

ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. In mancher Hinsicht ähnelt der Körper dem Benzoësäureanhydrid, allein dieses entsteht aus benzoësaurem Natron mit Chlorbenzoyl bei Gegenwart von Natronlauge nicht, während in den Versuchen mit dem Destillate des Lysins jene Substanz leicht und in ziemlich grosser Menge gebildet wurde. Vielleicht geben spätere Versuche, die nach Beschaffung neuen Materials angestellt werden sollen, über diese Verhältnisse den gewünschten Aufschluss.

Bern, den 20. Juli 1892.

360. Rudolf Cohn: Ueber das Auftreten acetylrter Verbindungen nach Darreichung von Aldehyden ¹⁾.

(Aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie zu Königsberg i/Pr.)

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Versuche, die Herr Prof. Jaffe und ich vor mehreren Jahren über das Verhalten des Furfurols im Thierkörper anstellten ²⁾, führten zu dem Resultate, dass dasselbe sich der Hauptsache nach analog dem Benzaldehyd, resp. der Benzoësäure verhält, insofern es nämlich bei Säugethieren zum Theil als Brenzschleimsäure, zum bei weitem grösseren Theil jedoch unter Paarung dieser mit Glycocoll als Pyromykursäure, bei Hunden noch in Verbindung mit Harnstoff als pyromykursaurer Harnstoff, bei Vögeln ³⁾ unter Paarung mit Ornithin als Furfurornithursäure neben grossen Mengen freier Brenzschleimsäure ausgeschieden wird. Daneben hatten wir jedoch noch eine Synthese bei Kaninchen und Hunden entdeckt, die bisher im Thierkörper ganz ohne Analogie dastand: Das Furfurol tritt nämlich als solches mit Essigsäure unter Wasseraustritt zu der Furfuracrylsäure zusammen, $C_4H_3O \cdot COH + CH_3 \cdot COOH = C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot COOH + H_2O$, die noch ihrerseits mit Glycocoll gepaart als Furfuracrylsäure den Organismus verlässt. Es entspricht diese Synthese bekanntlich derjenigen der zur Benzolreihe gehörigen Zimmtsäure, die nach der Perkin'schen Synthese aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron leicht erhalten werden kann.

¹⁾ Eine ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie.

²⁾ Diese Berichte XX, 2311.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3461.

Das Auftreten dieser Synthese im Thierkörper erschien uns so merkwürdig, dass wir jetzt Untersuchungen darüber anstellten, ob dieselbe in ihm eine verbreitetere ist, oder nur in diesem vereinzeltten Falle nach Furfuroldarreichung in die Erscheinung tritt. Wir prüften darauf hin eine Reihe von Aldehyden, die zunächst ein negatives Resultat ergaben, sodass ich mich an dieser Stelle darüber sehr kurz fassen kann. Nach Benzaldehyd gelang es uns keine Zimmtsäure mit Sicherheit nachzuweisen, ja selbst in den Thierkörper eingeführte Zimmtsäure wurde fast vollständig in Benzoësäure zurückverwandelt. Gleichfalls negativ nach dieser Richtung hin verliefen Versuche mit Thiophenaldehyd, der sich von dem Furfurol nur durch das Vorhandensein eines Schwefel- an Stelle des Sauerstoffatoms im Ring unterscheidet. Da die Ergebnisse etwas von denjenigen nach Einführung von Thiophensäure¹⁾ abweichen, möchte ich mir erlauben, sie etwas genauer zu schildern.

Vom Thiophenaldehyd standen uns wegen seines hohen Preises und der Schwierigkeit seiner Darstellung nicht grössere Mengen zur Verfügung. Es gelang uns nach längerer Arbeit etwas über 20 g rein darzustellen, die wir an Kaninchen und einen Hund verfütterten. Aus dem Urin von 3 Kaninchen, die zusammen 5.9 g als Emulsion innerlich erhielten, konnten wir etwa 3 g Thiophenursäure darstellen, ungepaarte Thiophensäure wurde nicht gefunden, ebenso keine Spur einer Acrylsäureverbindung.

Darauf gaben wir einem Hunde bei Brod- und Milchnahrung an 4 Tagen je 3 g Thiophenaldehyd subcutan. Die Urine wurden immer frisch eingedampft, mit kochendem Alkohol extrahirt, die Alkohol-extracte abgedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach einmaligem Schütteln schied sich in der schwefelsauren wässrigen Lösung eine Menge nadelförmiger Krystalle ab, die sich erst nach 11 maligem Ausschütteln mit immer erneuten grossen Portionen Aether in diesem vollständig aufgelöst hatten. Beim Abdestilliren auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter schieden sich zunächst Krystalle ab, im Ganzen 3 g; beim weiteren Eindampfen auf etwa 100 ccm und ebenso beim Versetzen des letzten Aetherrückstandes mit Wasser erhält man zusammen fernere 3 g Krystalle. Letztere schmolzen bei 170° und erwiesen sich nach ihren sonstigen Eigenschaften, der Analyse ihres Barytsalzes und einer Schwefel-Bestimmung als Thiophenursäure. Ein abweichendes Verhalten zeigten die 3 g, die sich zuerst aus dem Aether abgeschieden hatten und die schon bei 134° schmolzen. Sie wurden in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Benzol versetzt; es schieden sich zarte, farblose Nadeln ab, die bei 136° schmolzen. Da es sich nach ihrem Verhalten um eine Harnstoffver-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3458.

