

mancherlei Art gebildet werden mögen, z. B. ein maleinsaures Kupferoxyd-Kali, maleinsaures Nickeloxyd-Kali, maleinsaures Zinkoxyd-Kali u. s. w., wie sich dieses aus der Zusammensetzung und der Existenz des oben beschriebenen maleinsauren Kupferoxyd-Ammoniumoxyds folgern läßt, in welchem wir die dem maleinsauren Kupferoxyd angehörigen zwei Atome Hydratwasser vertreten finden durch zwei Atome Ammoniumoxyd.

Ich hätte übrigens mehrere solcher Doppelverbindungen dargestellt und ihre Existenz oder Nichtexistenz zu beweisen gesucht, wenn nicht die mir übergebene bedeutende Quantität dieser kostbaren Säure, die ich der großen Güte und Gefälligkeit des Hrn. Prof. Liebig verdanke, dem ich hiermit nochmals öffentlich meinen Dank abstatte, bereits zu Ende gegangen wäre.

Diese Versuche genügen dennoch hinlänglich, das Wesen der Maleinsäure und das Verhalten ihrer wichtigsten Salze darzuthun.

Ueber die Zersetzung des benzoësauren Ammoniak durch die Wärme; von Dr. H. Fehling.

Bernsteinsäure und Benzoësäure verhalten sich in so mancher Hinsicht ähnlich, dafs man in den ältern chemischen Handbüchern beide Säuren in der Regel unmittelbar nach einander abgehandelt findet.

Namentlich auch bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak, zeigen beide Säuren ein analoges Verhalten; beim Abdampfen der wässrigen Lösungen der gebildeten Ammoniaksalze entweicht neben den Wasserdämpfen stets Ammoniak und auf nassem Wege läßt sich daher nur schwierig, und nur unter besonderen Umständen neutrales benzoësaures, oder neutrales

bernsteinsaures Ammoniak darstellen; die durch bloßes Abdampfen erhaltene Masse zeigt nie eine constante Zusammensetzung.

Beim stärkern Erhitzen des trocknen bernsteinsauren Ammoniaks, geht mit dem Wasser noch Ammoniak fort, und es bildet sich Bisuccinamid, das Amid der einbasischen Bernsteinsäure.

Das Verhalten des benzoësauren Ammoniaks in der Wärme ist unbekannt, und es schien mir defshalb nicht uninteressant, auch hierüber einige Versuche anzustellen. Wenn die Benzoëssäure sich ganz gleich der Bernsteinsäure verhielt, so mußte sich auch ein Amid der Benzoëssäure bilden; bildete sich diefs nicht, so liefs sich der Grund dieses verschiedenen Verhaltens beider Säuren darin finden, dafs die Benzoëssäure eine einbasische, die Bernsteinsäure eine mehrbasische Säure ist. Dampft man benzoësaures Ammoniak zur Trockene ab, und bringt die Masse dann in eine Retorte, welche mit einem Kühlapparat verbunden wird, so sieht man, sobald die Masse in der Retorte schmilzt, sich ein Sublimat bilden, welches sich im Hals der Retorte zum Theil absetzt, gleichzeitig entweicht aber etwas Ammoniak, und es geht etwas Wasser über. Nachdem die Operation länger als eine Stunde gedauert hatte, verdichteten sich im Kühlapparat noch fortwährend Wassertropfen, und es war defshalb schon a priori wahrscheinlich, dafs dieses Wasser aus seinen Elementen beim Erhitzen sich erst bilde. Bei fortgesetzter Operation kamen mit dem Wasser einige Oeltropfen von einem auffallenden Bittermandelölgeruch, so auffallend, dafs ich glaubte, die Benzoëssäure sey durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu Bittermandelöl reducirt. Der geschmolzene Rückstand in der Retorte, der auch einen sehr starken Bittermandelölgeruch zeigt, gab bei der Destillation mit Wasser mehr von diesem Oel. Nachdem bei der Destillation die Masse in der Retorte trocken geworden war, wurde sie von Neuem bis zum Schmelzen er-

hitzt, darauf mit Wasser destillirt, und diese Operationen abwechselnd so oft wiederholt, bis sich eine hinreichende Menge des Oels gebildet hatte. Von Zeit zu Zeit ward der Masse bei der Destillation noch etwas Ammoniak zugesetzt, doch war diefs kaum nöthig, da das übergehende Wasser, welches bei der Destillation zurückgegeben wurde, stets stark ammoniakalisch war *).

Um das Oel zu reinigen, wird es zuerst mit wenig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und Wasser gewaschen, um alles Ammoniak zu entfernen, nachdem es dann noch einige Mal mit reinem Wasser abgewaschen war, ward es über Chlorcalcium getrocknet, und zuletzt durch Destillation, wobei es sich nicht verändert, vollkommen rein erhalten.

