

108,229a.

*Trubner*

Ein Beitrag  
zur  
**Kenntniss der Benzoeharze.**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

**Magisters der Pharmacie**

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität  
zu Jurjew

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

**Joseph Salkind.**

Ordentliche Opponenten:

Mag. N. Kromer. — Doc. Mag. R. Greve. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Jurjew.

Druck von H. Laakmann's Buch- und Steindruckerei.

1893.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго  
Университета.

Референтъ: Профессоръ Дръ. Г. Драгендорффъ

Юрьевъ, 10 Мая 1893 г.

Декантъ: Драгендорффъ.

№ 426.

DEM ANDENKEN  
meines theuren Vaters

gewidmet.

2-1/82-10  
11

Beim Scheiden von der hiesigen Hochschule ist es mir eine angenehme Pflicht, allen meinen hochverehrten Lehrern, für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Ausbildung, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Insbesondere aber bitte ich Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, unter dessen Leitung und Anregung die nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, für die im reichsten Maass mit Rath und That mir zu Theil gewordene Unterstützung, bei Abfassung derselben, meinen tiefgefühlten Dank entgegennehmen zu wollen.

## Literärisches.

Mit Recht ist behauptet worden, dass die Benzoe zu den ältesten bekannten Drogen gehört.

Schon bei den Indern <sup>1)</sup> finden wir unter anderen, in den Arzneischatz aufgenommenen Arzneiprodukten auch die Benzoe erwähnt. Aus den Mitteilungen von Holmes <sup>2)</sup> ist zu ersehen, dass der gelbliche Weihrauch, dessen Dioscorides <sup>3)</sup> erwähnt, Siam-Benzoe sein könnte. Jedoch ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, dass die alten Römer und Griechen Benzoe kannten.

Erst im XIV. Jahrhundert finden wir in den Schriften des arabischen Reisenden Ibn Batuta <sup>4)</sup> ein wohlriechendes Harz, welches er unter anderen Naturschätzen der Insel Sumatra (damals Klein-Java genannt) erwähnt, und welchem er die Benennung Luban djawi beilegt, besprochen. Die späteren Bezeichnungen für Benzoe sind wahrscheinlich von

---

1) Berendes. Die Pharmacie bei den alten Culturvölkern.

2) Pharmaceutic. Journ. XIX pag. 388.

3) Dioscorides I 81.

4) Flückiger, Pharmacognos. 1891, pag. 124.

diesem letzteren Namen abgeleitet. (Banjawi, Benjui, Benzui, Benzoe). Der bekannte portugiesische Weltumsegler Vasco de Gama bestätigt den Reichthum von Siam an Benjoin, wie auch die Thatsache, dass letztere über Pegu nach Alexandrien importiert wird. 1521 brachte ein Schiff des Bartolomes Marchionni <sup>1)</sup> nach Lissabon aus Conchin auf der Malabar-küste neben anderem auch »Benzui«. 1521 finden wir die Benzoe schon in Venedig sehr verbreitet. 1556 spricht Cordamus <sup>2)</sup> von den herabgesetzten Preisen der Benzoe. Im Anfange des XVII. Jahrhunderts erhält die Benzoe die Bezeichnung Asa dulcis, wahrscheinlich im Gegensatze zu Asa foetida. Kurz vor dem wird von Garcia del Orta <sup>3)</sup> die Gewinnung des Harzes beschrieben und zugleich auf die Unterschiede der 2 Sorten, Sumatra und Siam, hingewiesen. Pomet <sup>4)</sup> erwähnt von einer ansehnlichen Menge Benzoe, die eine siamesische Gesandtschaft nach Paris brachte. Nach Kämpfer <sup>5)</sup> wurde im XVII. Jahrhundert durch Vermittelung der Holländer Benzoe aus Sumatra nach Japan exportiert. Späterhin bemühen sich die Chemiker durch trockene Destillation neue Stoffe aus der Benzoe darzustellen. Sie bemerken, dass bei der Herstellung des so-

1) Flückiger l. c.