bindung zu handeln schien, so wurden zum Beweise dessen 0,48 g der reinen Substanz in Wasser gelöst, worin sie sich in der Kälte mässig schwer lösen, mit Barythydrat alkalisch gemacht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit Alkohol abs. verrieben mehrere Stunden stehen gelassen, der Alkohol abfiltrirt und zur Gewinnung des Harnstoffs eingedampft, das Barytsalz in Wasser gelöst und mit Alkohol und Aether gefällt.

Nach dem Verdampfen des Alkohols bleiben lange spitze Nadeln zurück, die sich in wenig Alkohol abs. trübe lösen, das klare eingengte Filtrat wird mit Benzol versetzt; es scheiden sich über 1 cm lange, farblose, zarte Nadeln aus, die bei 132° schmelzen, mit Salpetersäure die charakteristischen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs geben, beim Erhitzen im trockenen Röhrchen Ammoniak entwickeln, der Rückstand giebt Biuretreaction. Es ist also Harnstoff.

Das Barytsalz bildet kleine Nadeln, von denen nach zweimaligem Umkrystallisiren eine Baryumbestimmung gemacht wird.

0.3983 g bei 105° getrocknet, geben 0.3717, Verlust = $0.0266 = 6.7$ pCt. Wasser. Baryumsulfat = 0.1704; Baryum = 0.1002 = 26.9 pCt. des wasserfreien Salzes. Verlangt: Wasser = 6.7 pCt.; Baryum = 27.1 pCt.

Schliesslich wurde von der Harnstoffverbindung, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol zarte, asbestglänzende Nadeln bildet, welche wieder bei 136° schmelzen, eine Stickstoffbestimmung nach Dumas gemacht.

0.1382 g, bei 100° getr., gaben $N = 20.6$ ccm bei $t = 22^{\circ}$ und $B = 769.5$ mm. $N = 17.1$ pCt., verl. $N = 17.1$ pCt. Es ist also thiophenursaurer Harnstoff. Ungepaarte Thiophensäure wurde nicht gefunden und ebensowenig die gesuchte Acrylsäureverbindung. Man konnte daran denken, dass dieselbe zwar gebildet, aber im Organismus wieder in Thiophensäure zurückverwandelt wird, analog dem Verhalten der Zimmtsäure und der Furfuracrylsäure. Diese Vermuthung erhält eine gewisse Stütze durch folgenden Versuch:

Aus 5 g Thiophenalddehyd wurde durch 8stündiges Kochen am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron in dem für die Zimmtsäuresynthese vorgeschriebenen Verhältniss Thiënylacrylsäure dargestellt. Wir erhielten nach dem Umkrystallisiren 0.27 g lange, brüchige, farblose Nadeln, die bei $144-145^{\circ}$ schmolzen. Sie wurden als Natriumsalz einem Kaninchen subcutan injicirt und der Urin der nächsten beiden Tage verarbeitet. Aus dem mit Wasser versetzten Aetherrückstand erhielten wir nach einmaligem Umkrystallisiren 0.05 g hippursäureähnliche Nadeln, die bei 171 bis 172° schmolzen und mit rauchender Salpetersäure sich nicht roth färbten (Reaction auf Thiënylacrylsäure), also Thiophenursäure sind.

Auch die Einführung von Acetaldehyd, Paraldehyd, Chloralhydrat und Vanillin, dem Methyläther des Protocatechualdehyds, führte nicht zum Nachweis einer Synthese mit Essigsäure, sodass ich hier von einer ausführlichen Darlegung dieser Versuche absehen kann.

Es war immerhin recht auffallend, dass die Versuche mit Benzaldehyd zu keinem Ergebnisse geführt hatten. Es mochte dies daran liegen, dass erstens, wie schon erwähnt, die eventuell gebildete Zimmtsäure vor ihrer Ausscheidung einer Rückverwandlung in Benzoësäure unterliegt, dann aber auch dadurch bedingt sein, dass der sichere Nachweis der Zimmtsäure neben grossen Mengen Benzoësäure bedeutende Schwierigkeiten hat. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmen sie fast überein und die Reactionen zum Nachweis der Zimmtsäure sind sehr unsicher, selbst die mit Permanganat, die sich noch als die geeignetste erwies und die darauf beruht, dass Zimmtsäure bei vorsichtigem Versetzen mit Permanganat in Benzaldehyd übergeführt wird, der an seinem Geruch erkannt werden kann. Immerhin hat eine Reaction, die nur an unser Geruchsvermögen appellirt, ihr Missliches.

