weissen Niederschlag giebt Wagner die Formel $C_{12}H_4Pb_2O_4$. Er glaubt, dafs die Brenzmoringerbsäure mit Zwenger's (1) Brenzcatechin identisch sei.

Mit concentrirter Salpetersäure bildet die Moringerb-säure Styphninsäure (Oxypikrinsäure). Mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure zerstört. Bei dem Kochen derselben mit Wasser und braunem Bleihyperoxyd bildet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit einem humusartigen Körper. Bei dem Zusammenreiben der trocknen Säure mit Bleihyperoxyd zeigt sich Entzündung unter Funkensprühen und Verbreitung eines stechenden Geruchs; bei dem Zusammenreiben mit chlors. Kali findet heftige Detonation statt. In wässriger Moringerb-säure, die in einem verschlossenen Glase während 3 Monaten oft dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war, schien sich Phenol gebildet zu haben.

Bei dem Zusammenreiben fein gepulverter Moringerb-säure mit Schwefelsäurehydrat entsteht eine braungelbe Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen eine ziegelrothe krümelige Masse, *Rufmoringerbsäure*, absetzt, die mit der geringsten Menge Kali oder Ammoniak eine prächtig

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 327; Berzelius' Jahresber. XXII, 253.

carminrothe Lösung giebt. Zur Reinigung der Rufimorinsäure wird sie mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nur noch schwach sauer reagirt, in der kleinsten Menge siedenden Alkohols gelöst, die filtrirte Lösung im Wasserbad concentrirt und dann unter fortwährendem Umrühren in die fünfzigfache Menge kalten Wassers gegossen; der voluminöse flockige rothe Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier geprefst und bei niederer Temperatur getrocknet. Oder man verdünnt die rothe Flüssigkeit, die durch Digestion der Moringersäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, mit Wasser, neutralisirt sie genau mittelst kohlen. Natrons, setzt einige Tropfen Essigsäure zu, und fällt mit einer siedenden Lösung von einfach-essigs. Kupferoxyd; der rothbraune Niederschlag von rufimorins. Kupferoxyd wird in Wasser suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wo ein Theil der Säure sich in Wasser löst, ein anderer bei dem Schwefelkupfer bleibt und diesem durch siedenden Alkohol entzogen wird; die Lösungen werden im Wasserbade eingedampft. Die getrocknete Rufimorinsäure ist eine dunkelrothe Masse, fein zertheilt schön roth. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether; die kleinste Menge Ammoniak macht sie aber in jedem Verhältniß in Wasser löslich. Die Lösungen zeigen eine schwach saure Reaction. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Rufimorinsäure mit rother Farbe, und ist daraus zum kleinen Theil durch Wasser fällbar; in Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. Mit ätzenden und kohlen. Alkalien giebt sie carminrothe Lösungen, die an der Luft nur langsam die rothe Farbe verlieren. Eine wässerige, mit einer Spur Ammoniak versetzte Lösung gab mit Alaunlösung, Zinnchlorür und Chlorbaryum keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von Ammoniak rothe Fällung; mit Bleioxydsalzen gab sie rothe, mit essigs. Kupferoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul braunrothe, mit schwefels. Zinkoxyd und salpeters. Silberoxyd keine Fällung, mit Eisenchlorid eine

Moringersäure und Morin.

Moringerb-
säure und
Morin.

dunkelbraune Färbung ohne Niederschlag; bei dem Einleiten von Chlor wurde die Säure unter Ausscheidung brauner Flocken zersetzt. Eine alkoholische Lösung der Säure giebt mit alkoholischer Kalilösung einen dunkelrothen zähen Niederschlag. Mit Salpetersäure erhitzt bildet die Rufimorinsäure viel Oxalsäure und etwas von einer nicht näher bestimmten Nitrosäure. Bei dem Kochen der Rufimorinsäure mit wässrigem Aetzkali oder Barytwasser wird sie wieder zu Moringersäure, die indeß unter diesen Umständen theilweise zersetzt wird. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_{14}H_7O_8$, der Oxydgehalt der bei 100° getrockneten Bleioxydverbindung (aus alkoholischer Lösung der Säure durch alkoholische Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd gefällt) und Kupferoxydverbindung den Formeln $C_{14}H_7O_8$, 2 PbO und 2 $C_{14}H_7O_8$, 3 CuO. — Wagner betrachtet es als wahrscheinlich, daß die Rufimorinsäure und die von Warren de la Rue aus der Cochenille dargestellte Carminsäure (1) identisch seien.

Das *Morin* bleibt bei 250° ziemlich unverändert; bei 300° schwärzt es sich, und unter Entwicklung von viel Kohlensäure und Bildung einer ziemlichen Menge Phenol geht eine kleine Menge eines gelben Oels über, welches zu Krystallen von Pyromoringersäure erstarrt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Morin eine dunkelgelbbraune Lösung, die auf Zusatz von Wasser unverändertes Morin ausscheidet, und beim Erhitzen unter Bildung von schwefliger Säure und Phenol zersetzt wird.

Kinogerb-
stoff.

Gerding (2) hat Beiträge zur näheren Kenntniß des Kinogerbstoffes mitgetheilt. Er stellte diesen aus afrikanischem Kino dar. Indem er zur Bereitung im Wesentlichen Berzelius' Methode befolgte (das Kino mit Wasser auszog, aus dem Auszug den Gerbstoff mit Schwefelsäure

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 789. — (2) Arch. Pharm. [2] LXV, 283; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 305.

fällte, den ausgewaschenen Niederschlag in siedendem Wasser löste und die Schwefelsäure mittelst kohlen. Baryts abschied), erhielt er einmal ein Präparat, welches bei 100° getrocknet im Mittel 44,72 pC. Kohlenstoff und 4,21 Wasserstoff, ein zweitesmal ein solches, welches im Mittel 42,80 pC. Kohlenstoff und 3,66 Wasserstoff ergab. Einen reineren Gerbstoff erhält man nach Gerding, wenn man den durch rasches Auslaugen gewonnenen Kinoauszug mit einer heißen Lösung von Hausenblase fällt, und den fleischfarbenen Niederschlag rasch in 95procentigem Weingeist kocht; die entstehende rothe Lösung hinterläßt nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure den Kinogerbstoff. Der so dargestellte Gerbstoff ergab im Mittel 48,32 pC. Kohlenstoff und 4,28 Wasserstoff. Er bildet eine rothe rissige Masse, löst sich leicht in Wasser, leichter noch in Weingeist, fast gar nicht in Aether; er giebt bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure. Alkalien verursachen im Allgemeinen in der Lösung des Gerbstoffes röthere Färbung und röthliche Trübung; durch essigs. Bleioxyd wird die Lösung blafsroth gefällt. Mit schwefels. Eisenoxydul giebt die Lösung keine Trübung, mit Eisenoxydsalzen eine schwärzlich-grüne Verbindung. Chlor läßt die Lösung gelb gefärbt werden; kalte Salpetersäure färbt sie blasser roth und später gelb; bei dem Kochen des Gerbstoffes mit Salpetersäure wird er zu Oxalsäure; Salzsäure fällt die Gerbstofflösung nach einiger Zeit blafsroth. Der Gerbstoff wird in wässriger Lösung durch den Zutritt der Luft allmählig verändert. Aus dem an der Luft stehenden wässrigen Kinoauszug scheidet sich innerhalb einiger Wochen ein hellrother Brei ab; ein eben solcher scheidet sich in größerer Menge ab bei dem Erkalten der Flüssigkeit, die durch Kochen von Kino mit Wasser erhalten wird; auch in der Lösung von reinem Gerbstoff bildet sich an der Luft dieses Sediment. Gerding nennt es *Kinoroth*; er fand in einer solchen, bei 50 bis 60° getrockneten Substanz im Mittel 37,55 pC. Kohlenstoff und

Kinogerb-
stoff.

Kinogerbstoff.

3,82 Wasserstoff, in der von einer andern Bereitung 34,96 pC. Kohlenstoff und 3,96 Wasserstoff. Das Kinoroth löst sich in Alkalien mit rother Farbe und ist durch Säuren wieder fällbar. Bei dem Kochen des Kinoroths mit concentrirter Salzsäure löst es sich mit violetter Farbe, und bei dem Erkalten oder Verdünnen der Lösung scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver, *Kinobraun*, aus. Dieses Kinobraun löst sich in Weingeist mit violettrother, in Essigsäure bei Erwärmen mit ponceaurother Farbe; ein Präparat (bei 100° getrocknet) ergab im Mittel 44,91 pC. Kohlenstoff und 4,29 Wasserstoff, ein anderes 45,89 pC. Kohlenstoff und 4,55 Wasserstoff. Gerding glaubt, dafs dieses Kinobraun in der Färberei Anwendung finden könne.

Komensäure.

H. How (1) hat Salze und Zersetzungsproducte der Komensäure untersucht, welche Säure von Robiquet (2) (der sie Parameconsäure nannte) entdeckt, von Liebig (3) (der sie zuerst Metameconsäure, dann Komensäure nannte) und von Stenhouse (4) genauer untersucht worden war. How bereitete dieselbe nach der von Gregory modificirten Methode Robiquet's, durch Kochen von rohem mecons. Kalk (oder besser von dem daraus durch Behandlung mit kochendem Wasser und Salzsäure erhaltenen sauren Salz) mit so viel ziemlich concentrirter Salzsäure, als zu seiner Lösung hinreichend ist. Zur Reinigung der Säure, die sich in dunkel gefärbten harten krystallinischen Körnern absetzt, kochte er diese unter allmählichem Zusatz von Ammoniak so lange mit Wasser, bis Alles gelöst war (ein Ueberschufs an Ammoniak und zu langes Kochen sind zu vermeiden, weil sonst Zersetzung eintritt), und filtrirte so-

(1) Edinb. Phil. Trans. XX, Part II, 225; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 65; im Ausz. Chem. Gaz. 1851, 328. 348; Chem. Soc. Qu. J. IV, 363; Pharm. Centr. 1852, 33; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 484. — (2) Ann. ch. phys. [2] LI, 236; Berzelius' Jahresber. XIII, 243. — (3) Ann. Ch. Pharm. VII, 237; Berzelius' Jahresber. XIV, 240; ferner Ann. Ch. Pharm. XXVI, 148; Berzelius' Jahresber. XIX, 378. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 18; LI, 231; Berzelius' Jahresber. XXV, 490.

gleich; bei ruhigem Stehen der Lösung setzt sich das Am- Komensäure.
 moniaksalz in gelben harten Krystallen ab, bei Umschütteln
 in weichen seideartigen Prismen, die sich weniger leicht
 auswaschen lassen; das mehrmals aus siedendem Wasser
 umkrystallisirte Salz bildet strahlenförmige blendendweiße
 vierseitige Prismen, und aus der Lösung dieser Krystalle
 (welche stets einen schwachen Stich ins Strohgelbe hat)
 schlägt concentrirte Salzsäure die Komensäure in Form
 eines schweren weißen krystallinischen Pulvers nieder. Bei
 dem Umkrystallisiren der Säure aus siedendem Wasser,
 worin sie nicht sehr löslich ist, scheidet sie sich in bei-
 nahe farblosen Körnern und Krusten und in schwach gelb-
 lich-rothen kurzen prismatischen oder blätterigen Krystal-
 len ab.