2) Linas des la Subtilité pag. 160.

3) Flückiger l. c.

4) Pomet, Histoire de Drogues 1694, pag. 248.

5) Kämpfer, Geschichte und Beschreibung Japans II. 100.

nannten «Ol. Benzoës» Krystallnadeln der Benzoësäure auftreten. Im XVII. Jahrhundert wird die sublimierte Benzoësäure officinell. Jedoch schon viel früher beobachtete Hagedorn <sup>1)</sup> (Arzt in Görlitz) die Ausscheidung der Benzoësäure aus «Lac virginale» nach monatelangem Stehen.

Eine eingehende Untersuchung der Sumatra-Benzoe auf nassem Wege wurde zuerst von Buchholtz <sup>2)</sup> unternommen (1811). Letzterer giebt folgende Bestandteile an:  $83\frac{1}{3}\%$  reines Benzoeharz,  $12\frac{7}{15}\%$  Benzoësäure,  $1\frac{2}{3}\%$  dem Perubalsam ähnliche Stoffe,  $\frac{8}{15}\%$  eigentümliche aromatische in Wasser und Alcohol lösliche Stoffe, 2% Spähne, Sand und Verunreinigungen. John, der nach einigen Jahren die Sumatra-Benzoe einer Untersuchung analog der Buchholz'schen unterwarf, erhält ungefähr dieselben Resultate.

1823 führte auch G. H. Stoltze <sup>3)</sup> eine Untersuchung der Sumatra-Benzoe aus, und zwar untersuchte er die weissen und braunen Stücke getrennt; seine Ergebnisse lauten:

	weisse Benzoestücke	braune Benzoestücke
Aeth. Oel . . . . .	Spuren	Spuren
gelbes in Aeth. lösl. Harz . . . . .	798,2	88
braunes in Aeth. unlösl. . . . .	2,5	697,25

1) Miscelan. medic. physical. 1688, pag. 342.

2) Tromsdorff's Journal d. Pharmacie. Band 20, pag. 77.

3) Berliner Bericht. 25. I. 55.

	Benzoestücke weisse	Benzoestücke braune
reine Benzoesäure . . . . .	198	197
extractive Stoffe . . . . .	—	1,5
Verunreinigungen . . . . .	—	14,5
Feuchtigkeit und Verluste . . . . .	1,25	1,75.

1829 trennte Unverdorben<sup>1)</sup> das Harz der Benzoe in 3 verschiedene Harze, welche er als  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  Harz bezeichnet. Nach ihm wird zunächst die Benzoesäure durch Auskochen mit wässrigem Alkalicarbonat der Benzoe entzogen, wobei auch wenig  $\gamma$  Harz in Lösung geht; aus dem Rückstande zieht Aether  $\alpha$  Harz aus, das in Weingeist lösliche  $\beta$  Harz zurück lassend.

1840 verfolgte Van der Vliet<sup>2)</sup> diese Untersuchungen und constatirte, dass bei längerem Kochen der Benzoe mit Soda, der Gehalt an  $\alpha$  Harz sich vermindert,  $\beta$  Harz zunimmt, das  $\gamma$  Harz dagegen reichlicher wird. Ferner unterwarf er die 3 isolirten Harze einer Elementaranalyse und als Resultat derselben stellte er folgende Formeln auf:  $\alpha$  Harz =  $C_{70}H_{84}O_{14}$ ;  $\beta$  Harz =  $C_{40}H_{44}O_9$ ;  $\gamma$  Harz =  $C_{30}H_{40}O_5$ .

E. Kopp<sup>3)</sup> will noch ein viertes ( $\delta$  Harz) nachgewiesen haben; letzteres soll sich aus der aetherischen Lösung des  $\alpha$  Harzes abscheiden; er fand in

1) Poggendorff's Annalen 17, 179.

2) Liebig's Annal. 34. 177.