Ich dachte nun daran, mir den Nachweis der in Frage stehenden Synthese dadurch zu erleichtern, dass ich statt des gewöhnlichen Benzaldehyds einen substituirtten wählte und zwar erschienen mir als sehr geeignet hierzu die 3 Nitrobenzaldehyde, da die 3 zugehörigen Zimmtsäuren einen um ca. 40° höheren Schmelzpunkt aufweisen, als die ihnen entsprechenden Benzoësäuren, sodass ich eher hoffen konnte sie aus einem Gemenge beider zu isoliren.

A. Metanitrobenzaldehyd.

Zunächst wählte ich zu meinen Versuchen den *m*-Nitrobenzaldehyd als den am leichtesten zugänglichen. Fütterungsversuche mit den Nitrobenzaldehyden sind vor 5 Jahren von Sieber und Smirnow¹⁾ aus dem Nencki'schen Laboratorium veröffentlicht worden, die zu dem bemerkenswerthen Resultate führten, dass bei Hunden sich die Aldehyde der 3 Reihen ganz verschieden verhalten, indem der *p*-Nitrobenzaldehyd nur *p*-nitrohippursäuren Harnstoff gab, der *m*-Nitrobenzaldehyd nur *m*-Nitrohippursäure und der *o*-Nitrobenzaldehyd ganz ungepaart als *o*-Nitrobenzoësäure den Thierkörper verlässt. Um dies gleich vorweg zu nehmen, so konnte ich zunächst ihre Angaben in Bezug auf den *m*-Nitrobenzaldehyd nicht bestätigen.

Nach Verabreichung von 20 g in 2 mal täglichen Dosen von 1.5 g an einen grossen Hund fand ich in den eingeeengten Aetherauszügen der mit verd. Schwefelsäure angesäuerten Rückstände der alkohol. Auszüge der eingedampften Urine neben 2.8 g *m*-Nitrohippursäure 8 g einer

¹⁾ Monatshefte für Chemie etc. 1887.

Substanz, die sich als *m*-nitrohippursaurer Harnstoff erwies. $7\frac{1}{2}$ g derselben Substanz wurden nach dem mehrfachen Ausschütteln mit Aether noch aus der schwefelsauren Lösung abfiltrirt. Die Substanz schmolz in reinem Zustande nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol bei 155° , bildete fast farblose, mikroskopisch lange, dicke, fächerförmig angeordnete Prismen, und liess sich leicht mit Hilfe von Baryumcarbonat in bekannter Weise in Nitrohippursäure und Harnstoff zerlegen. Dass Sieber und Smirnow die Harnstoffverbindung nicht fanden, liegt wahrscheinlich an ihrer Methode, sie schüttelten nicht mit Aether aus, sondern säuerten die Rückstände der alkohol. Auszüge an und filtrirten die ausgeschiedenen Krystalle ab. In wässriger Lösung ist aber die Harnstoffverbindung nicht beständig, wie mir ein Versuch ergab, bei dem ich 0.8 g aus wenig Wasser umkrystallisirte; es schieden sich 0.6 g hippursäureähnliche Nadeln aus, die bei 165 — 167° schmolzen, also *m*-Nitrohippursäure sind, während aus dem Filtrat sich 0.13 g fast reiner Harnstoff gewinnen liess.

Jedenfalls besteht darnach der tiefgreifende Unterschied, den Sieber und Smirnow für die 3 Reihen constatirten, nicht.

Zu einem ganz andern Resultate führten die Versuche, die ich mit *m*-Nitrobenzaldehyd bei Kaninchen anstellte. Ich gab den Aldehyd innerlich in Dosen zu 1 g, die ich in 3—5 ccm Alkohol löste, mittels Schlundsonde in den schon vorher mit etwas Wasser gefüllten Magen eingoss und mit grösseren Mengen Wassers herabspülte. Die Thiere vertrugen ihn sehr schlecht, gingen im Durchschnitt nach Verabreichung von 4—5 g, und zwar jeden Uebertag 1 g, zu Grunde. Die Urine wurden in der gewöhnlichen Weise verarbeitet. Aus den Aetherauszügen erhielt ich neben *m*-Nitrobenzoesäure und *m*-Nitrohippursäure, die die Hauptumwandlungsproducte darstellten, zu etwa 10 pCt. des verfütterten Aldehyds eine Substanz, die sich als *m*-Acetylamidobenzoësäure erwies. Sie schied sich beim Concentriren der Aetherauszüge zuerst aus; in einigen Fällen, als sie das nicht that, konnte sie leicht gewonnen werden, wenn man den Aether ganz abdestillirte, den Rückstand mit Wasser übergossen 24 Stunden stehen liess, die dann ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirte und die darin mitenthaltene Nitrobenzoesäure durch vorsichtiges Abspülen mit Aether entfernte. Es blieb dann die in Rede stehende Substanz zurück. Sie war sehr schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol, in kochendem Wasser löste sie sich schwer auf und schied sich fast ganz daraus beim Abkühlen ab. Aus verdünntem Alkohol oder viel heissem Wasser schied sie sich in mikroskopisch feinen, langen, stark gebogenen und baumförmig verästelten Nadeln aus, die nach etwa 10maligem Umkrystallisiren bei 248° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie sublimiren unter Entwicklung von Geruch nach Essigsäure.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

			$C_9H_9NO_3$ verl.
C	60.9	60.35	60.3 pCt.
H	5.48	5.2	5.03 »
N	7.7	(nach Kjeldahl)	7.8 »

Von Salzen wurden ein Silber- und ein Calciumsalz dargestellt.