Saures *Ammoniaksalz*, auf die eben angegebene Weise
 dargestellt, bildet weiße quadratische Prismen, die sich in
 siedendem Wasser leicht, in Alkohol wenig lösen; es reagirt
 stark sauer und schlägt sich selbst aus einer Lösung
 der Säure in einem Ueberschufs von heifser Ammoniak-
 flüssigkeit nieder, wenn das Kochen nicht fortgesetzt wird.
 Seine Zusammensetzung ist $\text{NH}_4\text{O}, \text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8 + 2 \text{HO}$.
 Auf Zusatz von starkem Weingeist zu einer kalt gesättigten
 alkalischen Lösung der Komensäure in Ammoniak erhält
 man ein Salz in Form strahlenförmiger Prismen, welches
 1 Atom Wasser mehr enthält. Das trockene Ammoniak-
 salz läßt sich ohne Veränderung auf 177° erhitzen; in
 einer geschlossenen Röhre auf 199° erhitzt wird es schwarz
 und schmilzt unter Bildung von Komenaminsäure (vgl.
 S. 429 f.). — Saures *Kalisalz* scheidet sich bei dem Erkalten
 der Lösung ab, welche durch Kochen von Meconsäure mit
 einem geringen Ueberschufs von kaustischem Kali erhalten
 wird; mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus siedendem
 Wasser umkrystallisirt bildet es kurze quadratische Nadeln
 $\text{KO}, \text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8$. — Durch Kochen von Komensäure mit
 ziemlich concentrirtem wässrigem Aetznatron erhält man
 eine Lösung, die beim Erkalten warzenförmige Massen und

Komensäure. durchsichtige Prismen ausscheidet; bei dem Umkrystallisiren scheidet sich dieses saure *Natronsalz* erst nach starker Concentration der Lösung aus, in warzenförmigen Massen, aus mikroskopischen vierseitigen Prismen bestehend, bei 100° getrocknet $\text{NaO, HO, C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8$. — Neutrale Salze der Komensäure mit Alkalien lassen sich im festen Zustande nicht darstellen. — *Kalksalze.* Die Komensäure treibt bei dem Vermischen mit Wasser und überschüssigem kohlen. Kalk aus letzterem schon in der Kälte die Kohlensäure aus; nach dem Kochen scheiden sich aus der Lösung nur wenige Krystalle, wohl von saurem Salz, aus, während der größte Theil der Komensäure mit Kalk verbunden bei dem kohlen. Kalk zurückbleibt. Nach Zusatz einer kalt gesättigten wässerigen Lösung des sauren Ammoniaksalzes zu Chlorcalciumlösung scheiden sich bald glänzende durchsichtige rhombische Krystalle von saurem Kalksalz ab, die sich in siedendem Wasser leicht lösen; sie sind $\text{CaO, HO, C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8 + 7 \text{HO}$, das Krystallwasser entweicht bei 100° nicht vollständig, aber bei 121°. Wird eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde, zu Chlorcalciumlösung gesetzt, so scheiden sich krystallinische Körner von neutralem Kalzsalz aus, welches in Wasser unlöslich ist, und einmal die Zusammensetzung $2 \text{CaO, C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8 + 7 \text{HO}$, ein andermal (aus sehr verdünnten Lösungen gebildet) die Zusammensetzung $2 \text{CaO, C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8 + 13 \text{HO}$ ergab; nach dem Trocknen bei 121° enthält dieses Salz stets noch 2 At. Wasser; bei dem Kochen mit Wasser wird es zu basischem Salz. — *Barytsalze* lassen sich nach denselben Methoden wie die Kalksalze darstellen. Das saure Salz zeigt sich als krystallinischer Niederschlag oder in Form von durchsichtigen Rhomben, wie es scheint $2 (\text{BaO, HO, C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8) + 13 \text{HO}$; es ist in siedendem Wasser leicht löslich, verliert sein Krystallwasser langsam bei 100°. Das neutrale Salz bildet einen Niederschlag von kleinen strahlenförmigen Krystallen, mikroskopischen quadratischen Prismen 2BaO,

$C_{12}H_2O_8 + 10 HO$; nach dem Trocknen bei 121° hält es Komensäure. noch 2 HO zurück; es ist in siedendem Wasser unlöslich und wird durch Kochen mit Wasser zu einer basischen Verbindung. — *Magnesiumsalze.* Aus der Mischung kalter concentrirter Lösungen von saurem komens. Ammoniak und schwefels. Magnesia krystallisirt das saure Salz nach einiger Zeit in kleinen Rhomben, aus sehr verdünnten Lösungen beim Verdunsten in größeren Krystallen $MgO, HO, C_{12}H_2O_8 + 8 HO$ (bei dem Trocknen bei 116° verliert das Salz 6 HO); sie lösen sich leicht in heißem Wasser. Bei Mischung der Lösung von schwefels. Magnesia und alkalischer ammoniakalischer Lösung von Komensäure bildet sich ein Niederschlag von harten Körnern, die aus mikroskopischen kurzen Prismen bestehen; diese sind in siedendem Wasser unlöslich und haben die Zusammensetzung $2 MgO, C_{12}H_2O_8 + 11 HO$ (bei 100° getrocknet enthält das Salz noch 3 HO). — Die Strontiansalze gleichen den Barytsalzen, sind indess leichter löslich. Ein saures Kupferoxydsalz liefs sich nicht darstellen.

Die Verwandlung der Komensäure in Kohlensäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoff, welche durch Salpetersäure hervorgebracht wird, tritt selbst bei Anwendung von sehr verdünnter Säure ein. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure geht sie, wenn sie einmal durch mäfsige Erwärmung eingeleitet ist, lebhaft und schnell vor sich. Bei anhaltendem Erwärmen von Komensäure mit schwefels. Eisenoxyd auf 66° hatte Stenhouse Krystalle des Eisenoxydulsalzes einer von Komensäure verschiedenen Säure erhalten; How, welcher dieselben übrigens nicht erhielt, hält diese für oxals. Eisenoxydul, da er bei gleichem Verfahren die Bildung von Eisenoxydul und Oxalsäure, neben starker Kohlensäureentwicklung, beobachtete. — Schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff veränderte die Komensäure nicht.

Bei der Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirte Komensäure wird diese theilweise gelöst, und nach einiger Zeit setzen sich lange glänzende farblose Nadeln

Komensäure. von *Chlorkomensäure* ab. Dieselbe Säure bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf eine kalt gesättigte Lösung von saurem komens. Ammoniak (bei Einwirkung von Chlor auf alkalische ammoniakalische Lösung von Komensäure scheidet sich zuerst saures Ammoniak ab). Die von den Krystallen der Chlorkomensäure getrennte Flüssigkeit enthält noch braun gefärbte Chlorkomensäure und Oxalsäure. Die krystallisirte Chlorkomensäure ist $2 \text{HO}, \text{C}_{12}\text{HClO}_5 + 3 \text{HO}$; das Krystallwasser entweicht bei 100° . Sie löst sich leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, ist indefs löslicher als die Komensäure; sie löst sich leicht in warmem Weingeist. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie tiefrothe Färbung; ein Stück Zink bewirkt in ihrer wässerigen Lösung langsame Wasserstoffentwicklung, und in der Flüssigkeit ist Salzsäure und Zinkoxyd enthalten. Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Salzsäure, Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Oxalsäure schnell zersetzt. Bei der trockenen Destillation schmilzt sie unter Schwärzung und Entwicklung von Salzsäure, und zuletzt bildet sich eine geringe Menge eines krystallinischen Sublimats, vermuthlich Pyrokomensäure. Sie ist zweibasisch wie die Komensäure. Eine warme wässerige Lösung der Säure giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag von saurem Silbersalz in weissen federigen Krystallen, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen; das bei 100° getrocknete Salz ist $\text{AgO}, \text{HO}, \text{C}_{12}\text{HClO}_5$, das krystallisirte besteht wahrscheinlich aus 2 Aeq. Salz auf 3 Aeq. Wasser. Eine Lösung der Säure in schwach überschüssigem Ammoniak giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelben flockigen amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von neutralem Silbersalz, bei 100° getrocknet $2 \text{AgO}, \text{C}_{12}\text{HClO}_5$. Neutrale Salze der Alkalien liessen sich nicht darstellen, die sauren krystallisiren leicht. Aus einer Mischung der Lösungen des Ammoniaksalzes und von Chlorcalcium oder Chlorbaryum bilden sich allmählig strahlenförmige Gruppen von Nadeln; mit schwefels. Magnesia bilden

sich nach einiger Zeit wenige Krystalle, mit schwefels. Kupferoxyd sogleich ein krystallinisches Salz. — Bromwasser bildet mit der Komensäure oder dem sauren Ammoniaksalz, der Wirkung des Chlors ganz entsprechend, *Bromkomensäure* (zugleich auch Oxalsäure, die vermuthlich durch secundäre Zersetzung entsteht), welche sich nach einigen Stunden in vierseitigen Prismen absetzt; die Krystalle sind $2\text{HO}, \text{C}_{12}\text{HBrO}_8 + 3\text{HO}$, das Krystallwasser entweicht bei 100° . Sie bildet gleichfalls ein saures und ein neutrales Silbersalz, die den entsprechenden Salzen der Chlorkomensäure ähnlich sind.

Aetherkomensäure liefs sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Komensäure und Alkohol nicht darstellen, wohl aber durch Einwirkung von trockenem salz. Gas auf in absolutem Alkohol suspendirte gepulverte Komensäure; als die klare Lösung, die hierbei entstand, etwas unter 100° zur Trockene abgedampft wurde, blieb ein krystallinischer Rückstand, der bei dem Umkrystallisiren aus Wasser unter 100° quadratische Nadeln gab, im leeren Raume getrocknet $\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_8$. Die Aetherkomensäure ist in heifsem Wasser leicht löslich, wird aber bei längerem Kochen damit wieder zu Komensäure; sie löst sich leicht in Alkohol; sie beginnt bei 100° sich zu verflüchtigen, bei 135° schmilzt sie zu bräunlicher Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei längerem Erwärmen auf 135° sublimirt sie zu glänzenden Prismen. Sie reagirt stark sauer; ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen tiefrothe Färbung. In Berührung mit fixen Basen zersetzt sie sich so leicht, dafs sich ein Salz derselben trocken nicht darstellen liefs. Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Aetherkomensäure in absolutem Alkohol scheidet sich bald ihr Ammoniaksalz in kleinen gelben seideartigen Büscheln aus, die beim Trocknen bald Ammoniak verlieren.

Bei dem Erhitzen des sauren komens. Ammoniaks auf 199° in einer zugeschmolzenen Röhre wird es zu einer schwarzen verkohlten Substanz, die sich in siedendem Wasser

Komensäure, theilweise löst; die filtrirte Lösung giebt mit Salzsäure einen beim Erkalten sich abscheidenden weissen schuppigen Niederschlag, wahrscheinlich *Komenaminsäure*. Geeigneter wird diese so erhalten, dafs man eine Lösung von komens. Ammoniak, die einen Ueberschufs von Ammoniak enthält, anhaltend kocht, bis das Ammoniak ganz oder meistens ausgetrieben ist; aus der entstehenden schwarzrothen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein graues Sediment aus, das unreine Ammoniaksalz der Komenaminsäure. Aus der Lösung desselben in siedendem Wasser fällt Salzsäure (von welcher ein Ueberschufs zu vermeiden ist) die Komenaminsäure in dunkel-bronzefarbigem Schuppen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und mittelst Thierkohle gereinigt werden. Die reine Säure bildet farblose Tafeln $\text{HO}, \text{C}_{12}\text{NH}_4\text{O}_7 + 4\text{HO}$, das Krystallwasser entweicht bei 100° ; sie entsteht aus dem sauren komens. Ammoniak durch Austreten von 2 Aeq. Wasser. Dieselbe Säure erhielt How auch aus dem mecons. Ammoniak, worüber er später Genaueres mittheilen wird. Die Krystalle der Säure verwittern an trockner Luft; die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol, sie reagirt stark sauer, löst sich leicht in überschüssigem Alkali und in starken Mineralsäuren, aus welcher letzteren Lösung auf mäfsigen Zusatz von Ammoniak das Ammoniaksalz als körniger Niederschlag sich ausscheidet; ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen schöne Purpurfärbung, die auf Zusatz von wenig Mineralsäure verschwindet, bei dem Verdünnen mit Wasser aber wieder auftritt. Die Komenaminsäure bildet mit gewissen Mengen von Ammoniak, Kali und Natron leicht krystallisirbare Salze, mit den Erden (sie zersetzt die kohlen. Erden) krystallisirbare sauer reagirende und unlösliche basische Salze. Wird zur kochenden wässrigen Lösung der Säure soviel Ammoniak gesetzt, dafs die saure Reaction nicht ganz verschwindet, so scheiden sich beim Erkalten kleine Körner des Ammoniaksalzes, $\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_{12}\text{NH}_4\text{O}_7$, aus; ihre mit Am-

moniak alkalisch gemachte Lösung zeigt Farbenspiel im reflectirten Licht. Eine Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag in strahligen Gruppen, der beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser Prismen bildet, $\text{BaO}, \text{C}_{12}\text{NH}_4\text{O}_7 + 2 \text{HO}$ (das Krystallwasser entweicht nicht bei 100°); eine alkalische Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum einen schweren weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, lufttrocken $\text{BaO}, \text{C}_{12}\text{NH}_4\text{O}_7 + \text{BaO}, \text{HO} + \text{HO}$ (1 Aeq. Wasser entweicht bei 100°).

Komensäure.

Hutstein (1) stellte Chelidonsäure in folgender Weise dar. Frisches völlig aufgeblühtes Schöllkraut (welches die meiste Chelidonsäure liefert, während, wie schon Lerch beobachtete, das knospende mehr Aepfelsäure giebt) wurde ausgepresst, der Saft zur Trennung des Chlorophylls gekocht und colirt, auf je 2 Pfund Saft 1 Drachme Salpetersäure von 1,30 sp. Gew. zugesetzt (um bei der folgenden Fällung das äpfels. Bleioxyd in Lösung zu halten), salpeters. Bleioxyd zugesetzt so lange ein krystallinischer Niederschlag entstand, der in Wasser vertheilte Niederschlag mittelst einer Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium zersetzt, das Filtrat zur Zerstörung von unterschwefligs. Kalk bei Siedehitze abgedampft, und nach wiederholtem Filtriren der chelidons. Kalk in kleinen weissen Nadeln erhalten. Aus diesem wurde durch Vertheilen in Wasser und Zusatz von kohlen. Ammoniak das Ammoniaksalz gebildet, und aus der Flüssigkeit durch Salzsäure die Chelidonsäure abgetrennt.

Chelidonsäure.