3) L'institut pag. 50. Comp. Rend. de l'academie.

2 Proben Benzoe: 14 % Benzoesäure, 48—52 %  $\alpha$  Harz, 25—28 %  $\beta$  Harz, 3—3,5 %  $\gamma$  Harz, 0,5 %  $\delta$  Harz.

H. Ludwigs<sup>1)</sup> Ergebnisse stimmen mit denen von Van der Vliet überein.

Kolbe und Lautemann<sup>2)</sup> fanden bei der Untersuchung der Säuren der Sumatra-Benzoe neben Benzoesäure auch Zimmtsäure und zwar auf 2 Mol. Benzoesäure 1 Mol. Zimmtsäure. Dabei machen sie auch aufmerksam auf den niedrigen Schmelzpunkt (94°) eines Gemisches der beiden Säuren.

Aschoff<sup>3)</sup> fand in einer Sumatra-Benzoe ausschliesslich Zimmtsäure und zwar bis 11 %.

Nach Gmelin<sup>4)</sup> halten die Harze der Benzoe eine der Benzoyl-Reihe und 2 der Phenyl-Reihe angehörende Gruppen, deren Abkömmlinge sich in den Zersetzungsproducten finden. Ferner giebt derselbe Autor an, dass bei der trockenen Destillation des von Benzoesäure befreiten Harzes eine fette salbenartige Substanz erhalten wird, welche seiner Meinung nach den Riechstoff darstellen soll; ausser dieser Substanz wurden Benzoesäure und Carbol-säure erhalten. E. Kopp-Cohows<sup>5)</sup> erhielt bei der trockenen Destillation von säurefreier Benzoe

1) Archiv der Pharmacie 173. 21.

2) Liebig's Annalen. 157, pag. 153.

3) Archiv für Pharmacie 173, pag. 21.

4) Gmelin's Handbuch d. Chemie 7. II, pag. 1794.

5) N. Annalen d. Chemie und Physik. 134, pag. 270.

ein dem Benzoinester gleichendes Oel:  $C_{36}H_{18}O_4$ , welches durch Kalihydrat vollständig zu Benzoesäure wurde. Beim Schmelzen der Benzoe mit Kali liefert dieselbe nach Hlasiwicz und Barth<sup>1)</sup> Protocatechusäure, Paraoxybenzoesäure, sowie auch Pyrocatechin. Bei der trockenen Destillation der Benzoe erhält man nach Berthelot neben Benzoesäure auch Styrol (bis 5 %).

Bei der Destillation der Benzoe mit 10 Teilen Zinkstaub beobachtete Ciamicia<sup>2)</sup> hauptsächlich Toluol auftreten.

Jannasch und Chr. Rump<sup>3)</sup> fanden in der Siam-Benzoe Vanillin; sie stellten es folgendermassen dar; durch Kochen des Harzes mit Kalkmilch, Abscheiden der Benzoesäure mittelst Salzsäure, Ausschütteln der saueren Laugen mit Aether, Behandeln des Aetherausuges mit Natriumbisulfidlösung und Erwärmung der vom Aether befreiten Bisulfidlösung mit Schwefelsäure. Die erhaltene von schwefeliger Säure freie Flüssigkeit wurde nochmals mit Aether ausgeschüttelt und das erhaltene Vanillin aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Bei einer eingehenden Untersuchung der Beimengungen der aus Siam-Benzoe sublimierten Benzoesäure beobachtete Jacobsen<sup>4)</sup> namentlich bei der

1) Annalen d. Chemie 134, pag. 270.

2) Berl. Bericht. 1878. pag. 274.

3) Daselbst 11. 2. pag. 1634.