Ersteres, aus dem Ammoniaksalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, bildete nach dem Umkrystallisiren lange Nadeln, die sich rosettenförmig lagern.

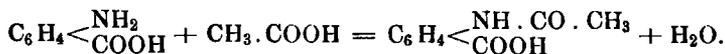
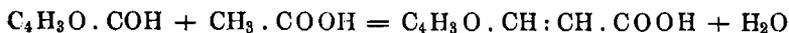
Die Silber-Bestimmung ergab 37.9 pCt.; verl. 37.8 pCt.

Das Calciumsalz bildete feine Nadeln und dicke grosse Prismen. Die Analyse stimmte für die Formel $(C_9H_8NO_2)_2Ca + 3H_2O$.

H_2O gef. 12.8 pCt., verl. 12 pCt.; Ca verl. 10.1 pCt., gefunden wurden aus $CaCO_3$ berechnet $Ca = 9.7$ pCt., aus CaO : $Ca = 10.5$ pCt.

Beim Kochen mit Salzsäure zerfiel die Substanz in Essigsäure, die in dem Destillat an der Bildung von Essigäther nach dem Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure erkannt wurde, und in *m*-Amidobenzoëssäure, die sowohl durch ihre physicalischen Eigenschaften, als auch durch die Analyse ihres Baryum-, Silbersalzes und eine Stickstoffbestimmung identificirt wurde.

Es ist nach Allem nicht zu bezweifeln, dass es sich hier um *m*-Acetylamidobenzoëssäure handelt, die im Thierkörper sich aus *m*-Nitrobenzaldehyd gebildet hat. Auch hier findet also wie bei dem Furfurol eine Paarung mit Essigsäure unter Wasseraustritt statt, nur ist der Vorgang insofern ein verschiedener, als das Furfurol direct mit Essigsäure zusammentritt zur Furfuracrylsäure, während der Nitrobenzaldehyd erst in die Amidobenzoëssäure umgewandelt wird. Die Stelle des Zusammentritts ist bei beiden also eine ganz andere:



Statt der von mir gesuchten *m*-Nitrozimmtsäure bildet sich also bei Kaninchen *m*-Acetylamidobenzoëssäure, während bei Hunden diese Synthese überhaupt nicht nachweisbar war.

Um zu sehen, ob nach Einführung von *m*-Amidobenzoëssäure die Anlagerung der Acetylgruppe vielleicht in erhöhtem Umfange Platz griffe, stellte ich damit einen Versuch bei Kaninchen an. Indess gelang es mir nicht, Acetylamidobenzoëssäure dabei nachzuweisen, sondern wie schon Salkowski¹⁾ gefunden, trat im Urin Uramidobenzoëssäure auf. Dieselbe war äusserst schwer löslich in Wasser, kry-

¹⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. VII, 93.

stallisirte in baumförmig verzweigten, oder rosettenförmig angeordneten, schmalen, meist 4seitigen Prismen, die sich aus kürzeren Abschnitten zusammensetzten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 265°. Vielleicht bedarf es zum Zustandekommen der Synthese der Aldehydgruppe, in dessen konnte ich einen Versuch mit Amidobenzaldehyd bisher noch nicht anstellen, da mir die Darstellung desselben nicht gelang.

B. Orthonitrobenzaldehyd.

Nach Fütterung mit diesem, den ich in einer Gesamtmenge von 10 $\frac{1}{2}$ g an Kaninchen verabreichte, fand ich keine Spur von *o*-Acetylamidobenzoësäure, sondern nur etwa 10 pCt. der eingeführten Menge als *o*-Nitrobenzoësäure wieder. Ca. 90 pCt. waren zu Grunde gegangen. Bekanntlich verhalten sich auch ausserhalb des Thierkörpers viele Orthoverbindungen oxydirenden Einflüssen gegenüber sehr wenig resistent.

C. Paranitrobenzaldehyd.

Der Aldehyd wurde von mir nach der Richter'schen Vorschrift¹⁾ dargestellt durch Einwirkung von Chromylchlorid auf *p*-Nitrotoluol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff. Ich erhielt den *p*-Nitrobenzaldehyd nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in zolllangen, spröden Nadeln, die bei 106—110° schmolzen. Da er sich in Wasser sowohl wie in wenig Alkohol schwer löst, gab ich ihn fein zerrieben in einer Suspension in Wasser in Dosen von je 1 g jeden Uebertag einmal.