Nach J. S. Muspratt und J. Danson (2) entwickeln sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf den wässerigen Auszug von Gewürznelken ein besonderer, die Augen stark reizender Dampf, salpetrige Dämpfe und Kohlensäure, und

Carmufelsäure.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXV, 23; Pharm. Centr. 1851, 400; J. pharm. [3] XX, 30. — (2) Phil. Mag. [4] II, 293; J. pr. Chem. LV, 25; Pharm. Centr. 1852, 316; Instit. 1852, 78.

Carmufel-
säure.

neben Oxalsäure werde eine geringe Menge einer besonderen Säure, *Carmufelsäure*, gebildet. Die letztere lasse sich darstellen durch Filtriren der Flüssigkeit, Eindampfen des Filtrats auf ein kleines Volum, Auflösen der sich daraus ausscheidenden gelben glimmerartigen Blättchen in siedendem Wasser, Fälln mit essigs. Bleioxyd, Zersetzen des Bleioxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, Behandeln der in siedendem Wasser gelösten Säure mit Thierkohle, und Krystallisirenlassen. Für die bei 100° getrocknete Säure geben sie die Formel $C_{24}H_{20}O_{32}$, und suchen dieselbe durch Atomgewichtsbestimmungen aus Salzen zu unterstützen, die durch Lösen gleicher Aequivalente von Säure und essigs. Baryt oder Bleioxyd in Wasser, Abdampfen der Lösung und Auswaschen und Trocknen des Rückstandes dargestellt wurden; die in diesen Salzen enthaltene Säure habe dieselbe Zusammensetzung, wie die freie, bei 100° getrocknete. Bei Zusatz der Säure zu den Salzen alkalischer Erden gestehe die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Einer sauren Reaction der s. g. Carmufelsäure wird nicht erwähnt.

Benzoësäure.

Eine von Wittstock mit Erfolg ausgeführte Vorrichtung zur Darstellung der Benzoësäure aus Benzoë durch Sublimation hat Matekowitz (1) beschrieben.

Chancel (2) hat die analytischen Belege zu seinen früheren Angaben (3) über die Zersetzungsproducte des benzoës. Kalks durch trockne Destillation mitgetheilt, und einige neue Angaben hinzugefügt. Das eine dieser Zersetzungsproducte, *Benzophenon* $C_{26}H_{10}O_2$, wird am besten auf folgende Art dargestellt. Vollkommen getrockneter, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Aetzkalk gemengter benzoës. Kalk wird in einer eisernen Quecksilberflasche der trocknen Destillation unterworfen. Das roth gefärbte Destillat wird mit eingesenktem Thermometer nochmals destillirt. Zuerst

(1) Arch. Pharm. [2] LXVI, 276; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 264.

— (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 85; J. pr. Chem. LIII, 252; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 285. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 325.

geht viel Benzol über; der Siedepunkt steigt rasch bis 315°, und von da bis 325° geht fast reines Benzophenon über, welches bald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether ganz rein erhalten wird. Es bildet dann farblose rhombische Prismen von 99°, die sechsflächig zugespitzt sind. Benzoës. Kalk giebt so $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an reinem Benzophenon. Das Benzophenon giebt mit Kali-Kalk gegen 260° benzoës. Kali und etwa 40 pC. seines Gewichts an Benzol ($C_{26}H_{10}O_2 + KO, HO = KO, C_{14}H_5O_3 + C_{12}H_6$). Péligot's flüssiges *Benzon*, welchem die Formel $C_{26}H_{10}O_2$ oder $C_{13}H_5O$ gleichfalls beigelegt wurde, ist nach Chancel nur ein Gemenge von Benzophenon, Kohlenwasserstoffen, Bittermandelöl u. a. — Wird die vor dem Benzophenon übergehende Flüssigkeit fractionirt destillirt, so zeigt das bei 175 bis 185° Uebergehende einen starken Geruch nach Blausäure, herrührend davon, dafs bei der trocknen Destillation des benzoës. Kalks sich eine kleine Menge Bittermandelöl bildet. Die vor dem Benzophenon übergehende Flüssigkeit enthält zwei Kohlenwasserstoffe, die mit dem Naphtalin $C_{20}H_8$ isomer sind. Der eine krystallisirt in Nadeln, die bei 92° schmelzen; er läfst sich isoliren durch Auflösen jener Flüssigkeit in concentrirter Schwefelsäure, wo er sich fast sogleich in festem Zustand ausscheidet und nach dem Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Fließpapier durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden kann. Der andere Kohlenwasserstoff bildet Warzen, die bei 65° schmelzen und wie Rosen riechen; er entsteht in gröfserer Menge bei Zersetzung von benzoës. Ammoniak durch rothglühenden Baryt (1), und bei Destillation eines Gemenges von benzoës. Kali mit Kali-Kalk; bei letzterer Zersetzung erhält man ihn allein in Benzol gelöst, von welchem er bei Destillation im Was-

(1) Hierbei bildet sich auch Benzol, kein Benzonitryl (vgl. Jahresber. f. 1849, 326 f.).

serbad getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Beide Kohlenwasserstoffe sind erst bei hoher Temperatur flüchtig.

Ameisen-
säure.

Redtenbacher (1) hatte Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig gefunden, und die Bildung desselben als auf Veränderung des im Kiefernreisig enthaltenen Terpentins beruend betrachtet. Nach J. Pauls (2) ist freie Ameisensäure auch in den frischen Tannen- und Fichtennadeln enthalten.

J. Chr. Heufser (3) hat die Krystallform mehrerer ameisens. Salze genau untersucht. — *Ameisens. Baryt* (BaO , C_2HO_3) krystallisirt rhombisch, mit den vorherrschenderen Formen ∞P , $\bar{P}\infty$ und $\check{P}\infty$, auch $2\check{P}\infty$ und $\infty\check{P}\infty$, seltener mit $\infty\bar{P}\infty$; Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,76501 : 1 : 0,86377; ∞P : ∞P = $105^\circ 10'$; $\bar{P}\infty$: $\bar{P}\infty$ = $83^\circ 4'$, $\check{P}\infty$: $\check{P}\infty$ = $98^\circ 22'$ an der Hauptaxe. Deutliche Spaltbarkeit parallel $\check{P}\infty$. — *Ameisens. Bleioxyd* (PbO , C_2HO_3) krystallisirt (mit dem vorhergehenden Salz isomorph) rhombisch, mit den Flächen ∞P , $\bar{P}\infty$, $\check{P}\infty$, $\infty\check{P}\infty$ und $0 P$; Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,74176 : 1 : 0,84383; ∞P : ∞P = $106^\circ 52'$; $\bar{P}\infty$: $\bar{P}\infty$ = $82^\circ 38'$, und $\check{P}\infty$: $\check{P}\infty$ = $99^\circ 41'$ an der Hauptaxe. Spaltbarkeit war nicht wahrzunehmen. — *Ameisens. Kalk* (CaO , C_2HO_3) krystallisirt gleichfalls rhombisch, mit den Flächen P , $\infty P 2$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\check{P}\infty$, $2 P$; Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,75988 : 1 : 0,46713; P : P in den Endkanten = $136^\circ 36'$ und $121^\circ 46'$; $\infty P 2$: $\infty P 2$ = 67° im brachydiagonalen Hauptschnitt. — *Ameisens. Strontian* (4) (SrO , $\text{C}_2\text{HO}_3 + 2 \text{HO}$) krystallisirt auch rhombisch, mit den Flächen ∞P , $\check{P}\infty$, $\infty\check{P}\infty$, $\frac{P}{2}$ und $\frac{2\check{P}2}{2}$, welche beiden Hemiëdrien sich stets

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVII, 148; Berzelius' Jahresber. XXIV, 586.
 — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIII, 1. — (3) Pogg. Ann. LXXXIII, 37.
 — (4) Vgl. Pasteur im Jahresber. f. 1850, 393.

auf entgegengesetzten Seiten finden, ohne dafs indefs ihr Auftreten an eine bestimmte Seite des Prismas gebunden wäre

(es kommt $+\frac{P}{2}$ mit $-\frac{2\check{P}2}{2}$, und $-\frac{P}{2}$ mit $+\frac{2\check{P}2}{2}$ zusammen vor);

Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,60761 : 1 : 0,59494; $\infty P : \infty P = 117^{\circ}26'$; $\check{P}\infty : \check{P}\infty$ an der Hauptaxe = $118^{\circ}30'$. — *Ameisens. Manganoxydul* ($MnO, C_2HO_3 + 2 HO$) krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P, 0P, \infty P\infty, (\infty P\infty), +P, -P, +2P\infty; +P : \infty P = 147^{\circ}55', \infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = $105^{\circ}18'$. Genauere Messungen liefsen sich an dem mit diesem Salze isomorphen *Doppelsalze von ameisens*

Manganoxydul und ameisens. Baryt $\left(\begin{smallmatrix} Mn \\ Ba \end{smallmatrix}\right)O, C_2HO_3 + 2 HO$

erhalten, welches aus einer Mischung der Lösungen beider einfachen Salze krystallisirt; es zeigt dieselben Flächen; Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,75979 : 1 : 0,91747, Neigung der beiden letzteren = $82^{\circ}28'$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = $105^{\circ}4'$, $0P : +P = 120^{\circ}20'$, $0P : \infty P = 94^{\circ}33'$, $0P : +2P\infty = 112^{\circ}39'$, $+P : +P = 93^{\circ}11'$, $-P : -P = 100^{\circ}39'$; deutliche Spaltbarkeit parallel ∞P . — Damit isomorph ist auch das *ameisens. Zinkoxyd* ($ZnO, C_2HO_3 + 2 HO$), welches die Flächen $\infty P, 0P, +P, +2P\infty, \infty P\infty$ zeigte (1); Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,76527 : 1 : 0,93430, Neigung der beiden letzteren = $82^{\circ}41'$; $\infty P : \infty P = 104^{\circ}32'$, $0P : +P = 120^{\circ}4'$, $0P : \infty P = 94^{\circ}28'$, $0P : +2P\infty = 112^{\circ}14'$, $+P : +P = 93^{\circ}17'$. Ein *Doppelsalz von ameisens. Zinkoxyd und ameisens. Baryt*

$\left(\begin{smallmatrix} Zn \\ Ba \end{smallmatrix}\right)O, C_2HO_3 + 2 HO$) zeigte hingegen triklinometrische Krystallform. — *Ameisens. Kupferoxyd* ($CuO, C_2HO_3 + 4 HO$) krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen

(1) Auch das ameisens. Cadmiumoxyd ($CdO, C_2HO_3 + 2HO$) ist damit isomorph; vgl. H. Kopp's Elemente der Krystallographie, S. 310.

Ameisen-
säure.

$\infty P, 0 P, + P, - P, (\infty P \infty)$; Orthodiagonale zur Klino-
diagonale zur Hauptaxe = $0,99639 : 1 : 0,77112$, Neigung
der beiden letzteren = $78^{\circ}55'$; $\infty P : \infty P$ im orthodiago-
nalen Hauptschnitt = $89^{\circ}8'$, $0 P : \infty P = 97^{\circ}52'$, $+ P :$
 $+ P = 114^{\circ}31'$; sehr deutliche Spaltbarkeit parallel $0 P$;
Zwillinge sind häufig, deren Zusammensetzungsfläche pa-
rallel $0 P$ ist. Damit isomorph sind die aus gemischten
Lösungen krystallisirenden *Doppelsalze von ameisens. Kupfer-
oxyd und ameisens. Baryt*, von welchen Heufser blaue
Krystalle erhielt von der Zusammensetzung $\left. \begin{matrix} \text{Ba} \\ \text{Cu} \end{matrix} \right\} \text{O}, \text{C}_2\text{HO}_3$
 $+ 4 \text{HO}$, und hellgrüne, für deren Zusammensetzung er
die Formel $2 (\text{BaO}, \text{C}_2\text{HO}_3) + 1 (\text{CuO}, \text{C}_2\text{HO}_3 + 4 \text{HO})$
aufstellt; ebenso die *Doppelsalze von ameisens. Kupferoxyd
und ameisens. Strontian*, von welchen Heufser bläulich-grüne
Krystalle von der Zusammensetzung $\left. \begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{Sr} \end{matrix} \right\} \text{O}, \text{C}_2\text{HO}_3 + 4 \text{HO}$
erhielt, und hellblaue, deren Zusammensetzung er durch
die Formel $2 (\text{SrO}, \text{C}_2\text{HO}_3 + 2 \text{HO}) + 1 (\text{CuO}, \text{C}_2\text{HO}_3$
 $+ 4 \text{HO})$ ausdrückt.

Essigsäure.

Nach Stenhouse (1) bildet sich bei der Gährung
von *Fucus vesiculosus* und *Fucus nodosus* (etwas Kalk wurde
dabei zugesetzt) Essigsäure, 1,15 bis 1,65 pC. wasserfreier
Säure vom Gewicht der frischen Pflanze; die Gährung
war bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 bis 4 Mo-
naten, bei 32 bis 35° innerhalb 2 bis 3 Wochen vollendet;
im ersteren Falle wurde weniger Essigsäure als im
letzteren erhalten. Die gebildete Essigsäure enthielt eine
geringe Menge Buttersäure. — Ebelmen (2) beobachtete,
dafs Blei, welches mit oft befeuchtetem Holz an der Luft
andauernd in Berührung war, sich theilweise in essigs.
Bleioxyd verwandelt hatte.

