

es aus dieser Lösung durch grössere Mengen von Salzsäure gefällt wird und andererseits bei völliger Entziehung der Salzsäure seine Löslichkeit in Wasser einbüsst. Das dialysirte aschefreie Albumin löst sich selbstverständlich auch durch eine Spur freien Alkalis. Die beim Sieden eintretende Veränderung scheint also lediglich aus dem Uebergang der colloïden in die krystallinische Modification zu bestehen. Ob dem in der That so ist, oder ob nicht doch das Eiweissmolekül Veränderungen erlitten hat, wird eine genauere Untersuchung des Präparates zu erweisen haben. Es wäre mir sehr dankenswerth, wenn auch andere Fachgenossen sich wieder an diesen Untersuchungen beteiligten. Die bisher bekannten Eiweisskörper in krystallisirtem Zustande scheinen allesammt sehr aschearm zu sein; der aus Kürbissamen gewonnene ist Stickstoff-reicher, Schwefel-ärmer als das Albumin. Es wird auch von Interesse sein, zu entscheiden, in welchem Verhältniss der von mir gewonnene Eiweisskörper zu den von Hofmeister<sup>1)</sup> hergestellten Eiweisskrystallen steht, die auch als aschefrei bezeichnet werden. Dass die letzteren, worauf H. selbst hinweist, kein unverändertes Albumin sein können, ergibt sich schon aus ihrem relativ sehr geringen Schwefel-Gehalte.

Welche Schwierigkeiten bei der Erforschung der Eiweisskörper zu überwinden sind, das lernt man um so mehr erkennen, je eingehender man sich mit diesen Substanzen bekannt macht, deren alte Bezeichnung »Proteïue« man fast von ihrer Proteus-Natur abzuleiten versucht sein könnte. Aber das Ziel ist der Arbeit werth; denn mit der Erforschung des Eiweisses gewinnen wir erst den richtigen Boden zur Aufführung des Gebäudes der physiologischen Chemie.

Halle, im Januar 1892.

---

## 26. Eduard Hoffmann und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Benzoylverbindungen.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In jüngster Zeit hatten wir mehrfach Gelegenheit, die Schotten-sche Methode der Benzoylirung anzuwenden, und wurden dadurch zu dem Versuche angeregt, wie sich wohl die einfachsten benzoylirbaren Amine, vor allem das Ammoniak selbst, bei der Reaction verhalten möchten. Wir behandelten daher verdünntes wässeriges Ammoniak mit Benzoylchlorid — wir wählten ein zufällig zur Verfügung stehen-

---

<sup>1)</sup> Hofmeister, Zeitschr. für physiolog. Chemie XVI, 187.

des Präparat des letzteren, ohne uns um dessen Herkunft zu kümmern — und waren nicht wenig überrascht, beim Umkrystallisiren der erhaltenen festen Masse aus Alkohol, anstatt des erwarteten Benzamides, einen prächtigen, in langen, atlasglänzenden, feinen Nadeln krystallisirenden Körper zu erhalten, welcher bei  $225^{\circ}$  — also um ca.  $100^{\circ}$  höher als Benzamid — schmilzt, in Alkohol sehr schwer löslich ist und sich durch einmaliges Umkrystallisiren frei von Benzamid erhalten liess, welch' letzteres ebenfalls reichlich entstanden war, jedoch in der alkoholischen Mutterlange verblieb. Wir stellten den Körper mehrfach und immer mit gleichem Erfolge dar, führten auch Analysen desselben aus, welche nur, weil der Körper ca. 1.5 pCt. Chlor enthielt [vergl. die Abhandlung des Einen von uns »Notiz über das Benzoylchlorid des Handels«<sup>1)</sup>], keine völlig scharfen Zahlen ergaben, aber über die Zusammensetzung des Körpers als einer Substanz mit 21 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen kaum einen Zweifel liessen.

Unsere Versuche wurden durch Eintritt der Ferien unterbrochen, und als wir nach Ablauf derselben den Körper von neuem darstellen wollten, schlugen alle Versuche, denselben zu erhalten, febl. Es wurde immer nur Benzamid, aber keine Spur des höher schmelzenden Körpers erhalten. Beim Suchen nach einer Erklärung für diese überraschende Erscheinung fiel es uns auf, dass das Präparat von Benzoylchlorid, dessen wir uns anfangs bedient hatten, inzwischen aufgebraucht war, so dass wir nun mit neuem, freilich aus derselben Quelle bezogenem Chlorid arbeiten mussten. Dasselbe gab den Körper nicht, aber wir hatten uns schon früher überzeugt, dass das erst benutzte Präparat im Ganzen den Charakter der Reinheit zeigte, insofern es einen ziemlich constanten Siedepunkt aufwies und frei von Phosphorverbindungen war.