Die Urine wurden wie gewöhnlich verarbeitet. Die in wenig Wasser gelösten Rückstände der alkoholischen Auszüge nach Verabreichung von 21 g erstarrten auf Zusatz der genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure zu einem Krystallbrei, der sich nach 6 maligem Ausschütteln mit grossen Portionen Aethers in diesem vollständig löste. Beim fractionirten Abdestilliren schied sich daraus fast quantitativ eine Substanz ab, die folgende Eigenschaften zeigte:

Sie war mässig schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol, löste sich enorm schwer in kochendem Wasser auf, aus dem sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Entfärbung mit Thierkohle in reinem Zustande in farblosen Krystallen gewonnen wurde, die unter dem Mikroskop kuglige Aggregate von einem dichten Gewirr äusserst feiner Nadeln bildeten, die an den Rändern nach allen Seiten in korkzieher-, peitschen- oder schleifenförmigen Krümmungen ausstrahlten. Diese Form änderte sich nach oftmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht mehr und war so charakteristisch, dass man an ihr das Vorhandensein der Substanz immer sofort erkennen

¹⁾ Diese Berichte XIX. 1061.

konnte. Für die Reinheit der Substanz bürgte der constante Schmelzpunkt von 252—254°, den auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren die aus der Mutterlauge zurückgewonnenen Krystalle zeigten, ebenso die aus einem 3 mal umkrystallisirten Kalksalz durch Ausfällung mit Essigsäure und nochmaliges Umkrystallisiren dargestellten, die gleichfalls die oben beschriebene Form darboten. In diesem ganz reinen Zustande bildet die Substanz ein lockeres, sehr leichtes Krystallpulver von kalkähnlichem Aussehen, das trocken beim Zerreiben gewissermaassen electricische Eigenschaften zeigte, indem es weit aus der Schale spritzte und an dem Reiber haften blieb wie Eisenfeilspähne am Magneten. Die Substanz sublimirt nur zum Theil unter Entwicklung starken Geruches nach Essigsäure, sodass schon hierdurch die Anwesenheit der Acetylgruppe in ihr mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Sie ist eine Säure, die sich in Ammoniak sehr leicht löst und durch Ansäuern daraus als dicke Gallerte ausgefällt wird. In diesem frisch gefällten Zustand geht sie sehr leicht in Aether über.

Die Analysen der oft umkrystallisirten und bei 105—110° getrockneten Substanz, wobei sie kein Wasser verlor, ergaben folgende Werthe:

C	55.3	55.4	55.9	55.6	—	—	—	pCt.
H	4.1	4.2	4.3	4.1	—	—	—	„
N (nach Dumas) .	—	—	—	—	8.6	8.4	8.7	„

Im Mittel also: C = 55.55 pCt.; H = 4.17 pCt.; N = 8.56 pCt.

Daraus lässt sich die Formel berechnen: $C_{16}H_{14}N_2O_7$, welche verlangt: C = 55.4 pCt.; H = 4.0 pCt.; N = 8.1 pCt.

Um einen Einblick in die Constitution der Substanz zu erlangen, machte ich Spaltungsversuche: 1. mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, 2. Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, 3. Kochen mit heissgesättigtem Barytwasser am Rückflusskühler. In allen 3 Fällen erhielt ich *p*-Nitrobenzoesäure, die als solche durch ihren Schmelzpunkt und die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen wurde, und daneben geringe Mengen einer anscheinend leicht zersetzlichen Amidosäure, über deren Natur ich zunächst nicht ins Klare kommen konnte. Schliesslich gelangte ich durch folgende 2 Versuche zum Ziele: 1) Versuchte ich ein Reductionsproduct darzustellen, indem ich mich dazu einer von Claisen und Thompson¹⁾ speciell für die Umwandlung von Nitrosäuren angegebenen Methode bediente:

2 g der noch nicht ganz reinen Substanz vom Schmp. 247° wurden in Barytwasser in der Wärme bis zur schwach alkalischen Reaction gelöst, dann die für die Umwandlung einer Nitrogruppe berechnete

¹⁾ Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, S. 263.

Menge Eisenvitriol, ca. 25 g, in Wasser gelöst, noch warm zugefügt, Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt und auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Darauf wurde filtrirt und das Filtrat nach Entfernung des sehr geringen Ueberschusses von Baryt durch Kohlensäure bis auf etwa 30 ccm eingedampft, mit Essigsäure angesäuert, mehrmals mit Aether extrahirt und die Auszüge abdestillirt. Der krystallinische Rückstand ist schwach gelbbraun gefärbt, wiegt 1.6 g, wird aus kochendem Wasser, worin sich ein Theil leicht, ein anderer sehr schwer zu lösen scheint, unter Entfärbung mit etwas Thierkohle umkrystallisirt. Bei schneller Abkühlung scheiden sich 0.5 g kleine Nadeln und Blättchen aus. Sie werden nochmals aus Wasser umkrystallisirt, lösen sich darin sehr schwer auf und scheiden sich bei langsamem Abkühlen in zarten, fast 1 cm langen Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren schmelzen sie bei 251°, sublimiren in wolkigen Flocken mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes und entwickeln dabei starken Geruch nach Essigsäure. Sie sind noch schwach gelblich gefärbt, wiegen jetzt 0.23 g. In ihren Eigenschaften stimmt die Substanz genau überein mit *p*-Acetylamidobenzoësäure, was durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und einen Spaltungsversuch bestätigt wurde.

Die Analyse ergab 8.06 pCt. Stickstoff; verlangt 7.8 pCt.