(1) Phil. Mag. [4] I, 24; Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 311; J. pr.
Chem. LII, 285. — (2) Ann. min. [4] XVIII, 27; Vierteljahrsschr. pr.
Pharm. I, 105.

Berthelot (1) untersuchte die Zersetzung der Essigsäure bei dem Durchstreichen ihres Dampfes durch ein rothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Porcellanrohr; die Zersetzungsproducte wurden möglichst in erkalteten und zum Theil mit Wasser, Salpetersäure oder Kali gefüllten, unter sich communicirenden Gefäßen aufgefangen. Der größte Theil der Essigsäure erlitt keine Zersetzung. Unter den Zersetzungsproducten wurden constatirt Naphtalin, etwas Phenol, Benzol (welches durch die vorgeschlagene Salpetersäure zu Nitrobenzol wurde), Aceton, eine eigenthümlich scheinende gelblich-weiße feste Substanz, eine nach Moschus riechende bräunlich-rothe feste Substanz. Der Geruch der entweichenden Gase erinnerte an den nach Seefischen und war zugleich empyreumatisch; die Gase enthielten Kohlensäure.

Essigsäure.

Ueber die Bereitung von *Tinctura ferri acetici aetherea* hat Janssen (2) Mittheilungen gemacht.

Aus der schleimigen Flüssigkeit, welche sich bei Schütteln einer Lösung von essigs. Ammoniak mit frisch gefälltem, noch feuchtem Quecksilberoxyd bildet, erhielt Hirzel (3) Krystalle, die nach dem Lösen in kaltem Wasser bei freiwilligem Verdunsten wasserhelle rechtwinkelige Tafeln gaben, von der Zusammensetzung NH_4O , $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ + HgO . Diese sind leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Weingeist, riechen nach Essigsäure und zersetzen sich allmählig an der Luft.

Morley (4) hat die dem Aceton entsprechende Verbindung, welche sich von der Propionsäure oder Metacetonssäure ableitet, untersucht. Für diese Verbindung, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, hatte Chancel (5) die bei 84° siedende

Propionsäure
o. Metaceton-
säure.
Propion.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 295; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 108; J. pr. Chem. LV, 76; im Ausz. Compt. rend. XXXIII, 210; Instit. 1851, 266; J. pharm. [3] XX, 354; Pharm. Centr. 1851, 861. — (2) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 28. — (3) Zeitschr. Pharm. 1851, 2. — (4) Chem. Soc. Qu. J. IV, 1; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 187; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 524; J. pr. Chem. LIII, 179; J. pharm. [3] XIX, 391. — (5) Compt. rend. XX, 1882; XXI, 908.

Propionsäure
o. Metaceton-
säure.
Propion.

Substanz gehalten, welche Fremy (1) bei Einwirkung von Kalk auf Zucker, Stärkmehl und Gummi erhalten, als C_6H_5O betrachtet und als Metaceton bezeichnet hatte. Morley stellte die Verbindung durch trockene Destillation von propions. Baryt dar. Die Propionsäure war bereitet nach der von Frankland und Kolbe (2) angegebenen, von Brazier und Gossleth (3) für die Darstellung der Capronsäure etwas modificirten Methode, durch Zersetzen von Cyanäthyl mit einer alkoholischen Kalilösung (bei der Darstellung des Cyanäthyls durch Destillation von ätherschwefels. Kali mit Cyankalium bildeten sich aufer Cyanäthyl und schwefels. Kali auch unerträglich riechende Dämpfe, und eine hellgelbe amorphe Masse verdichtete sich, die mit Salzsäure behandelt den Geruch von Cyansäure entwickelte). Das so erhaltene propions. Kali wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt, die übergelende Propionsäure (deren Identität durch die Analyse des Silbersalzes constatirt wurde) mit kohlen. Baryt neutralisirt, und der propions. Baryt nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Die übergelende bräunliche Flüssigkeit gab nach dem Entwässern und Rectificiren das *Propion* als eine bei 100° constant siedende farblose oder blafgelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser und mit diesem nicht mischbar, in jedem Verhältniß löslich in Alkohol und in Aether, leicht entzündlich und ohne Kohleausscheidung mit blasser blauer Farbe brennend, von der Zusammensetzung C_5H_5O oder $C_{10}H_{10}O_2$; sein Siedepunkt liegt genau zwischen dem des Acetons (56°) und dem des Butyrons (144°). Durch rauchende oder kochende Salpetersäure wird es oxydirt; es wird hierbei Propionsäure gebildet, während Nitropropionsäure und Essigsäure sich unter den Oxydationsproducten nicht auffinden liefsen.

(1) Ann. ch. phys. [2] LIX, 5; Berzelius' Jahresber. XVI, 232. —

(2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 552. — (3) Jahresber. f. 1850, 399.

Nach J. Pierre (1) verwandelt sich die möglichst entwässerte Buttersäure in einem geschlossenen Raume, welchen sie zu $\frac{1}{4}$ anfüllt, schon bei 220° vollständig in Dampf.

Thirault (2) hat ausführlicher seine Ansicht dargelegt, dafs die Valeriansäure in der Baldrianwurzel nicht präexistire, sondern sich erst durch Oxydation des darin enthaltenen flüchtigen Oels bilde, welche Oxydation durch Anwesenheit von Wasser und ätzenden Alkalien befördert werde; er wiederholt seine frühere Vorschrift (3), die Wurzeln mit Aetzkaliösung zu kochen und die Masse unter öfterem Umrühren einen Monat lang stehen zu lassen, ehe man zur Ausscheidung der Säuren schreite. — Die Präexistenz des Valerianaöls in der Baldrianwurzel, welche gelegnet worden war (4), bestätigte Thirault durch den Nachweis, dafs allerdings reiner Aether aus der Wurzel Valerianaöl aufnehme.

Dessaignes (5) untersuchte die Einwirkung der Salpetersäure auf Valeriansäure. Nach 18tägigem Sieden von Valeriansäure mit Salpetersäurehydrat, so dafs die Dämpfe der ersteren condensirt wurden und zurückflossen und die Salpetersäure von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, war der grösste Theil der Valeriansäure noch unverändert; ein Theil nur war zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten zeigt sich am reichlichsten die im Folgenden beschriebene Säure, mag natürliche Valeriansäure oder aus Amyloxydhydrat künstlich gebildete angewendet worden sein; bei der Anwendung der ersteren bildet sich zugleich eine andere zerfliefsliche Säure und eine neutrale krystallinische stickstoffhaltige, schwach campherartig riechende Substanz; bei der Anwendung der letzteren bildet sich auch ein campherartig riechendes, neutrales und stickstoffhaltiges Oel. — Die Mischung wird destillirt; mit der ersten Hälfte des Destil-

Buttersäure.

Valeriansäure.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 127. — (2) J. pharm. [3] XIX, 28. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 556. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 725. — (5) Compt. rend. XXXIII, 164; Instit. 1851, 259; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 374; J. pr. Chem. LIV, 60; Pharm. Centr. 1851, 841.

Valerian-
säure.

lats geht ein farbloses saures Oel über, welches bei dem Waschen unter Volumverminderung neutral und je nach dem Ursprung der angewendeten Valeriansäure fest oder flüssig wird; bei Fortsetzung der Destillation bilden sich nochmals salpetrige Dämpfe; der Rückstand wird nun bis zu Syrupconsistenz bei gelinder Wärme abgedampft, und in ihm bilden sich dann mit der Zeit dünne Krystalle, die durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die so erhaltene reine Säure krystallisirt in rhombischen Tafeln, beginnt schon bei 100° zu sublimiren, obgleich ihr Siedepunkt viel höher liegt, löst sich leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser. Sie giebt ein lösliches, in dünnen Prismen krystallisirendes Bleioxydsalz; ein in Nadeln krystallisirendes Kalksalz; das Eisenoxydsalz ist ein dem Bernstein-Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag; das Silberoxydsalz löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt in feinen Prismen. Dessaignes fand in der im leeren Raume getrockneten Säure 40,93 pC. Kohlenstoff, 6,18 Wasserstoff, 10,12 Stickstoff; in dem bei 100° getrockneten Silbersalz 23,61 pC. Kohlenstoff, 3,63 Wasserstoff, 42,27 Silber. Er läßt es unentschieden, ob die Säure *Nitrovaleriansäure* $C_{10}H_9NO_8$ oder *Nitroangelicasäure* $C_{10}H_7NO_8$ sei; für das erstere sprechen die bei den Analysen gefundenen Zahlen, für das letztere die physikalischen Eigenschaften der Säure.

Oenanth-
säure.

In dem Weine hatten Pelouze und Liebig (1) eine zusammengesetzte Aetherart entdeckt, für welche sie die Formel $C_{18}H_{18}O_3 = C_4H_5O, C_{14}H_{13}O_2$ aufstellten und die Dampfdichte 10,5 fanden, welche einer Condensation auf 2 Volume entspricht (2). Die in dieser Aetherart enthaltene Säure stellten sie im Hydratzustand dar und fanden die Zahlen der Analyse mit der Formel $C_{14}H_{14}O_3$ übereinstimmend; die Zusammensetzung der hieraus bei der De-

(1) Ann. Ch. Pharm. XIX, 241; Berzelius' Jahresber. XVII, 324. —
 (2) In den Ann. Ch. Pharm. LXXX, 290 wird bemerkt, daß jene Bestimmung nach dem neueren Ausdehnungscoefficienten der Gase berechnet die Dampfdichte 9,8 ergibt.

stillation sich bildenden Säure entsprach der wasserfreien Säure $C_{14}H_{13}O_2$.

Oenanth-
säure.

Delffs (1) hat den Oenanthsäureäther und die darin enthaltene Säure untersucht, und hält letztere für identisch mit der Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$. Der durch Waschen mit kohlen. Natron und Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalcium und wiederholtes Rectificiren gereinigte Aether zeigte das spec. Gew. 0,8725 bei $15^{\circ},5$, und kochte constant bei 224° bei $332''$ Barometerstand. Diese Eigenschaften stimmen mit den von Pelouze und Liebig für Oenanthäther und von Cahours (2) für Pelargonsäureäther angegebenen nahe überein. Die Zusammensetzung fand Delffs der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ entsprechend, mit welcher Formel auch die Analysen von Pelouze und Liebig übereinstimmen (nach den Formeln $C_{22}H_{22}O_4$ und $C_{18}H_{18}O_3$ berechnet sich der Procentgehalt der einzelnen Bestandtheile nur wenig verschieden). Die Dampfdichte fand Delffs = 7,04; aus der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ berechnet sie sich für eine Condensation auf 4 Volume = 6,45. — Mit der aus dieser Aetherart durch Aetzkali abgeschiedenen Säure stellte Delffs ein Silbersalz dar, welches die Zusammensetzung $AgO, C_{18}H_{17}O_3$ ergab, und ein Barytsalz, dessen Gehalt an Basis der Formel $BaO, C_{18}H_{17}O_3$ entsprach. Er macht noch darauf aufmerksam, daß Pelouze's und Liebig's Analysen des Säurehydrates mit der Formel $C_{18}H_{18}O_4$ übereinstimmen, nach welcher auch wieder sich fast dieselbe procentische Zusammensetzung berechnet, wie nach der von Pelouze und Liebig angenommenen $C_{14}H_{14}O_3$. Er hält hiernach den s. g. Oenanthäther für Pelargonsäureäther, die Oenanthsäure für identisch mit der Pelargonsäure. Die hauptsächlichste Verschiedenheit der Oenanthsäure, welche Pelouze und Liebig untersuchten, von der Pelargon-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 505; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 290; Pharm. Centr. 1852, 93; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 328; Chem. Gaz. 1852, 141. — (2) Jahresber. f. 1850, 401.

Oenanth-
säure. säure hat Delffs, aus Mangel an Material, unerörtert gelassen, dafs nämlich die erstere bei der Destillation theilweise zu Wasser und einer Säure von höherem Schmelzpunkt und beträchtlich gröfserem Kohlenstoffgehalte zerfällt, während nach Cahours die Pelargonsäure unzersetzt überdestillirt.