4) Archiv f. Pharmac. 1884, pag. 366.

fractionierten Destillation der sogenannten «Brenzoele» im Kohlensäurestrome das Auftreten von Benzoesäure-Methylester, Benzoesäure-Benzylester, Benzophenon, Guajacol, Brenzcatechin, Acetylguajacol und Benzoylguajacol, wobei ausdrücklich die Abwesenheit etwaiger Zimmtsäurederivate betont wird. Derselbe betrachtet nur den Benzoesäure-Benzylester als fertig in der Benzoe vorkommend, alle übrigen Producte aber als durch Zersetzung und gegenseitige Wechselwirkung bei der hohen Temperatur entstanden.

Bei einer Untersuchung der einzelnen Bestandteile der Siam und Sumatra-Benzoe wurde von Theegarten<sup>1)</sup> in der Sumatra-Benzoe Styrol nachgewiesen, welches bei der Destillation des Harzes mit Sodalösung gewonnen wurde. Dagegen zeigte die Siam-Benzoe bei Anwendung desselben Verfahrens keinerlei flüchtige Bestandtheile.

Ferner gestalten sich seine Ergebnisse wie folgt:

	Siam	Sumatra
Säuren . . . . .	10,9—12,7	5,3—8,08
$\alpha$ Harz . . . . .	46,8—50,1	28,01—40,7
$\beta$ Harz . . . . .	24,9—27,4	20,2—29,9
$\gamma$ Harz . . . . .	3,8—4,6	5,0—10,8
Wasser . . . . .	1,7—1,8	3,0—3,2
Mechan. Beimengung . . . . .	3,1—6,2	10,2—25,8
Verluste . . . . .	2,0—3,4	2,9—3,56

Im Jahre 1877 stellte Hirschsohn Lösungsversuche und Reactionen für die Benzoe an und

1) Berl. Bericht 7. pag. 727.

bespricht dabei die Unterscheidungsmerkmale für die Sumatra- und Siam-Benzoe<sup>1)</sup>.

Im Jahre 1887<sup>2)</sup> macht derselbe Autor auf eine Substanz aufmerksam, die man beim Behandeln der Siam-Benzoe mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgendem Umkrystallisieren aus Aether erhält. Auf diese Substanz kommen wir noch später zurück.

Apotheker Denner<sup>3)</sup> in Marburg fand beim Verarbeiten der Sumatra-Benzoe teilweise nach dem Verfahren von Busse, teilweise nach eigenen Methoden arbeitend: freie Benzoesäure, freie Zimmtsäure, Styrol, Vanillin, Benzaldehyd, Styracin, Zimmtsäure-Benzylester und 3 den Storesinen ähnliche Körper, welche er mit dem Namen Benzoeresine belegt.

In jüngster Zeit, als ich schon den grössten Teil meiner Untersuchungen abgeschlossen hatte, erschien eine Abhandlung über die Sumatra-Benzoe von Fr. Lüdy<sup>4)</sup>. Nach diesem Autor enthält die Sumatra-Benzoe: 0,01 Procent Asche, freie Benzoesäure, Styrol, Spuren von Benzaldehyd, Benzol, ca. 1 Procent Vanillin, Zimmtsäurephenylpropylester und Zimmtsäure-Benzoresinol und Resinotannolester und zwar soll der Zimmtsäureresinotannolester die Hauptmasse, respective die vorwiegende Menge des Harzes bilden.

1) Beitr. z. Chemie d. wichtigst. Gummiart. etc. Diss. Dorpat 1877.

2) Pharm. Zeitschrift für Russland 1877, pag. 607.

3) Pharm. Centralhalle 1877, pag. 527.

4) Archiv für Pharm. 1893, pag. 43.

Wie aus dem Vorhergesagten zu ersehen ist, beschränkten sich die bisherigen Untersuchungen der Benzoe auf die Isolierung der einzelnen Bestandteile, wobei mit wenigen Ausnahmen die Sumatra-Benzoe der Untersuchung unterzogen wurde.

Was die Siam-Benzoe anbetrifft, so beschäftigten sich bis jetzt, nur wenige (Jakobsen, Rump, Theegarten, Hirschsohn) mit der Untersuchung derselben und sind die angegebenen Resultate ziemlich abweichend von einander.