Der nach dieser Bestimmung noch verbleibende Rest der Substanz, ca. 0.01—0.02, wird mit Salzsäure in einem Reagensglase 20 Minuten gekocht, beim Abkühlen scheiden sich dicke, kurze, 4 und 6 eckige Säulen und Tafeln ab; nach Uebersättigung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure wird mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten schwach gelblich gefärbte Krystalle zurücklässt, die bei 186 bis 187° schmelzen. *p*-Amidobenzoësäure schmilzt bei 186°.

Die vereinigten Mutterlaugen der hiermit nachgewiesenen *p*-Acetylamidobenzoësäure, die noch eine leichter lösliche Verbindung zu enthalten schienen, werden in's Kalksalz übergeführt, dessen Lösung auf ein kleines Vol. eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren bleiben 0.5 g Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser in langen, zarten, spröden Nadeln sich ausscheiden, bei 185—186° schmelzen und deren Mutterlauge den für *p*-Amidobenzoësäure charakteristischen Niederschlag mit essigsauerm Blei giebt.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 10.2 pCt.; verl. 10.2 pCt.

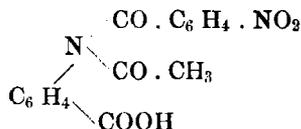
Danach zerfällt also die Substanz bei der Reduction zweifellos in anscheinend gleiche Theile *p*-Acetylamidobenzoësäure und *p*-Amidobenzoësäure.

2) machte ich nochmals einen Spaltungsversuch, indem ich 1.5 g der Substanz mit starker Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler kochte; die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun und schied nach dem Abkühlen eine Menge braunschwarz gefärbter Krystalle ab. Nach starker Verdünnung mit Wasser wurde von diesen, die 0.67 g wogen und sich wiederum als *p*-Nitrobenzoësäure erwiesen, abfiltrirt und das hellgelbe Filtrat auf dem Wasserbade 3 Mal mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne verdampft. Es bleiben jetzt 0.8 g Krystalle zurück, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, zum Theil sublimiren, mit Kaliumhydroxyd eine Spur Ammoniak entwickeln und mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Chlorsilber geben, also ein salzsaures Salz darstellen. Sie werden in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, der Trockenrückstand wiegt noch fast 0.5 g. Er wird jetzt in wenig Wasser gelöst, von einer Spur Nitrobenzoësäure abfiltrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt; aus diesem erhält man nach dem Abdestilliren Krystalle, die sich an der Luft etwas kirschroth färben, vollständig sublimiren und bei 187° schmelzen. Aus wenig Wasser umkrystallisirt bilden sie farblose, stark verfilzte Nadeln, aus sehr verdünnter Lösung haarfeine, über 1 cm lange, stark gekrümmte spröde Nadeln, die in diesem ganz reinen Zustande bei 191—192° schmelzen. Sie sind in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Ihre Mutterlauge giebt mit essigsaurem Blei den für *p*-Amidobenzoësäure charakteristischen Niederschlag.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gab 10.4 pCt.; verl. für *p*-Amidobenzoësäure 10.2 pCt.

Bei dieser Spaltung zerfiel also die Substanz in annähernd gleiche Theile *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Amidobenzoësäure. Auf die Essigsäure, die sich gleichfalls abgespalten haben musste, wurde nicht weiter Rücksicht genommen.

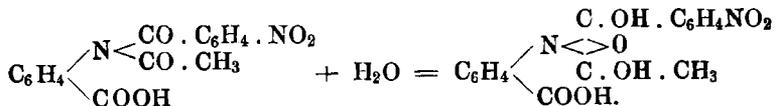
Fasse ich die Resultate, die das Studium der nach Fütterung mit *p*-Nitrobenzaldehyd aus dem Kaninchenharn gewonnenen Substanz mir ergeben hat, zusammen, so führen sie für dieselbe zu der Formel:



d. h. Acetyl-*p*-nitrobenzoyl-*p*-amidobenzoësäure. Bei der Spaltung muss dieselbe in Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure und Essigsäure zerfallen, während sie bei der Reduction Amidobenzoyl-acetylamidobenzoësäure giebt, die dann secundär in Amidobenzoësäure und Acetylamidobenzoësäure zerfällt.

Nun ergibt allerdings die Summenformel dieser Verbindung nur $C_{16}H_{12}N_2O_6$, während sich aus den Analysen die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$ berechnen liess. Die Differenz ist also H_2O . Die Analysen waren mit der bei 105—110° getrockneten Substanz gemacht, wobei sie kein Wasser abgab. Um daher zu entscheiden, ob sie bei höherer Temperatur noch Wasser verliert, erhitze ich ca. 0.5 g bei 150°. Sie wurde dabei nicht constant und batte nach 6 Tagen schon 10.6 pCt. verloren, während $C_{16}H_{12}N_2O_6 + H_2O$ 5.2 pCt. Wasser verlangt. Es stellte sich dabei heraus, dass die Substanz bei 150° etwas flüchtig ist, denn eine geringe Menge hatte sich, auf einem Uhrsälchen der Temperatur von 150° ausgesetzt, nach 5 Stunden bereits vollständig verflüchtigt. Es liess sich also auf diese Art nicht entscheiden, ob die Substanz Krystallwasser euthält.