Caprinsäure. Rowney (1) hat eine Untersuchung über die Caprinsäure und einige ihrer Salze ausgeführt. Er stellte diese Säure aus dem Fuselöl aus schottischen Brennereien dar. Bei der Destillation desselben ging zuerst Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat über, dann Amyloxydhydrat, und nun blieb in der Retorte ein dunkel gefärbter öliger Rückstand von unangenehmem Geruch. Derselbe war unlöslich in Wasser und selbst in siedendem kohlens. Kali; er löste sich erst bei dem Kochen oder bei mehrtägigem Digeriren mit concentrirtem Aetzkali, wobei Amyloxydhydrat sich verflüchtigte. Auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu der erkalteten alkalischen Lösung schied sich eine dunkle ölige Masse aus, die durch Filtration getrennt und ausgewaschen wurde; sie wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum gefällt, und der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt (die Mutterlauge enthielt aufser Caprinsäure noch eine geringe Quantität einer anderen öligen, nicht näher zu bestimmenden Säure an Baryt gebunden). Dieses Barytsalz wurde durch Kochen mit kohlens. Natron zersetzt, und aus der Flüssigkeit die Caprinsäure mittelst verdünnter Schwefelsäure fast farblos und in fester Form ausgeschieden. Zur weiteren Reinigung wurde sie wiederholt in Alkohol gelöst und Wasser zu der Lösung gesetzt, wobei die Säure allmählig sich in Nadeln abscheidet. Die reine Säure ist weifs und krystallinisch, von schwachem Geruch, leicht

(1) Edinb. Phil. Trans. XX, Part II, 219; Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 236; J. pr. Chem. LIV, 211; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 372; Chem. Gaz. 1852, 32; Pharm. Centr. 1851, 950.

löslich in kaltem Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen sie durch Concentration nicht krystallisirt, unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher letztern Lösung sie sich bei dem Erkalten in Schuppen ausscheidet. Bei dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Sie ist specifisch leichter als Wasser, beginnt bei $27^{\circ},2$ zu schmelzen und erstarrt bei dieser Temperatur. Die im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Säure ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$. — Das *Silbersalz*, $AgO, C_{20}H_{19}O_3$, aus schwach ammoniakalischer Lösung von Caprinsäure durch salpeters. Silberoxyd gefällt, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in Nadeln ausscheidet; es ist leichter löslich in siedendem Alkohol, allein unter dunkler Färbung, leicht löslich in Ammoniak; im feuchten Zustand schwärzt es sich schnell am Licht, trocken nicht. — Das *Barytsalz*, bei 100° getrocknet $BaO, C_{20}H_{19}O_3$, hat, wie auch die anderen Salze der Caprinsäure mit alkalischen Erden und Silberoxyd, die Eigenschaft, getrocknet von Wasser nicht benetzt und gelöst zu werden; nach dem Befeuchten mit Alkohol werden diese Salze wieder in siedendem Wasser löslich. — Das Kalk- und das Magnesiasalz sind dem Barytsalz ähnlich, aber leichter löslich; das Natronsalz ist leicht löslich und nicht krystallisirbar; das Kupferoxyd- und das Bleioxydsalz sind unlöslich in Wasser, ersteres ist löslich in Ammoniak, letzteres schwach löslich in siedendem Alkohol. — Das *caprins. Aethyloxyd*, durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Caprinsäure gebildet, ist eine ölige Flüssigkeit von 0,862 spec. Gew., unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Durch längere Einwirkung von starker Ammoniakflüssigkeit wird es zu *Capramid*, welches in farblosen glänzenden Schuppen krystallisirt, noch unter 100° schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist, und die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_2$ besitzt.

Spindel-
baumöl.

In dem Oel der Samen des Spindelbaums (*Econymus europaeus*) hatte Riederer (1) eine flüchtige Säure gefunden; Schweizer (2) hat hierüber Untersuchungen angestellt. Das frisch ausgepresste Oel ist dicklich, in dünnen Schichten hellgelb, riecht wie Repsöl, schmeckt bitter und hintennach kratzend, und erstarrt bei -12 bis 15° , wobei sich auch Farbstoff ausscheidet, der bei dem Schmelzen des Oels zum Theil in rothen Körnern ungelöst zurückbleibt. Warmes Wasser wird bei dem Schütteln mit dem Oel bitter schmeckend, ohne sich zu färben oder saure Reaction anzunehmen. In Weingeist löst sich das Oel schwer, die Lösung reagirt deutlich sauer. Eine Lösung des Oels in einer Mischung von Alkohol und Aether giebt mit weingeistiger Lösung von essigs. Bleioxyd keine Fällung. — Das Oel giebt mit Kali eine gelbe Seife, aus welcher Salzsäure Oelsäure und Margarinsäure ausscheidet. Durch Zersetzen der Unterlage von dieser Seife durch verdünnte Schwefelsäure. Destilliren und Behandeln des Destillats mit Aether, oder durch Abdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Unterlage, Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether wird die flüchtige Säure in ätherischer Lösung erhalten. Bei dem Verdunsten derselben bleibt eine sauer riechende und schmeckende ölartige Flüssigkeit, die als eine Mischung von Essigsäure und Benzoësäure nachgewiesen wurde; in Berührung mit wenig Wasser scheidet sich die meiste Benzoësäure krystallinisch aus. Nach Schweizer's Ansicht ist die Essigsäure in dem Spindelbaumöl an Glyceryloxyd gebunden, die Benzoësäure hingegen in freiem Zustand gelöst enthalten.

Ricinusöl.

Nach J. Bouis (3) bildet sich bei Einwirkung von alkoholischer oder wässeriger Ammoniakflüssigkeit auf Ri-

(1) Repert. Pharm. [1] XLIV, 1; Berzelius' Jahresber. XIV, 292. — (2) J. pr. Chem. LIII, 437; Repert. Pharm. [3] IX, 182; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 288; Pharm. Centr. 1851, 641. — (3) Compt. rend. XXXIII, 141; Arch. ph. nat. XVIII, 158; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 303; J. pr. Chem. LIV, 46; Pharm. Centr. 1851, 796. In der Mittheilung, welche im

cinusöl allmählig eine feste weiße Verbindung, welche warzenförmig krystallisiert, bei 66° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether löslich ist. Diese Verbindung ist das *Ricinolamid*, $C_{36}H_{35}NO_4$, ricinöls. Ammoniak minus Wasser. Durch Einwirkung der Säuren zerfällt es schon in der Kälte zu Ricinölsäure $C_{36}H_{34}O_6$ (1) und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung wird durch concentrirtes Kali, aber erst in der Hitze, bewirkt; hierbei indess findet auch immer noch eine secundäre Zersetzung der ausgeschiedenen Ricinölsäure statt. Das Aetzkali wirkt, nachdem es Wasser verloren hat, erst bei dem Schmelzen auf das Ricinolamid ein; dann bildet sich auch eine flüchtige Flüssigkeit (*Caprylalkohol*; $C_{16}H_{18}O_2$), Wasserstoffgas entwickelt sich, und die rückständige Masse giebt, mit Wasser behandelt und mit Salzsäure zersetzt, ein Gemenge von flüssiger Ricinölsäure und fester, bei 127° schmelzender *Fettsäure* $C_{20}H_{18}O_8$. Die Bildung von Caprylalkohol, Fettsäure und Wasserstoff aus der Ricinölsäure erklärt sich nach dem Schema $C_{36}H_{34}O_6 + 2(KO, HO) = 2KO, C_{20}H_{16}O_6 + C_{16}H_{18}O_2 + 2H$. Fettsäure und Caprylalkohol bilden sich auch bei Destillation der Ricinölsäure oder des ricinöls. Kalis mit sehr concentrirtem Aetzkali, und auch bei Einwirkung von Aetzkali auf Ricinusöl; die Menge des hierbei sich bildenden Caprylalkohols beträgt etwa $\frac{1}{3}$ von dem Gewicht des angewendeten Ricinusöls.

Der *Caprylalkohol* $C_{16}H_{18}O_2$ ist eine farblose, öartige, brennbare Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, von angenehmem aromatischem Geruch, vom spec. Gew. 0,823 bei 19°; er siedet

Instit. 1851, 257 f. über Bouis' Untersuchungen erschienen ist, sind einzelne Angaben wesentlich von den obigen verschieden. Was oben als Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$ beschrieben ist, wäre hiernach *Oenanthylalkohol* $C_{14}H_{16}O_2$; der Kohlenwasserstoff, dem oben die Formel $C_{16}H_{16}$ beigelegt wird, wäre hiernach $C_{14}H_{14}$ und hätte die beobachtete Dampfdichte 3,40, die berechnete 3,38. — (1) Dieselbe Formel für die Ricinölsäure hatten Svanberg u. Kolmodin aufgestellt (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 564).

Reinigt. ohne Zersetzung bei 180° bei 760^{mm} Barometerstand. Die Dampfdichte wurde = 4,50 gefunden; für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 4,49. — Schwefelsäure bildet damit eine Säure, deren Kalk- und Barytsalz in Wasser löslich und krystallisirbar sind. In der Hitze bildet sich durch Einwirkung der Schwefelsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, dessen Dampfdichte = 3,90 gefunden wurde (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 3,86); dieser ist eine brennbare Flüssigkeit, leichter als Wasser, und siedet bei 125°. — Geschmolzenes Chlorzink bildet mit Caprylalkohol vorzugsweise diesen Kohlenwasserstoff (gefundene Dampfdichte = 3,82), aber neben demselben noch andere damit isomere, weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe. — Chlorcalcium löst sich in Caprylalkohol, und bildet damit eine Verbindung, welche krystallisirbar ist und durch Erhitzen oder auf Zusatz von Wasser in ihre Bestandtheile zerfällt. — Salpetersäure wirkt je nach dem Grade der Verdünnung auf den Caprylalkohol verschieden ein; mit verdünnter Säure liefs sich der Caprylalkohol ganz zu einer flüchtigen flüssigen Säure umwandeln; bei längerer Einwirkung der Säure entstanden Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure. — Mit Essigsäure und mit Salzsäure bildet der Caprylalkohol aromatisch riechende Aetherarten. — Bei dem Erhitzen des Caprylalkohols mit Aetzkalk entwickelt sich Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe werden gebildet. Kali-Kalk oder Natron-Kalk wirkt erst über 250° auf den Caprylalkohol ein, Wasserstoffgas entwickelt sich, und eine flüchtige Säure bleibt mit dem Alkali verbunden.

Heintz (1) hat mehrere Fette untersucht, mit Anwendung der von ihm zur Scheidung fetter Säuren unter einander empfohlenen Methode, die Lösung des Säurege-

(1) Pogg. Ann. LXXXIV, 221, 238; im Ansz. Berl. Acad. Ber. 1851, 484; J. pr. Chem. LIII, 443; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 293; Pharm. Centr. 1851, 645; Instit. 1852, 63.

menges in siedendem Alkohol mit einer heißen alkoholischen Lösung von so viel essigs. Bleioxyd zu versetzen, daß bei dem Abkühlen nur etwa die Hälfte der fetten Säuren gefällt wird, wo dann von den Bestandtheilen des Säuregemenges einzelne vorzugsweise in dem Niederschlag enthalten sind, andere vorzugsweise in der Flüssigkeit bleiben.

Stearin — aus Hammeltalg durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, bis der Schmelzpunkt bei 62° constant blieb, dargestellt — ergab 76,74 pC. Kohlenstoff und 12,42 Wasserstoff. Die daraus abgeschiedene fette Säure schmolz bei 64° und konnte durch fractionirte Fällung mit essigs. Bleioxyd in zwei Portionen getheilt werden, deren eine bei 56° , die andere (aus dem Bleiniederschlag abgeschiedene) bei 67° schmolz. Nach Heintz ist das bei 61 bis 62° schmelzende, s. g. reine Stearin ein Gemenge zweier oder mehrerer Glycerin enthaltender Fette.

Stearin.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren von Wallrath aus Aether stellte Heintz Cetin dar, welches bei $53^{\circ},5$ schmolz (nach früheren Angaben für den Schmelzpunkt des Cetins liegt dieser bei 49 bis $49^{\circ},5$), und 80,03 pC. Kohlenstoff und 13,25 Wasserstoff enthielt. Bei 49° schmelzendes Cetin gab bei der Verseifung (die durch kochende alkoholische Kalilösung leicht bewirkt wird) keine merkliche Spur von Glycerin; die von dem Aethyl getrennte fette Säure erwies sich bei der fractionirten Fällung mit essigs. Bleioxyd als ein Gemenge, sofern in dem Bleiniederschlag eine bei 54° , in der überstehenden Flüssigkeit eine bei $45^{\circ},5$ schmelzende Säure enthalten war. Auch das s. g. reine Cetin betrachtet Heintz hiernach als ein Gemenge von mindestens zwei Aethyl enthaltenden Fetten.

Cetin.

Das Menschenfett enthält nach Heintz's Untersuchungen vier feste fette Säuren. Das Gemenge fetter Säuren, wie es durch Zersetzung der aus Menschenfett bereiteten Seife mittelst Salzsäure erhalten wird, wurde für sich ausgepresst, in wenig Alkohol heiß gelöst, durch Erkalten wieder zum Erstarren gebracht, abermals ausgepresst, und

Menschenfett.