Es ist auch wohl anzunehmen, dass die Methoden, welche von verschiedenen Forschern in Anwendung gebracht wurden, nicht immer den Zwecken der Untersuchung entsprachen und die leichte Zersetzbarkeit der einzelnen Stoffe nicht genug berücksichtigten. Man wird zugeben müssen, dass durch die Anwendung hoher Temperaturen bei der trockenen Destillation, die Behandlung der Benzoe mit caustischen Alcalien, wie Kalkmilch, Aetzkali u. a. m., wenn nicht immer, so doch in den meisten Fällen nur Zersetzungs- und Reactions-Produkte erhalten werden konnten.

Viele Forscher erhielten zwar wohl charakterisierte und bestimmten Reihen angehörige chemische Verbindungen, jedoch ist für manche noch nicht festgestellt worden, ob dieselben frei in der Benzoe vorkommen, oder infolge einer Zersetzung und Wechselwirkung entstanden sind.

Sogar über das Vorkommen der so wichtigen Benzoessäure ist man bis jetzt auch noch nicht völlig ins Klare gekommen, ob dieselbe frei, oder auf irgend eine Weise gebunden vorkommt. Man spricht häufig von dem schwankenden Gehalt an Benzoessäure, und in der That sind in den Lehrbüchern die Angaben über den Benzoessäuregehalt der Benzoeharze sehr abweichend von einander. E. Schmidt<sup>1)</sup> giebt 8—18 % Benzoessäure an. Husemann und Hilger<sup>2)</sup> führen 12—24 % an. Geissler und Moeller<sup>3)</sup> eben so viel. Andouard<sup>4)</sup> — 15 %. Diese verschiedenen Angaben beruhen hauptsächlich, nicht nur auf der Verschiedenheit der Sorten, sondern auch auf der Art und Weise der Darstellung und den Methoden, die bei den Untersuchungen angewendet wurden. Merkwürdig erscheint die Thatsache, dass die älteren Autoren nur in vereinzeltten Fällen angeben, welche Benzoe-Sorte sie einer Untersuchung unterzogen

1) Lehrb. d. pharmac. Chem. Bd. II pag. 875.

2) Husemann et Hilger (die Pflanzenstoffe Bd. II, pag. 1136).

3) Geissler u. Moeller Real-Encyklopädie d. Gesamt-Pharm.

4) Nouveaux éléments des Pharmacie. 1892.

hatten; in den meisten Fällen sind die beiden Sorten nicht namentlich unterschieden.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff unternahm ich eine Untersuchung der Siam- und Sumatra-Benzoe, mit besonderer Berücksichtigung der Frage über die Art und das Vorkommen der Benzoessäure in denselben. Zur Isolirung der einzelnen, in der Benzoe frei vorkommenden Stoffe wurden möglichst indifferente Lösungsmittel angewandt. Die Benzoe wurde, nachdem sie fein gepulvert war, successive mit Petroläther (Siedepunct 40°), Petrol-Benzin (Siedepunct 65°) und Benzol (Siedepunct 80°) behandelt. Die Ausführung der einzelnen Extractionen wurde zunächst stets bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Das Material, an welchem ich meine Untersuchungen anstellte, bezog ich aus London von W. Busch & Comp. Sowohl die Sumatra- als auch die Siam-Benzoe entsprachen vollständig den Anforderungen in Bezug auf Reinheit.

## I. Sumatra-Benzoe.

### A. Petrol.-Aether-Auszug.

Das getrocknete und fein pulverisierte Harz (ca. 1 Kilo.) wurde wiederholt mit rectificiertem Petrol.-Aether ausgezogen bis derselbe beim Verdunsten nur einen minimalen Rückstand hinterliess. Eine vollkommene Erschöpfung konnte nicht erzielt werden. Die vereinigten vollkommen klaren Auszüge wurden filtriert, der grösste Teil des Petrol.-Aethers abdestilliert, und der Destillationsrückstand der Verdunstung überlassen.