Lange, mühevollte Versuche, den Körper wieder zu gewinnen, blieben erfolglos; wir liessen uns schliesslich von verschiedenen chemischen Fabriken Deutschlands Benzoylchlorid kommen, bereiteten uns dasselbe auch selbst aus Benzoësäure, die aus Harn, aus Harz und aus Toluol gewonnen war — allein ohne Erfolg. Vor einigen Wochen endlich gelangten wir wiederum in den Besitz eines Präparates, welches wir unter dem Namen »Benzoylchlorid techn.« bezogen hatten, und dies gab uns nun wieder den früher aufgefundenen Körper.

Die Untersuchung des Chlorides gab keinen Anhalt. Dasselbe zeigte einen ziemlich constanten Siedepunkt und im Wesentlichen die Eigenschaften des Benzoylchlorides. Es blieb daher nichts anderes übrig, als reinem Benzoylchlorid, nach Massgabe der sich uns darbietenden Vermuthungen, die verschiedenartigsten Körper zuz u-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4251.

setzen, und zu versuchen, ob nun bei der Behandlung mit Ammoniak und nachheriger Krystallisation die weissen Nadeln entstehen würden oder nicht. Man wird uns gestatten, die zahlreichen vergeblichen Versuche zu übergehen und schliesslich nur mitzutheilen, dass wir endlich in dem Zusatze von Bittermandelöl das Mittel fanden, den weissen Körper nach Belieben zu erzeugen. Im »Benzoylchlorid techn.« konnten wir nun auch leicht eine Verunreinigung mit Bittermandelöl nachweisen, indem wir es mit Natronlauge zersetzten und mit Wasserdampf destillirten, wobei Oeltropfen von Benzaldehyd übergingen. Zu dieser endlichen Lösung des Räthsels sind wir übrigens nicht ganz durch Zufall, sondern durch eine Beobachtung gelangt. Wir hatten gefunden, dass durch Ueberhitzen im Reagenrohr der Körper sich zersetzt und dass dabei stets ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Es war daher an das Vorliegen einer Benzylidenverbindung recht wohl zu denken.

Die Substanz lässt sich leicht nach folgender Vorschrift herstellen:

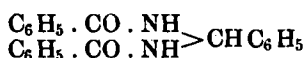
2.5 g Salmiak werden in 70 ccm Wasser gelöst, hierzu 4 g Natron, in wenig Wasser gelöst, gegeben, und unter kräftigem Umschütteln rasch eine Mischung von 7 g Benzoylchlorid und 2.5 g Benzaldehyd eingetragen. Es tritt bald Reaction unter Erwärmung ein, die am Boden des Gefässes liegende ölige Masse wird etwas dünnflüssiger, dann ballt sie sich plötzlich zu festen weissen Klumpen zusammen. Das Ganze wird nun erkalten gelassen, nach einigen Stunden die weisse Substanz abfiltrirt, auf Thontellern getrocknet und zur Entfernung des Benzamids mit lauwarmem Alkohol ausgewaschen, schliesslich in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, oft zu Drusen vereinigte Nadeln ab, welche getrocknet sehr voluminös sind. Ihr Schmelzpunkt liegt zunächst, und zwar scheinbar constant, bei 218° C., jedoch steigt derselbe bei sehr häufigem Umkrystallisiren bis auf 225° C.