Menschenfett. dies wiederholt bis der Rückstand keine Oelsäure mehr enthielt. Dieser Rückstand wurde durch fractionirte Fällung mit essigs. Bleioxyd in vier verschiedene Säuren zerlegt. — Die erste, mit Bleioxyd verbunden am leichtesten niederfallende, wurde nur in sehr geringer Menge erhalten; sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen Blättchen, schmilzt bei 69° und erstarrt eigenthümlich schuppig krystallinisch; nach Heintz ist sie wahrscheinlich $C_{36}H_{36}O_4$ und identisch mit der von Francis (1) in den Kockelskörnern entdeckten *Stearophansäure*. — Die zweite Säure, welche nächst der eben erwähnten am leichtesten mit Bleioxyd verbunden niederfällt, nennt Heintz *Anthropinsäure*; auch sie wurde nur in geringer Menge erhalten. Sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in breiten perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 56 bis $56^{\circ},2$, und erstarrt beim Erkalten blätterig krystallinisch. Die alkoholischen Lösungen ihrer Alkalisalze erstarren beim Erkalten gallertartig. Die Zusammensetzung dieser Säure liefs sich nicht mit Sicherheit feststellen; Heintz's Analysen stimmen für die freie Säure mit der Formel $C_{34}H_{32}O_4$, für das Silbersalz mit AgO , $C_{34}H_{31}O_3$, für das bei 100° getrocknete Barytsalz mit BaO , $C_{34}H_{31}O_3 + HO$; er betrachtet diese Säure als vielleicht mit der durch Luck (2) aus dem Oel von *Madia sativa* dargestellten *Madiasäure* übereinstimmend. — Die dritte Säure ist *Margarinsäure* $C_{34}H_{34}O_4$. — Die vierte Säure, welche aus der kochenden Lösung durch essigs. Bleioxyd am spätesten niedergeschlagen wird und im Menschenfett in der gröfsten Menge enthalten zu sein scheint, ist nach Heintz $C_{32}H_{32}O_4$ und identisch mit der *Palmitinsäure*; sie schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten undeutlich (anscheinend blättrig) krystallinisch (nadelförmig erstarrt sie bei Beimischung einer geringen Menge Margarinsäure). Aus der alkoholischen Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. XLII, 254; Berzelius' Jahresber. XXIII, 398.

— (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 124.

scheidet sie sich in weissen Schüppchen ab. Mit der Pal-^{Menschenfett.}mitinsäure ist nach Heintz auch die von Varrentrapp (1) durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Oelsäure erhaltene Säure (Olidinsäure) identisch.

Der flüssige Theil des Menschenfetts besteht nach Heintz im Wesentlichen aus Olein, dem aber eine geringe Menge eines andern flüssigen Fetts beigemischt ist, dessen Säure ein von dem öls. Baryt dadurch unterschiedenes Barytsalz bildet, das letzteres in Alkohol schwerer, in Aether leichter löslich ist, und mehr Baryt (27 bis 28 pC.) enthält. Das aus der Säure des flüssigen Theils des Menschenfetts nach Gottlieb's (2) Methode dargestellte Barytsalz hinterliess nach dem Ausziehen mit Aether reinen öls. Baryt, BaO , $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_3$.

Endlich fand Heintz noch, dass bei längerem Aufbewahren von Menschenfett in lose verstopften Gefässen eine allmähliche Zersetzung des Glycerins und Freiwerden von fetten Säuren eintritt. Diese sind schwerer löslich im flüssigen Fett, und es erklärt sich aus diesem Freiwerden solcher Säuren die Erscheinung, dass der im Winter nach längerem Verweilen bei 0° vom ausgeschiedenen festen Fett getrennte flüssige Theil des Menschenfetts im nächsten Winter bei derselben niedrigen Temperatur wiederum festes Fett abscheidet.

Lassaigne (3) theilt Beobachtungen darüber mit, dass der Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Fetts desselben Thiers an verschiedenen Orten verschieden ist. ^{Thierfett.}

Riegel (4) empfiehlt zur Darstellung des Glycerins, die bei der Seifenfabrikation gewonnene alkalische Mutterlauge vorsichtig mit Schwefelsäure zu neutralisiren, den Ueberschuss der letzteren durch Digestion mit kohlen. Baryt zu entfernen, das Filtrat zu Syrupdicke abzdampfen ^{Glycerin.}

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 210; Berzelius' Jahresber. XXI, 303. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 33. — (3) J. chim. méd. [3] VII, 266; Pharm. Centr. 1851, 701. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXI, Heft 3; Arch. Pharm. [2] LXVII, 199.

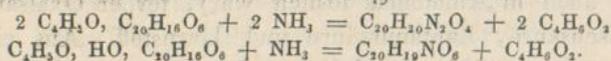
Glycerin. und mehrere Tage lang mit Alkohol zu digeriren, die von dem ausgeschiedenen schwefels. Natron getrennte alkoholische Flüssigkeit mit Blutkohle zu entfärben und zu Syrupconsistenz zu bringen, nochmals mit starkem Weingeist auszuziehen und die filtrirte Lösung im Wasserbad abzdampfen. — Jahn (1) fand bei Versuchen mit Glycerin, das bei Bereitung von Bleipflaster erhalten worden war, im Wesentlichen die Angaben über die Eigenschaften desselben bestätigt; bei dem Kochen desselben mit schwefels. Kupferoxyd erhielt er Ausscheidung von Kupferoxydhydrat, aber nicht von metallischem Kupfer.

Fettsäure. Rowney (2) hat die Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäureäther untersucht, und Amidverbindungen erhalten, welche aufser Zweifel stellen, dass die Fettsäure eine zweibasische Säure und ihre Formel $C_{20}H_{15}O_8 = 2HO, C_{20}H_{16}O_6$ zu schreiben ist. Fettsäureäther (erhalten durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Fettsäure und Zusatz von Wasser, wo sich der Aether als eine ölige, angenehm riechende, in kaltem Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit ausscheidet) wurde mit starker Ammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe digeriren lassen; nach mehrwöchentlicher Digestion schied sich eine körnige Substanz aus, welche durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde und *Fettsäureamid (Sebamid)*, bei 100° getrocknet $C_{20}H_{20}N_2O_4 (= 2NH_4O, C_{20}H_{16}O_6 - 4HO)$, war; dieses ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, und scheidet sich aus letzterer Lösung in harten, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Körnern ab. Seine Lösungen reagiren neutral; es ist in verdünntem Ammoniak unlöslich; kalte Aetzkalklösung wirkt darauf nicht ein, aber beim Kochen entweicht Ammoniak. — Aus

(1) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 37; Pharm. Centr. 1851, 927. —

(2) Chem. Soc. Qu. J. IV, 334; Chem. Gaz. 1852, 44; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 123; J. pr. Chem. LV, 325.

der Flüssigkeit, in welcher sich das Fettsäureamid gebildet hatte, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag ab, welcher durch Lösen in verdünntem Ammoniak (wobei noch vorhandenes Fettsäureamid ungelöst bleibt), Fällen des Filtrats mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Er ist *Fettaminsäure* (*Sebaminsäure*), $C_{20}H_{19}NO_6$ (= NH_4O , HO , $C_{20}H_{16}O_6 - 2 HO$). Diese scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Körnern ab, die dem Fettsäureamid ähnlich sehen; sie löst sich leicht in Alkohol und in siedendem Wasser; ihre Lösung reagirt sauer. Sie löst sich leicht in verdünntem Ammoniak; ihre ammoniakalische Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd und mit essigs. Bleioxyd Niederschläge. Beim Kochen mit Aetzkali entwickelt sie Ammoniak. — Der auf die angegebene Art erhaltene Fettsäureäther muß ein Gemenge von neutralem Aether und von saurem (Aetherfettsäure) sein, wonach sich die Bildung des Fettsäureamids und der Fettaminsäure durch die Gleichungen erklären :



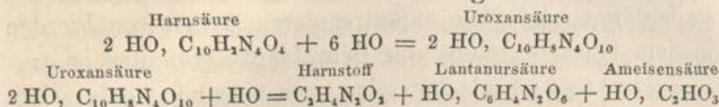
Landerer (1) empfiehlt zur Darstellung von Harnsäure aus Vogel-Excrementen, dieselben mit einer Lösung von 2 Borax in 150 Wasser auszukochen, das Filtrat mit Salzsäure zu zersetzen und die Harnsäure auskrystallisiren zu lassen.

Städeler (2) hat ein neues Zersetzungsproduct der Harnsäure untersucht. Die Harnsäure verhält sich selbst bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure fast ganz indifferent. Auch von caustischem Kali wird sie nur sehr langsam angegriffen. Bei tagelangem Erhitzen einer Lösung

(1) J. pharm. [3] XIX, 439; schon Wetzlar und Böttger hatten dies Verfahren angegeben (L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl. V, 517). — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 286; im Ausz. Pharm. Centr. 1851, 604; J. pr. Chem. LIV, 32; Chem. Gaz. 1851, 301; J. pharm. [8] XX, 306; Instit. 1851, 286; ferner (Berichtigung der Berechnung des Stickstoffgehalts und der Formeln) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 119; Pharm. Centr. 1851, 902; Chem. Gaz. 1852, 31.

Uroxansäure. derselben in überschüssiger, ziemlich concentrirter Kalilösung bis nahe zum Sieden, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, fand zwar fortwährend geringe Ammoniakentwicklung statt, aber selbst nach acht Tagen war die größte Menge der Harnsäure noch unverändert. Als die Lösung unverschlossen stehen blieb, schied sich durch Anziehen von Kohlensäure bald saures harns. Kali als weißes Pulver ab, und nach etwa 4 Wochen bildeten sich sehr langsam tafelförmige, glänzende Krystalle unter allmählichem Verschwinden des harns. Salzes. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer neuen Säure, der *Uroxansäure*; in der Mutterlauge war noch das Kalisalz einer eigenthümlichen Säure (die sich auf Zusatz von Schwefelsäure als weißes Krystallpulver abschied, in Salpetersäure wie die Harnsäure unter Gasentwicklung auflöste, aber bei dem Verdampfen der Lösung oder bei Befeuchtung des Rückstandes mit kohlen. Ammoniak keine rothe Färbung gab, auch in Ammoniak löslich war), ferner Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure und Harnstoff. Aus einer erwärmten, mäßig verdünnten Lösung des Kalisalzes scheidet sich die Uroxansäure auf Zusatz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure manchmal in farblosen mikroskopischen Tetraëdern ab, sonst in kurzen Prismen; sie löst sich wenig in kaltem Wasser, in siedendem reichlicher, aber unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung; sie ist unlöslich in Alkohol. Die im leeren Raume getrocknete Säure giebt etwas über 100° etwas Wasser ab und es entwickelt sich Kohlensäure; bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie zu brauner Flüssigkeit, giebt Ammoniak, ein ölförmiges, beim Erkalten erstarrendes Destillat und wahrscheinlich auch Cyanammonium, unter Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes. Durch starke Salpetersäure wird sie in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen löst sie sich ohne Gasentwicklung, und beim Erkalten entstehen Krystalle, wahrscheinlich ein Oxydationsproduct. Die Zusammensetzung der im leeren Raume getrockneten

Uroxansäure (1) ist $2 \text{HO}, \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$; ihre Entstehung ^{Uroxansäure.} aus der Harnsäure und die Bildung der Nebenproducte erklärt Städeler durch die Gleichungen :



Die zugleich gebildete Oxalsäure betrachtet er als das Product einer weiteren Zersetzung. — Das Kalisalz bildet Tafeln von 97° und 83° , löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol; über Chlorcalcium getrocknet sind die Krystalle $2 \text{KO}, \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{10} + 6 \text{HO}$, das Krystallwasser entweicht bei 100° . Die Säure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak, und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Ammoniaksalz in kleinen vierseitigen Tafeln aus. Nach der Vermischung der ammoniakalischen Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Alkohol scheidet sich das Barytsalz in Flocken, die bald zu feinen Nadeln werden, das Kalksalz allmählig in vierseitigen Tafeln aus. Das Bleioxydsalz, aus dem Kalisalz und salpeters. Bleioxyd dargestellt, scheidet sich in zarten atlasglänzenden Schuppen ab, ist unlöslich in Wasser, bei 100° getrocknet $2 \text{PbO}, \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$; krystallisirt enthält es noch 1 Aeq. Wasser. — Bei anhaltendem Erhitzen der Uroxansäure auf 130° verliert sie bis zu 34,8 pC. an Gewicht; es bleibt ein schwach gelblicher, hygroskopischer Körper (2), dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit dem der wasserfreien Uroxansäure ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$) übereinstimmte, der aber wahrscheinlich ein Gemenge war.

Hutstein (3) empfiehlt zur Reinigung der Hippur- ^{Hippursäure.} säure, 1 Pfund der rohen frisch geprefsten Säure in gleichviel kaltem Wasser zu vertheilen, 4 Unzen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. unter Umrühren zuzusetzen, nach 24

(1) Städeler betrachtete sie zuerst als nach der Formel $2\text{HO}, \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11}$ zusammengesetzt. — (2) Städeler bezeichnete diesen zuerst als *Uroxil*, und betrachtete ihn als nach der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_8$ zusammengesetzt. —

(3) Arch. Pharm. [2] LXVI, 274.