Der Verdunstungsrückstand zeigte eine deutlich krystallinische Beschaffenheit, er war vollkommen weiss, nur am Boden des Gefässes konnte man eine Gelbfärbung der Krystallmasse beobachten. Beim Behandeln dieses Rückstandes (ungefähr 10,5 gm.) mit oxydierenden Mitteln, wie Kalipermanganat, Kalibichromat mit Schwefelsäure, entwickelte sich ein starker Bittermandelöl-Geruch. In Alcohol, Aether, Petrol.-Benzin, Benzol ist er schon in der Kälte leicht löslich. Die Versuche, diesen Rückstand behufs vollständiger Reinigung aus diesen Lösungsmitteln

umzukrystallisieren, blieben erfolglos. Es blieb also nichts übrig, als denselben mit heissem Wasser zu behandeln, wobei die ganze Krystallmasse in Lösung ging; am Boden schied sich aber eine hellgelbe, ölige Schicht ab. Nach dem Erkalten der wässerigen Lösung, welche, vom öligem Rückstand abfiltriert wurde, schieden sich aus derselben schnee- weisse Krystallnadeln ab. Die abgehobene Mutterlauge, lieferte bei fernem Abdampfen weitere Krystallisationen. Da dieselben bei der Oxydation die Benzaldehyd-Reaction zeigten, so war hiermit auf die Anwesenheit von Zimmtsäure zu schliessen.

Die Gegenwart von Benzoesäure war gleichfalls zu vermuthen, da dieselbe in der Sumatra-Benzoe frei vorkommt und auch in Petrolaether löslich ist.

Um mich von ihrem Vorhandensein zu überzeugen, versuchte ich die Trennungs-Methode anzuwenden nach dem von Kolbe und Lautemann angegebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurden die weissen Krystallmassen in wenig 10 % Ammoniak gelöst und diese Lösung der Krystallisation in der Kälte überlassen. Es musste dabei auch Sorge getragen werden, dass ein kleiner Ammoniak-Ueberschuss stets vorhanden sei, widrigenfalls leicht eine Zersetzung eintreten könnte. Die von der gelblich gefärbten Mutterlauge getrennten Ammoniak-Verbindungen, wurden abgepresst, und über Schwefelsäure getrocknet. Die wässerige Lösung dieser Ammoniak-

Verbindung wurde dann mit einer genügenden Menge Silbernitrat's fractioniert gefällt und zwar folgendermassen. Die zur Fällung bereitete Silbernitratlösung wurde ungefähr in 3 gleiche Teile geteilt: zunächst wurde die Ammoniaksalzlösung mit der Hälfte des einen Drittels gefällt, das Filtrat von dem erhaltenen Niederschlage mit  $1\frac{1}{2}$  Dritteln und das Filtrat von diesem 2. Niederschlage mit dem letzten Drittel der Silberlösung gefällt. Diese drei erhaltenen Niederschläge wurden, ein jeder für sich, getrennt bei  $90^\circ$  getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Resultate gestalteten sich folgendermassen:

#### I. Fällung:

0,289 grm. gaben 0,434  $\text{CO}_2$  und 0,072  $\text{H}_2\text{O}$   
 gefunden: C = 40,93 % berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$   
           H = 2,81 %                   C = 42,3 %  
   H = 2,7 %.

#### II. Fällung:

0,323 grm. gaben 0,470  $\text{CO}_2$  und 0,083  $\text{H}_2\text{O}$   
 gefunden: 40,0 C.    2,6 % H.

#### III. Fällung:

0,264 grm. gaben 0,348  $\text{CO}_2$  und 0,059  $\text{H}_2\text{O}$   
 gefunden: C = 34,9 % berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$   
           H = 2,4 %                   C = 36,6 %  
   H = 2,2 %.