Der Körper besitzt die Formel  $C_{21}H_{18}N_2O_2$ , wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

- I. 0.1449 g Substanz gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 744 mm Druck und 16° C.
- II. 0.1674 g Substanz gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 749 mm Druck und 23° C.
- III. 0.2586 g Substanz gaben 0.7181 g Kohlensäure und 0.1359 g Wasser.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
N 8.48	8.39	8.22	—	
C 76.37	—	—	75.71	›
H 5.45	—	—	5.83	›

Nach seiner Entstehung war zu vermuthen, dass dem Körper die Formel:



zukäme, dass er also Benzyliden-Di-Benzamid sei. Ein Körper dieser Structur ist nun bereits vor Jahren von Roth<sup>1)</sup> durch Kochen von trockenem Benamid mit Bittermandelöl dargestellt und ebenfalls als lange, feine weisse Nadeln, freilich von einem viel tieferen Schmelzpunkt (197°) beschrieben worden. Bei einer Wiederholung des Roth'schen Versuches erhielten wir indessen nach oftmaligem Umkrystallisiren unsere zuvor beschriebene Substanz mit richtigem Schmelzpunkt und den übrigen, oben geschilderten Eigenschaften.

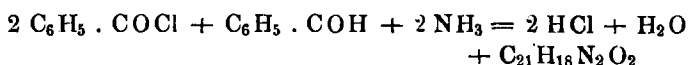
Um den Körper nach dem Roth'schen Verfahren zu bereiten, verfährt man folgendermassen:

3 g Benamid werden mit einem grossen Ueberschusse reinem Benzaldehyd 2 Stunden am Rückflusskühler im schwachen Sieden gehalten. Dann wird der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestillirt, die zurückbleibende gelbliche Masse mit wenig Aether ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Wir erhielten dann nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse Nadeln, die bei 204—209° C schmolzen. Ihr Schmelzpunkt stieg nach 4maligem Umkrystallisiren bis auf 218°. Im Uebrigen verhielt sich der Körper vollständig wie der von uns gewonnene. Die Constitution unserer Verbindung ergibt sich aus folgendem Spaltungsversuch:

Erhitzt man den Körper mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C, so wird er in Salmiak, Benzoëssäure und Benzaldehyd verwandelt. Die drei Spaltungsproducte werden im reinen Zustande gewonnen, der Benzaldehyd zum Ueberfluss als Hydrazone identificirt.

Hier sei noch bemerkt, dass der Körper aus fertigem Benamid und Bittermandelöl in wässeriger oder alkoholischer, mit Alkali versetzter Flüssigkeit unter den Bedingungen unseres Versuches nicht entsteht.

Die Bildung des Körpers ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

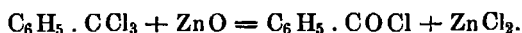


Nachdem nun das räthselhafte Entstehen des Körpers sowie seine Structur aufgeklärt war, drängte sich die Frage auf, wie die Verunreinigung des angewandten Benzoylchlorides mit dem Benzaldehyd

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 76.

zu erklären sei. Dass dieselbe öfter vorkommt, bewies der Umstand, dass wir nun mehrfach, und zwar in Intervallen von fast einem Jahre, Präparate von Benzoylchlorid oder auch »Benzoylchlorid techn.« bezogen haben, in welchen sich Bittermandelöl befand. Benzoylchlorid, das aus Benzoësäure bereitet ist, kann unmöglich Benzaldehyd enthalten und die Frage erscheint daher ohne Kenntniss der technischen Bereitungsweise nicht sicher lösbar. Indessen möge eine Vermuthung hier Platz finden:

Der Güte des Hrn. Prof. E. Nölting verdanken wir die Mittheilung, dass Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd technisch herstellbar ist, gemäss der Gleichung:



Nimmt man an, dass unser »Benzoylchlorid techn.« auf diese Weise bereitet war, so wäre das Auftreten von Bittermandelöl erklärlich. Das technische Benzotrichlorid enthält etwas Benzalchlorid, dies aber geht bei der Behandlung mit Metalloxyden in Benzaldehyd über.

Es wäre gewiss nicht nur für uns von Interesse, wenn von technischer Seite Mittheilung über die Gewinnung des »Benzoylchlorid techn.« gemacht würde, welches jetzt, wie es scheint, für die Herstellung von Basen der Cocaingruppe in grösserer Menge bereitet wird.

Der erst jüngst von dem Einen von uns an dieser Stelle geäusserte Wunsch<sup>1)</sup>, dass die Fabrikanten neben dem gewöhnlichen auch ein chemisch reines Benzoylchlorid in den Handel bringen möchten, (welcher sich damals freilich nicht auf eine Verunreinigung mit Benzaldehyd, die wohl seltener vorkommt, sondern auf Beimengungen von Chlorbenzoylchlorid bezog) erhält durch unsere Beobachtung eine neue Begründung.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4251.

---