Hippursäure. Stunden zu filtriren und die Säure auszuwaschen; in der so von Farbstoff befreiten Säure fand er keine Benzoëssäure; sie wird dann aus heißem Wasser umkrystallisirt. Er fand es bestätigt, daß bei angestrenzterer Arbeit von Pferden in dem Harn derselben nur Benzoëssäure enthalten ist.

Nitrohippur-
säure.

Bertagnini (1) hat seine nach einem früher erschienenen Auszug schon im vorigen Jahresberichte (S. 581) erwähnten Untersuchungen über die Nitrohippursäure jetzt vollständiger mitgetheilt. Die Nitrobenzoëssäure erleidet innerlich genommen (6 Grm. derselben können täglich während mehrerer Tage ohne Schaden genossen werden) bei ihrem Durchgang in den Harn eine entsprechende Veränderung wie die Benzoëssäure; sie wird zu Nitrohippursäure. Der (stark sauer reagirende) bei gelinder Wärme eingedampfte Harn scheidet weder beim Stehen noch auf Zusatz von Salzsäure eine krystallisirte organische Substanz aus, aber aus dem mit Salzsäure versetzten eingedampften Harn zieht Aether Nitrohippursäure aus, welche beim Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen braunen Warzen sich ausscheidet, während Chlornatrium und Harnstoff noch aufgelöst bleiben. Die unreine Säure wird durch Auspressen, Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser, Kochen mit Kalkmilch und Ausscheiden aus dem Kalksalz mittelst Salzsäure gereinigt; sie verliert bei 140° Nichts an Gewicht und hat die Zusammensetzung $C_{18}H_8N_2O_{10} = C_{18}H_8(NO_4)NO_6$. Bei lange fortgesetztem Kochen mit starker Salzsäure zerfällt sie, der Hippursäure entsprechend, zu Nitrobenzoëssäure und Glycocoll. Diese Säure bildet sich auch durch Einwirkung einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf Hippursäure; am besten löst man 1 Theil Hippursäure in 4 Theilen kalter rauchender Salpetersäure, setzt allmählig (unter Vermeidung von Erwärmung) ein dem der Salpetersäure gleiches Volum Schwefelsäure zu, verdünnt nach 2 Stunden (unter Vermei-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 100; im Ausz. J. Pharm. [3] XX, 71.

nung von Erwärmung) mit dem dreifachen Volum Wasser und läßt 12 Stunden lang ruhig stehen, wo sich die Nitrohippursäure (etwa das halbe Gewicht der angewendeten Hippursäure) in schönen Nadeln ausgeschieden hat; eine weitere Menge derselben setzt sich aus der Flüssigkeit noch ab, wenn man diese mit kohlen. Natron bis zur anfängenden Trübung versetzt und dann stehen läßt. Die reine Säure braucht 271 Theile Wasser von 23° zur Lösung, unreine weniger; sie löst sich leicht in siedendem Wasser oder in solchem, welches gewöhnlich - phosphors. Natron enthält; sie löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Beim Erhitzen der Nitrohippursäure mit concentrirtem Aetzkali zeigt sich gelblich-braune Färbung und Entwicklung von Ammoniak, später Entwicklung von Wasserstoff und purpurne Färbung. Die Säure schmilzt bei 150 bis 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; über 160° färbt sich die Säure röthlich und erstarrt dann nicht mehr, ohne indefs gänzlich zersetzt zu sein. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, unter Sublimation von Nitrobenzoësäure und Entwicklung eines an den des Zimmtöls erinnernden Geruchs. Denselben Geruch besitzt eine bei Destillation von 1 Theil Säure mit 4 Theilen Kalk unter Ammoniakentwicklung übergehende röthliche öartige Substanz (Nitrobenzol liefs sich in dieser nicht auffinden). Bei dem Einleiten von Stickoxydgas in eine Lösung von Nitrohippursäure in concentrirter Salpetersäure tritt Gasentwicklung ein, und aus der Flüssigkeit erhielt Bertagnini eine kleine Menge einer krystallisirbaren, anscheinend von der Nitrohippursäure verschiedenen Säure. Die wässerige Lösung der Nitrohippursäure wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, die mit überschüssigem Ammoniak versetzte aber färbt sich rothgelb und bei Neutralisation mit Schwefelsäure scheidet sich viel Schwefel ab.

Die Nitrohippursäure bildet Salze, die im Allgemeinen leicht krystallisiren, alle in Wasser und fast alle

Nitrohippur-
säure. in Weingeist löslich sind, und große Neigung haben, in concentrisch geordneten Nadeln zu krystallisiren. Enthalten diese Salze Krystallwasser, so verlieren sie es bei 100 bis 110° vollständig; sie zersetzen sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Entwicklung des erwähnten aromatischen Geruchs. Bertagnini stellte dar das Kalisalz, das Natronsalz, das Ammoniaksalz, das Kalksalz (krystallisirt $\text{CaO}, \text{C}_{18}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_9 + 3 \text{HO}$), das Barytsalz, das Magnesia-
salz, das Eisenoxydsalz (gelbe, in heißem Wasser lösliche Flocken, die nicht krystallisirt erhalten wurden), das Kupferoxydsalz (aus concentrirten Lösungen von nitrohippurs. Alkali und schwefels. Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag gefällt; aus Weingeist umkrystallisirt ist das Salz $\text{CuO}, \text{C}_{18}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_9 + 5 \text{HO}$), das Zinkoxydsalz (die Lösungen von Kalksalz und Chlorzink geben es in allmähig sich auscheidenden nadelförmigen Krystallen, die 6 Aeq. Wasser enthalten), das Bleioxydsalz (siedende Lösungen vom Kalksalz und von salpeters. Bleioxyd geben einen Niederschlag, der ursprünglich wasserfrei zu sein scheint; kalte einen krystallinischen Niederschlag, welcher 5 Aeq. Wasser enthält), und das Silberoxydsalz (aus der Mischung verdünnter Lösungen vom Kalksalz und von salpeters. Silberoxyd krystallisirt es allmähig in wasserfreien Nadeln; concentrirte Lösungen geben einen käsigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag).

Zersetzungs-
producte der
Hippursäure.

Socoloff und Strecker (1) haben einige aus der Hippursäure entstehende Producte untersucht. Nach einer Betrachtung der bisher über die Constitution der Hippursäure aufgestellten Ansichten finden sie es als dem Verhalten derselben am entsprechendsten, die Hippursäure $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_6$ als eine Amidverbindung der gepaarten Säure $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_8$ zu betrachten, welche letztere Strecker schon

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXX, 17; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 3; Chem. Gaz. 1852, 81; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 232; J. pharm. [3] XXI, 237; Arch. ph. nat. XIX, 230.

früher (1) durch Einwirkung von Stickoxydgas auf die in concentrirter Salpetersäure gelöste Hippursäure dargestellt hatte, und die Socoloff und Strecker jetzt als *Benzoglycolsäure* bezeichnen. Hippursäure (für deren Darstellung sie es vortheilhaft fanden, den Pferdeharn mit Kalkmilch nur kurze Zeit sieden zu lassen, ihn dann zu coliren, mit Salzsäure sorgfältig zu neutralisiren, nun kochend einzuziehen und dann aus der erkalteten Flüssigkeit die Hippursäure mittelst Salzsäure abzuscheiden) wird durch eine Lösung von salpetrigs. Kali selbst beim Kochen nicht zersetzt; auch nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Hippursäure in concentrirter Schwefelsäure. Bei Einwirkung eines Stromes von salpetriger Säure auf eine warme wässerige Lösung von Hippursäure, welche gepulverte Hippursäure suspendirt enthält, findet aber Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff statt. Die beste Art, das Zersetzungsproduct (welches durch Salpetersäure in der Hitze zersetzt wird) zu erhalten, ist folgende. Die lufttrockene Hippursäure wird mit käuflicher Salpetersäure zu einem dünnen Brei zerrieben, damit ein hoher Glascylinder zur Hälfte gefüllt, und Stickoxydgas eingeleitet; es entwickelt sich Stickgas, die Flüssigkeit wird klar; das Einleiten des Stickoxydgases wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit deutlich grün geworden ist. Schon während des Durchleitens von Stickoxydgas scheidet sich aus der klaren Lösung ein Theil der gebildeten Benzoglycolsäure ab, die Hauptmenge derselben aber erst auf Zusatz von Wasser. Die durch Filtriren von der Flüssigkeit (2) getrennte und

Zersetzungs-
producte der
Hippursäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 584. — (2) In dieser ist noch etwas Benzoglycolsäure gelöst, welche so gewonnen wird, dafs man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit kohlen. Kali genau neutralisirt, kochend einengt, den Salpeter wiederholt auskrystallisiren läfst, und die letzte Mutterlauge mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Die so ausgeschiedenen Krystalle enthalten gewöhnlich neben Benzoglycolsäure ziemlich viel Benzoësäure; die eine Hälfte des Gemenges wird mit Kalk genau neutralisirt, die andere Hälfte zugesetzt, die Mischung zur Trockne verdampft, aus dem Rückstand die Benzoësäure (die als schwächere Säure frei bleibt) mit Aether ausgezogen, wo benzoglycols. Kalk zurückbleibt.

Zersetzungs-
producte der
Hippursäure.

durch Waschen mit möglichst kaltem Wasser von 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 geseht; das Kalksalz wird durch Erwärmen wieder gelöst, und aus dem Filtrat krystallisirt es in langen feinen Nadeln, die nach Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und starkem Auspressen vollkommen weiß sind (die Mutterlauge giebt bei weiterem Verdunsten noch mehr Kalksalz, zuletzt gelb gefärbtes, welches nur mittelst Thierkohle rein erhalten werden kann und gewöhnlich etwas benzoës. Kalk beigemengt enthält). Aus der Lösung des Kalksalzes in Wasser scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Benzoglycolsäure als leichtes weißes krystallinisches Pulver ab; wird das Kalksalz in Alkohol gelöst und Schwefelsäure zugesetzt, so scheidet sich die Benzoglycolsäure bei freiwilligem Verdunsten des Filtrats in flachen Prismen von $37^{\circ}40'$ und $142^{\circ}20'$ ab. Letztere sind $C_{15}H_5O_8$ (die Abwesenheit von Stickstoff in der Säure und ihren Salzen wurde besonders constatirt), sie verlieren bei 100° Nichts an Gewicht, scheinen aber bei längerem Verweilen in dieser Temperatur, namentlich bei feuchter Luft, allmählig zersetzt zu werden. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem; in einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser erhitzt schmilzt sie zu ölartigen Tropfen. Für sich erhitzt schmilzt sie und erstarrt wieder krystallinisch; stärker erhitzt giebt sie zum Husten reizende Dämpfe, worunter Benzoësäure, und einen geringen kohligen Rückstand. Ihre Entstehung aus Hippursäure erklärt sich durch die Gleichung $C_{15}H_9NO_6 + NO_3 = C_{15}H_5O_8 + HO + 2N$. Sie ist einbasisch wie die Hippursäure, die sich doch als die Aminsäure der ersteren Säure betrachten läßt.

Die Salze der Benzoglycolsäure sind meistens in Wasser löslich, viele auch in Alkohol; aus der wässerigen Lösung der meisten Salze scheiden stärkere Säuren, selbst

Essigsäure, die Benzoglycolsäure in kleinen Krystallen ab. Zersetzungs-
producte der
Hippursäure.
Das Kalisalz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, krystallisirt beim Erkalten der heißgesättigten Lösung in dünnen Tafeln, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bildet es blumenkohlartige Massen. Das Natronsalz krystallisirt viel leichter als das vorhergehende, beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in rhombischen Tafeln NaO , $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_7 + 6 \text{HO}$; das Krystallwasser entweicht bei 100° . Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen Ammoniak. Das Kalksalz krystallisirt in feinen Nadeln; es löst sich in 42,32 Theilen Wasser von 11° , in 7,54 Theilen siedenden Wassers; es bildet sehr leicht übersättigte Lösungen; die Krystalle sind CaO , $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7 + \text{HO}$, das Krystallwasser entweicht nicht bei 100° sondern erst bei 120° . Auch das Barytsalz krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, die es bei 100° verliert. Das Magnesiasalz bildet feine Nadeln. Lösungen von benzoglycols. Kalk und Eisenchlorid geben einen in Wasser unlöslichen fleischrothen unkrystallinischen Niederschlag, lufttrocken $2 \text{Fe}_2\text{O}_3$, $3 \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7 + 28 \text{HO}$, bei 100° wasserfrei. Aus der Mischung der siedenden Lösung des Kalksalzes mit Chlorzink krystallisirt beim Erkalten das Zinkoxydsalz in farblosen langen dünnen Nadeln, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, die bei 100° weggehen. Das Kupferoxydsalz krystallisirt nach dem Zusatz von salpeters. Kupferoxyd zu der siedenden Lösung des Kalksalzes in blauen rhombischen Tafeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen, bei dem Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser ein grünes Pulver geben, und bei 100° grün und undurchsichtig werden. Eine kalte Lösung des Kalksalzes giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen käsigem Niederschlag, der sich in kaltem Wasser schwer löst, beim Erhitzen damit zuerst schmilzt, dann sich löst und beim Erkalten wieder abscheidet. Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung dieses Niederschlages in vielem kaltem Wasser scheiden sich zuerst krystallinische halb-

Zersetzungs-
produkte der
Hippursäure.

kugelförmige Massen aus, $3 \text{ PbO}, 2 \text{ C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7 + 3 \text{ HO}$ (bei 100° schmilzt dieses Salz, auch nach Verlust des Krystallwassers), dann zarte Nadeln $\text{PbO}, \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7$ (bei 100° schmilzt dieses Salz theilweise, und erleidet allmählig Zersetzung). Eine kalte Lösung von benzoglycols. Kalk giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen flockigen Niederschlag, der in siedendem Wasser nicht schmilzt und sich nur wenig in Wasser löst; aus der Lösung in kaltem Wasser scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle ab, $6 \text{ PbO}, \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7 + 2 \text{ HO}$. Die Niederschläge von benzoglycols. Kalk mit essigs. Bleisalzen sind stets Gemenge verschiedener basischer Bleisalze. Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen einer neutralen Lösung von benzoglycols. Ammoniak mit salpeters. Silberoxyd und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser; es bildet feine weisse Krystalle, lufttrocken $\text{AgO}, \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7$, welche sich im feuchten Zustand leicht am Sonnenlicht schwärzen. Nach Einwirkung von salzs. Gas auf eine alkoholische Lösung des Kalksalzes schied Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, die indess fast nur Benzoëäther war.