Danach bliebe mir also nichts weiter übrig als anzunehmen, dass das eine Molekül Wasser in irgend einer Weise fest gebunden in dem Molekül steckt, vielleicht in folgender, allerdings etwas gezwungenen Weise:



Es ständen damit auch die Resultate in gewissem Einklang, die ich bei der Analyse des Silber- und des Kalksalzes erhielt.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber.

Es schied sich zuerst als dicke Gallerte aus, die mikroskopisch aus feinsten Nadelchen bestand; nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem es sich sehr schwer löste, krystallisirte es in langen, schmalen, rosettenförmig angeordneten Blättchen.

Die Analysen ergaben für Silber = 38.7 pCt., 38.3 pCt., 38.2 pCt.

Das Kalksalz wurde gewonnen durch Lösen der Substanz in viel heissem Wasser, Versetzen mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction, Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen; das Filtrat wurde auf ein kleines Volum eingedampft, mit Thierkohle entfärbt und weiter eingedampft; es erstarrt dabei zu einem Krystallbrei, der aus feinen Nadeln besteht. Dieselben wurden noch 2 Mal aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz verlor nach 14 tägigem Stehen im Exsiccator das Krystallwasser bis auf einen geringen Rest, wurde schliesslich bei 110° getrocknet.

Die Analysen ergaben für Calcium = 10.1 pCt., 10.6 pCt.

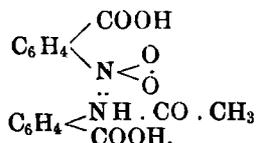
Nun verlangt die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$, wenn ich die Säure, da sie nur eine Carboxylgruppe enthält, als einbasisch annehme, für das Silbersalz Silber = 23.8 pCt., und für das Calciumsalz Calcium =

5.5 pCt., während sie, zweibasischer Natur, Silber = 38.6 pCt. und Calcium = 10.4 pCt. verlangen würde, womit die Analysen gut übereinstimmen. Man müsste dann annehmen, dass das zweite, durch Metall vertretbare Wasserstoffatom die eine der beiden Hydroxylgruppen enthielte. Zwar müsste in diesem Falle das eine Calcium 2 H vertreten, die zu einander in der Parastellung stehen, aber immerhin wäre wohl diese Lösung, wenn auch nicht sehr befriedigend, doch die einzig mögliche.

Nun war es aber auffallend, dass die Moleculargewichtsbestimmungen, die ich nach der Raoult'schen und nach der Beckmann'schen Methode anstellte, nur das halbe Moleculargewicht ergaben. Nach Raoult fand ich $M = 182$, nach Beckmann $M = 187$, während die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_7$, $M = 346$ verlangt.

Eine Lösung dieser Widersprüche und eine definitive Aufklärung über die Constitution der Substanz erhielt ich jedoch mit einem Schlage, als ich den Versuch machte, dieselbe auf synthetischem Wege darzustellen. Es gelang mir auf sehr einfache Weise dadurch, dass ich annähernd gleiche Theile *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Acetylamidobenzoësäure in der genügend grossen Menge heissen Wassers löste; beim Abkühlen schied sich die in Rede stehende Substanz in reinem Zustande und schönster Ausbildung der Krystalle sofort aus. Beimengen von freier Nitrobenzoësäure oder Acetylamidobenzoësäure, die an der ganz differenten Gestalt der Krystalle im mikroskopischen Bilde mit Leichtigkeit hätten erkannt werden können, waren nicht nachweisbar; ausserdem fiel auch die neue Verbindung fast quantitativ wieder aus; aus je 1 g der Nitrobenzoësäure und der Acetylamidobenzoësäure erhielt ich 1.75 g der Verbindung, sodass nur 0.25 g in den 370 ccm Wasser, die ich zur Lösung brauchte, zurückgehalten wurden. Es entspricht das ungefähr einer Löslichkeit von 1:1500.

Es erscheint mir nach Allem zweifellos, dass wir es hier mit einer chemischen Verbindung gleicher Theile *p*-Nitrobenzoësäure und *p*-Acetylamidobenzoësäure zu thun haben, welche, da sie ohne Wasseraustritt zu Stande gekommen und eine zweibasische Säure ist, nur derart gedacht werden kann, dass die beiden Paarlinge mit ihren Stickstoffatomen zusammenhängen, wobei wir den Stickstoff als 5-werthig annehmen müssen.



In anderer Weise kann ich das Resultat der Analysen mit dem chemischen Verhalten der Substanz nicht in Uebereinstimmung bringen.

Gegen den naheliegenden Einwand, es handle sich überhaupt gar nicht um eine chemische Verbindung, sondern um ein einfaches Gemenge der beiden Substanzen, sprechen folgende Thatsachen:

1) Es gelingt auf keine Weise, weder durch vielfaches Umkrystallisiren der Substanz selbst, noch ihrer Salze, den Charakter der Substanz zu ändern, was bei einem blossen Gemenge nicht gut möglich wäre, besonders da der eine Paarling, die Nitrobenzoësäure, sehr viel schwerer löslich ist, als der andere, die Acetylamidobenzoësäure und auch als die Substanz selbst.