Die Flüssigkeit ist jetzt vollkommen klar und farblos, der Geruch stark und angenehm; das Oel löst sich in nahe 100 Theilen Wasser von 100° zu einer wenig trüben Flüssigkeit; beim Erkalten scheidet sich ein Theil desselben in kleinen Tröpfchen wieder ab. — In Alkohol und Aether löst es sich in jedem Verhältniss; der Geschmack ist brennend. Es sinkt in kaltem Wasser zu Boden; beim Erwärmen mit Wasser wird es leichter als dasselbe; bei 15° ist sein spec. Gewicht = 1,0073. Es fängt bei 190° an zu sieden, der Siedpunkt steigt dann noch ein wenig, bleibt aber constant bei 191°. Es läßt sich entzünden, und brennt mit leuchtender und rufsender Flamme; es bricht das Licht sehr stark, der Lichtberechnungscoefficient ward, durch meinen Collegen, Prof. Reusch, = 1,503 gefunden.

*) Auf diese Weise erhielt ich aus 12 Unzen Benzoësäure in 5 Tagen an 6 Unzen unreines Oel, und ein großer Theil der Benzoësäure ward aus dem Sublimat und aus dem Rückstand unverändert wieder erhalten. Wäre seine Darstellung einfacher und rascher, so könnte es ohne Zweifel statt des Bittermandelöls zu Parfümerien gebraucht werden, denn sein Geruch ist diesem Oel so auffallend gleich, dafs es von allen Personen, welche zu mir kamen, dafür gehalten ward.

Bei der Behandlung mit Kalihydrat zeigte die Flüssigkeit sich stark stickstoffhaltig, Kalium brachte, auch bei längerer Berührung, in der Kälte keine Veränderung darin hervor, erst beim längeren Erhitzen ward die Flüssigkeit bräunlich gefärbt. Zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ward der Körper, wie gewöhnlich, mit Kupferoxyd verbrannt; die Verbrennung erfolgt vollständig, wenn sie sehr langsam vorgenommen wird; der Stickstoff ward theils durch Messen des gebildeten Volums nach Liebig direct bestimmt, theils durch Erhitzen mit Kalk und Natron, als Platinsalmiak; hier ist es schwierig, alten Verlust zu vermeiden, bei der geringsten Uebereilung während der Operation sieht man sogleich Oeltropfen auf der Salzsäure; eine glücklich zu Ende gebrachte Verbrennung dauerte über 4 Stunden.

0,3165 Oel gab 0,943 Kohlensäure und 0,142 Wasser
 0,269 „ „ 0,801 „ „ 0,125 „
 0,233 „ „ 0,693 „ „ 0,106 „
 0,343 „ „ 37 C C. Stickgas von 0° bei 336''' Barometerstand.

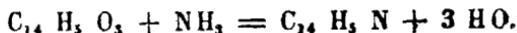
0,332 „ „ 0,698 Platinsalmiak.

Hiernach ist die Formel des Oels = $C_{14}^*) H_5 N$.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	berechnet		gefunden	
C_{14}	1062,00	81,60	81,92	81,87
H_5	62,40	4,79	4,98	5,16
N	177,04	13,61	13,67	13,35
	1301,44	100,00	100,57	100,38.

Die Bildung dieses Oels aus Benzoësäure und Ammoniak erklärt sich nun leicht **):

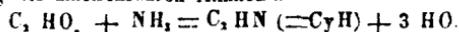


*) $C = 75,854$.

**) Die Bildung dieses Körpers bei der Zersetzung des benzoësauren Am-

Als ich vor mehreren Jahren im Laboratorium zu Gießen bei der Untersuchung der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Hippursäure, ein Product dieser Einwirkung, wahrscheinlich unreines Benzamid, der trocknen Destillation unterwarf, erhielt ich im Destillat neben Blausäure, einige Tropfen eines Oels, welche im Wasser zu Boden sanken; der Geruch dieses Oels war vollkommen gleich dem des Bittermandelöls, weshalb ich es dafür hielt; doch fiel es mir auf, daß es sich nach 4 Stunden an der Luft noch nicht oxydirt hatte; auch nach kurzer Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure konnte ich die Bildung von Benzoësäure nicht bemerken; durch Einwirkung von starker Salpetersäure ward es rasch in Benzoësäure verwandelt; ob sich hierbei auch Ammoniak gebildet hatte, ward nicht untersucht; überhaupt konnte wegen der höchst geringen Menge des Products keine weitere Untersuchung desselben vorgenommen werden. Doch glaube ich jetzt fest, daß ich damals denselben Körper hatte, wie jetzt; denn auch dieser Körper wird, wie sich leicht voraussehen liefs, bei Einwirkung von Säuren, unter gleichzeitiger Wasserzerlegung, in Benzoësäure

moniak ist vollkommen analog der Bildung von Blausäure bei Zersetzung des ameisen-sauren Ammoniaks:



Nach Doebereiner bildet sich, beim Erhitzen des kleesauren Ammoniaks, Cyan:



Die Benzoësäure enthält, so wie die Ameisensäure und Klee-säure, 3 Aequivalente Sauerstoff; aller Sauerstoff der Säure verbindet sich hier mit den 3 Aequivalenten Wasserstoff des Ammoniaks; und das Product enthält den Kohlenstoff und Wasserstoff der Säure und den Stickstoff des Ammoniaks.