Bei dem Kochen der wässerigen Lösung, schneller mit verdünnten Säuren, wird die Benzoglycolsäure zersetzt; die vollständige Zersetzung dauert lange Zeit. Bei tagelangem Sieden der Benzoglycolsäure mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, wobei das verdampfende Wasser öfters ersetzt wurde, verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen viele Benzoësäure; nach dem Concentriren der Flüssigkeit krystallisirte noch viel von derselben aus. Die Mutterlauge wurde mit kohlen. Baryt neutralisirt; aus dem zu Syrupconsistenz eingedampften Filtrat schieden sich nach einigen Tagen weisse krystallinische Krusten eines neuen Barytsalzes aus. Dieses schmilzt beim Erhitzen zu klarer Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; seine Zusammensetzung ist $\text{BaO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5$. Die Säure dieses Salzes, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, ist die, als deren Amidverbindung man das Glycocoll betrachten kann, und welche Laurent defshalb *Glycolsäure* genannt hatte; sie ist übrigens ver-

schieden von der durch Horsford bei Oxydation des Glycocols erhaltenen Säure, welche Laurent für Glycol-<sup>Zersetzungs-
producte der
Hippursäure.</sup>säure gehalten hatte (1). — Nach Ausfällung des Baryts aus der Lösung des Barytsalzes durch verdünnte Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats im Wasserbad blieb die Glycolsäure als Syrup zurück, der sich in Aether vollständig löste; die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten im Wasserbad die Glycolsäure wieder als dünnen, nicht krystallisirenden Syrup. Diese Säure mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniß, schmeckt stark sauer, giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Sie verhält sich der Milchsäure höchst ähnlich, unterscheidet sich indess von dieser dadurch, daß sie mit essigs. Bleioxyd versetzt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weißen flockigen Niederschlag giebt. Das Zinkoxydsalz bildet Krusten kleiner durchsichtiger Säulen $ZnO, C_4H_3O_5 + 2HO$, bei 100° wird es wasserfrei; 100 Theile bei 20° gesättigter wässriger Lösung enthalten 2,94 wasserfreies Salz. Das Silberoxydsalz läßt sich nicht darstellen.

Die Glycolsäure entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocol ($C_4H_3NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + HO + 2N$). Glycocol in wässriger Lösung wird durch salpetrige Säure unter Entwicklung von Stickgas zersetzt; wird die Flüssigkeit abgedampft, so wird die Glycolsäure durch die aus der salpetrigen Säure entstandene Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; schüttelt man hingegen die Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser Glycolsäure auf.

Socoloff und Strecker glauben, daß sich die Benzoglycolsäure aus Benzoësäure und Glycolsäure darstellen lasse ($C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6 = C_{18}H_8O_8 + 2HO$); Mangel an Glycolsäure verhinderte den Versuch zur Bestätigung dieser Ansicht. Mit der der Glycolsäure homologen Milchsäure gelang indessen der Versuch. Ein Gemenge von Milchsäure und Benzoësäure, auf 180° erhitzt bis sich kein

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 845.

Zersetzungs-
producte der
Hippursäure.

Wasserdampf mehr entwickelte, hinterließ einen beim Erkalten harzartig erstarrenden Rückstand. Dieser wurde in Wasser unter Zusatz von Kali gelöst, und die warme Lösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als beim Erkalten Benzoësäure krystallisirte und bis die sich ausscheidenden Krystalle eine andere Form zeigten. Bei diesem Punkte wurde filtrirt, und das Filtrat kalt mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wo ein reichlicher Niederschlag entstand, der beim Kochen mit Wasser zuerst schmolz, in vielem Wasser sich löste und beim Erkalten sich theils in Tropfen theils in Krystallen ausschied. Die aus Aether umkrystallisirte Säure gab mit Ammoniak neutralisirt und mit Silberlösung gefällt ein Salz, dessen Silbergehalt der Formel $\text{AgO}, \text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_7$ nahe entsprach. Die Entstehung der Säure dieses Salzes, welche Soccoloff und Strecker *Benzomilchsäure* nennen, erklärt sich nach der Gleichung $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 = \text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8 + 2\text{HO}$.

Pikrinsäure.

Dumoulin (1) hat einige Angaben über Pikrinsäure und ihre Darstellung aus Palmharz gemacht, auf welche wir nicht näher einzugehen brauchen.

Nitropopulin-
säure.

Stenhouse (2) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Pflanzen untersucht. Werden Zweige von *Populus balsamifera* Willd. mit Wasser ausgekocht, der zu Extractconsistenz eingedampfte dunkelbraune Auszug 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure erwärmt (es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und ein aromatisches Oel von angenehmem Geruch; bis zum Kochen darf nicht erwärmt werden), die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in vielem heißem Wasser gelöst und die nach dem Erkalten durch ein Tuch filtrirte Lösung nach dem Concentriren im Wasserbad und dem Erkalten genau mit kohlen. Kali (wovon ein Ueberschuß

(1) Instit. 1851, 491; Compt. rend. XXXII, 379. — (2) Phil. Trans. f. 1851, Part II, 413; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 1; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 213; Pharm. Centr. 1851, 433.

zu vermeiden ist) neutralisirt, so bildet sich ein gelber, ^{Nitropopulinsäure.} beim Stehen zunehmender Niederschlag, welcher aus pikrins. Kali und dem Kalisalz einer neuen Säure, der *Nitropopulinsäure*, besteht; in der Mutterlauge ist viel oxals. und salpeters. Kali. Der von der Mutterlauge getrennte, mit etwas kaltem Wasser gewaschene und ausgepresste Niederschlag wird mit etwas verdünnter Lösung von kohlenst. Kali zerrieben, wobei sich das nitropopulins. Kali schon in der Kälte leicht löst, während pikrins. Kali ungelöst bleibt; aus der filtrirten Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure das nitropopulins. Kali als krystallinisches Pulver gefällt, welches zur vollständigen Befreiung von Pikrinsäure nochmals dieser Behandlung mit kohlenst. Kali und Salzsäure unterworfen und dann wiederholt unter Zusatz von Thierkohle aus heißem Wasser umkrystallisirt wird. Aus dem so gereinigten, hell-citrongelben nitropopulins. Kali wird die Säure durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure abgeschieden; sie krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Nadeln, die zur Befreiung von einer gelben Verunreinigung noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und wiederholt aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die reine Populinsäure bildet farblose Krystalle (sie muß schnell von der Mutterlauge befreit und im leeren Raume getrocknet werden, sie färbt sich an der Luft bald gelb), bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung harte Prismen, beim schnellen Erkalten der heißen Lösung seideartige Nadeln. Sie ist leichtlöslich in Wasser zu blafsgelber Lösung (Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure vermindert die Löslichkeit und die gelbe Färbung), noch leichter in Weingeist. Bei dem Kochen von verdünnter Salzsäure mit überschüssiger Nitropopulinsäure schmilzt letztere zu einem gelblichen, krystallinisch erstarrenden Oel. In erwärmter Schwefelsäure löst sich die Nitropopulinsäure ohne Zersetzung; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie zu Pikrinsäure; bei dem Kochen mit Salzsäure und chlors. Kali zersetzt

Nitropopulinsäure.

sie sich unter Bildung von Chloranil; durch eine Lösung von Chlorkalk wird sie selbst bei Erwärmung bis fast zum Sieden nicht verändert, erst nach einigem Sieden findet Einwirkung statt und unter plötzlichem Aufbrausen entwickelt sich Chlorpikrin. Stenhouse hebt hervor, dafs letzteres Verhalten, welches auch die Anilsäure (Indigsäure) (1) und Chrysaminsäure zeigen, diese Säuren leicht von Pikrinsäure und Styphninsäure (Oxypikrinsäure) unterscheiden lasse, welche letzteren schon in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen mit Chlorkalklösung Chlorpikrin entwickeln. Es kann nach ihm zur weiteren Unterscheidung dieser Säuren dienen, dafs das Nitropopulins. Kali in kaltem Wasser schwerlöslich und in alkalischen Flüssigkeiten leichtlöslich ist, das pikrins., chrysamins. und styphnins. Kali hingegen weniger löslich in alkalischem als in reinem Wasser, das anils. Kali (welches sich in alkalischer Flüssigkeit gleichfalls leicht löst) aber leichter löslich in kaltem Wasser ist und durch Säuren viel schneller zersetzt wird, als das Nitropopulins. Kali. Die Nitropopulinsäure schmeckt zuerst stark sauer, dann adstringirend und zuletzt bitter; ihre Lösungen färben die Haut gelb. Bei mäfsigem Erhitzen der Säure in einer Retorte sublimirt sie krystallinisch; auf Platinblech erhitzt verbrennt sie mit heller Flamme; ihre Salze explodiren beim Erhitzen. Mit Eisenchlorid bringt sie dunkelrothe, mit Eisenchlorür gelbe Färbung hervor. Die an der Luft getrocknete Nitropopulinsäure ist $\text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13} + 2 \text{HO}$ (beim Trocknen im leeren Raume entweichen die 2 Aeq. Krystallwasser). Das Kalisalz, kleine citrongelbe prismatische Krystalle, ist im leeren Raum oder bei 100° getrocknet $\text{KO}, \text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$; das Natronsalz bildet kleine spiefsige Krystalle, die im leeren Raum getrocknet gleichfalls wasserfrei sind. Das Silbersalz,

(1) Stenhouse erinnert, dafs seine frühern Angaben über die Einwirkung des Chlorkalks auf Anilsäure (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 538; f. 1849, 329) hiernach zu berichtigen sind.

durch Lösen von Silberoxyd in heißer wässriger Nitropopulinsäure ^{Nitropopulinsäure.} bereitet, bildet kleine körnige Krystalle, bei 100° getrocknet AgO , $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$. Das neutrale Barytsalz, bei 100° getrocknet BaO , $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$, wird erhalten, indem man zu einer heißen wässrigen Lösung der Säure eine heiße Lösung von Aetzbaryt setzt, so lange der anfangs entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln wieder löst, und bildet beim Erkalten des Filtrats kleine körnige Krystalle; bei dem vollständigen Ausfällen einer heißen Lösung von Nitropopulinsäure mit Aetzbaryt entsteht ein aus kleinen Krystallen bestehender, in heißem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag, im leeren Raum oder bei 100° getrocknet 2BaO , $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$. Das neutrale und das basische Bleioxydsalz sind unlösliche pulverige Niederschläge.

Bei gleicher Behandlung, wie oben angegeben, lieferten die Zweige von *Populus nigra* Nitropopulinsäure und viel Pikrinsäure. *Salix Russelliana* ergab nur Oxalsäure und Pikrinsäure, ebenso *Cytisus laburnum*, *Sycietenia mahagoni*, *Pyrus malus*, *Crataegus oxyacantha*, *Ribes nigrum*, *Betula alnus*, *Ulex europaeus*, *Calluna vulgaris*, die Wurzel von *Curcuma longa*, der Samenextract von *Bixa orellana*, *Sambucus nigra*, *Cytisus scoparius* (*Spartium scoparium* L.). Die Extracte von *Quercus robur* und *Betula alba* gaben nur Oxalsäure.

Vermischt man, nach Hinterberger (1), die alkoholischen Auflösungen von salzs. Chinin und Quecksilberchlorid, so entsteht ein körnig krystallinischer, in kaltem Alkohol, wie auch in Aether und Wasser sehr schwerlöslicher Niederschlag, der nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{NO}_2$, HCl , HgCl zusammengesetzt ist. ^{Organische Basen. Chinin.}

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 201; Wien. Acad. Ber. VI, 104 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 426; Pharm. Centr. 1851, 280.