2) machte ich folgenden Versuch: ich löste einerseits 0.1 g Nitrobenzoësäure zusammen mit 0.2 g Acetylamidobenzoësäure in der genügenden Menge heissen Wassers, andererseits 0.2 g Nitrobenzoësäure und 0.1 g Acetylamidobenzoësäure desgleichen, in beiden Fällen schied sich die Verbindung beider wie sonst aus, aber im ersten Falle reichlich vermengt mit Krystallen der Nitrobenzoësäure, die im mikroskopischen Bild dicke, viereckige Platten bildeten neben den charakteristischen zierlichen Krystallen der Doppelverbindung, im zweiten Falle ganz rein ohne Beimengung, dagegen konnte ich aus dem Filtrate 0.06 g reiner Acetylamidobenzoësäure nach einmaligem Umkrystallisiren des Aetherausuges wiedergewinnen, was wohl, die unvermeidlichen Verluste in Anrechnung gebracht, dem ganzen Ueberschuss entsprechen dürfte. In beiden Fällen hatte sich also die Verbindung gebildet, während die überschüssig zugesetzten Säuren als solche frei nachgewiesen werden konnten.

3) Handelte es sich blos um ein Gemenge, so musste es gelingen, dasselbe durch fractionirte Fällung in Form eines Salzes in seine Bestandtheile zu zerlegen. Ich benutzte hierzu das Silbersalz.

1.5 g der aus dem Kaninchenharn gewonnenen Substanz und 1.75 g der synthetisch dargestellten verwandelte ich in das Ammoniak-salz und fällte es in je 3 Portionen mit titrirter Silberlösung. Die ausgeschiedenen Silbersalze wurden nach gründlichem Auswaschen nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, schieden sich in allen 6 Fällen übereinstimmend als lange, feine Nadeln aus, die zu kugelförmigen Aggregaten angeordnet waren. Die Analysen derselben ergaben:

a) Substanz aus dem Kaninchenharn:

Fällung I 37.98; II 37.85; III 38.0 pCt. Silber.

b) synthetische Substanz:

Fällung I 37.9; II 38.0; III 37.7 pCt. Silber.

Die Substanz verlangt 38.6 pCt.

Weshalb in allen Fällen etwas zu wenig Silber gefunden wurde, sodass die Zahlen auch für Acetylamidobenzoësäure stimmen würden, vermag ich nicht zu sagen, jedenfalls stimmen alle 6 Analysen unter-

einander überein und dann, was wohl beweisend sein dürfte, liess sich aus den Silbersalzen durch Umsetzung derselben mit Natriumcarbonat und Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure stets nur die charakteristische Doppelverbindung ohne Spur einer Beimengung wiedergewinnen, desgleichen aus allen Waschwassern und allen Mutterlaugen der umkrystallisirten Silbersalze.

Es bedarf hiernach wohl keines weiteren Beweises, dass wir es hier mit einer chemischen Verbindung zu thun haben, so merkwürdig und meines Wissens ohne Analogie dastehend dieselbe auch ist, denn z. B. die Doppelverbindung des salpetersauren Harnstoffs, den man zum Vergleiche heranziehen könnte, unterscheidet sich dadurch, dass bei seiner Umwandlung in Salze der Harnstoff abgespalten und die Verbindung zerlegt wird, während unsere Substanz dabei eine ganz beständige zweibasische Säure ist. Dass die Moleculargewichtsbestimmungen nur das halbe Gewicht ergaben, dürfte wohl durch ein ähnliches Verhalten erklärt werden können, wie es nach den Anschütz'schen Untersuchungen¹⁾ der Diacetyltraubensäuredimethyläther und der Diacetylrechtsweinsäuredimethyläther zeigen.

Der Vorgang im Thierkörper, dem die Substanz ihre Entstehung verdankt, ist so aufzufassen, dass ein Theil des eingeführten *p*-Nitrobenzaldehyds ebenso wie der *m*-Nitrobenzaldehyd in die Acetylamidobenzoësäure umgewandelt wird und mit noch vorhandener *p*-Nitrobenzoësäure die Paarung eingeht. Das Primäre und Bestimmende ist demnach auch hier die Synthese mit Essigsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 111.

361. W. Luzi. Ueber künstliche Corrosionsfiguren am Diamanten.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bisher waren als chemische Corrosionserscheinungen am Diamanten nur die regulären, dreiflächigen, negativen Pyramiden bekannt, welche beim Erhitzen dieses Minerals an der Luft oder im Sauerstoff entstehen. Eine eigenthümliche andere Art von Corrosionsfiguren, nämlich Resorptionserscheinungen, gelang es mir, auf anderem Wege zu erzeugen. Ich fand nämlich, dass die südafrikanische, diamantführende Breccie, der sogen. blue ground, die Fähigkeit besitzt, im geschmolzenen Zustande den Diamant magmatisch zu resorbiren.