Auch die Essigsäure enthält 3 Aequivalente Sauerstoff, es wäre zu untersuchen, welche Zersetzung das essigsäure Ammoniak in der Hitze erleidet; ist diese Zersetzung der des benzoesauren Ammoniaks analog, so müßte sich ein Körper $= C_4 H_2 N$ bilden; denn $C_4 H_2 O_3 + N H_3 = C_4 H_2 N + 3 H O.$

und Ammoniak verwandelt. Dieselben Zersetzungsproducte, wie Säurea, bilden starke Basen.

Eine Verbindung dieses Oels mit andern Körpern konnte ich nicht hervorbringen.

Das spec. Gewicht des Dampfs fand ich = 3,70. Es berechnet sich zu 3,61, wonach 1 Aeq. 4 Volumen entspricht.

14 Vol. Kohle	=	11,799
10 " Wasserstoff	=	0,688
2 " Stickstoff	=	1,952
		14,439
	4	= 3,61.

Ballon mit Luft = 39,060 bei 18°,5 u. 331^{'''} Barometerst.

" " Dampf = 39,358 " 248° u. 331^{'''} "

Capacität des Ballons = 231 C. C.

1 Lit. Dampf wiegt daher = 4,843 und das sp. Gew. = 3,70.

Laurent's Nitrobenzoyl = $C_{14}H_5N$ hat also die gleiche Zusammensetzung wie dieser Körper, die Entstehung des Nitrobenzoyls und seine Eigenschaften sind durchaus verschieden; diese beiden Körper gehören also zu den isomeren.

Da Laurent den von ihm entdeckten Körper schon Nitrobenzoyl genannt hat, auch schon ein Azobenzoyl existirt, so könnte man den aus benzoësaurem Ammoniak entstehenden Körper vielleicht Benzonitril nennen.

Das bei der Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhaltene Sublimat, so wie der Rückstand in der Retorte, mußte noch untersucht werden. Beide lösen sich leicht in Wasser, und die Lösung reagirt sauer, mit Kalkhydrat entwickeln beide leicht den Geruch nach Ammoniak.

Das Sublimat ist außerordentlich voluminös und leicht; auch Platinchlorid zeigte Ammoniak darin nach, mit Säure versetzt, gab die Lösung einen weißen Niederschlag, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leichter löslich. Bei der Verbrennung zeigte es sich, daß es reine Benzoësäure sey.

0,315 gab 0,793 Kohlensäure = 69,22 pC. Kohle

0,150 Wasser = 4,28 pC. Wasserstoff.

Der Rückstand in der Retorte war wenig gefärbt, und ward aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Alkohol, darauf mit Wasser wenig ausgewaschen; es blieb reines benzoësaures Ammoniak zurück. 0,824 gaben 1,280 Platinsalmiak = 18,2 pC. Ammoniak, nach der Rechnung enthält das benzoësaure Ammoniak 18,6 pC.

Mit Säure versetzt, giebt das benzoësaure Ammoniak reine Benzoësäure.

0,385 S. gaben 0,968 Kohlensäure = 69,14 pC. Kohle

0,181 Wasser = 5,22 pC. Wasserstoff.

Die Benzoësäure enthält in 100: 69,10 Kohle

4,87 Wasserstoff.

Nachschrift

Herr Alex. Chodnew hat in dem Laboratorium zu Gießen einige Analysen des von Herrn Prof. Fehling dargestellten Benzonitrils unternommen. Er erhielt genau dieselben Resultate. Folgende sind seine Zahlen:

I. 0,2949 Gr. Benzonitril mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,783 Gr. Kohlensäure und 0,1295 Gr. Wasser.

0,359 Gr. Benzonitril mit Natron und Kalk verbrannt gaben 0,737 Platinsalmiak.

II. 0,2785 Gr. Benzonitril gaben 0,8253 Kohlensäure und 0,1265 Wasser.

0,52 Gr. Benzonitril mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure verbrannt, gaben 62 C. C. Stickgas bei 11° C. und 328,4 Par. Lin. Bar.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Kohle = 81,38 81,49

Wasserstoff = 4,84 4,99

Stickstoff = 13,16 14,08

D. Red.