Die erste und zweite Fällung gaben bei der Oxydation den Benzaldehydgeruch, während die letzte Fällung keinen mehr entwickelte.

Es ist somit ein Beweis, dass die Krystallmasse aus Zimmt- und Benzoessäure bestand.

Auch der Versuch die Säuren durch Lösen in heissem Wasser und Auskrystallisierenlassen aus demselben zu trennen blieb erfolglos, denn wenn auch der grösste Teil der Zimmtsäure zuerst auskrystallisiert, so bleibt doch ein Teil derselben neben Benzoessäure in Lösung. Es konnte somit auch auf diese Weise keine quantitative Bestimmung der beiden Säuren vorgenommen werden.

Der in Wasser unlösliche Rückstand, welcher späterhin zu einer harzigen Masse erstarrte, wurde behufs weiterer Prüfung in Aether gelöst. Die ätherische Lösung reagierte noch schwach sauer und wurde zur Entsäuerung mit einer 1 % Sodalösung geschüttelt, die neutrale mit Wasser nachgewaschene Flüssigkeit wurde sodann mit Natronlauge versetzt, wobei sich ein Teil verseifen liess; die ätherische Schicht, welche schwach gelb erschien, wurde im Scheidetrichter von dem verseiften Teil getrennt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Als Rückstand erhielt ich wenige ölige Tropfen, welche einen schwach aromatischen Geruch besaßen. Ein Benzaldehydgeruch war nicht wahrzunehmen. Nur beim Behandeln mit Salpetersäure entwickelte sich ein

solcher. Eine Elementaranalyse konnte der kleinen Menge wegen nicht ausgeführt werden. Doch dem Geruche nach liess sich die Anwesenheit von Styrol erwarten. Ob dasselbe in grösserer Menge in der untersuchten Benzoe vorkommt, vermag ich nicht zu entscheiden. Es mag wol von dem Alter und der Gewinnungsart der Droge abhängig sein, ob man mehr oder weniger davon findet, denn die Angaben in der Literatur sind sehr verschieden. So z. B. hatte Denner bis 5 % Styrol nachgewiesen, während Fr. Lüdy an der Präexistenz desselben in der Benzoe zweifelt.

In der mir zur Verfügung stehenden Benzoe konnte man keine grösseren Mengen von Styrol nachweisen.

Resumieren wir die Ergebnisse der Petrol-aether-Auszüge, so erhalten wir Folgendes: Zimmtsäure, Benzoesäure und geringe Mengen von Styrol. Der oben erwähnte verseifte Teil erwies sich nach der Zersetzung als Harzbestandteile, von denen später die Rede sein wird.

#### B. Petrol.-Benzin-Auszug.

Das pulverisierte Harz, welches nach der Extraction mit Petrol.-Aether zurückblieb, und beiläufig bemerkt, der äusseren Beschaffenheit nach sich nicht wesentlich verändert hatte, wurde nun mit rectifi-

ciertem Petrol.-Benzin (Siedepunct 65°) wiederholt ausgezogen und wurde dann, wie es bei Petrol.-Aether beschrieben, verfahren. Der Destillations-Rückstand wurde auch hier bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet.

Es resultierte eine schneeweisse Krystallmasse, die aus büschelförmig vereinigten Krystallnadeln bestand. Bei näherer Betrachtung liess sich jedoch eine geringe Harzbeimengung bemerken. Beim Behandeln dieses Destillations-Rückstandes mit oxydierend wirkenden Mitteln, entwickelte sich ein deutlicher Benzaldehydgeruch. Es lag also hier auch ein zimmtsäurehaltiges Gemisch vor. Dasselbe wurde nun behufs weiterer Reinigung mit heissem Wasser behandelt und aus wässriger Lösung umkrystallisiert. Die Ausbeute erwies sich viel reichlicher, als es bei dem früheren Auszuge der Fall war. Die Gewichtsbestimmung des Gesamt-Rückstandes ergab 12,4 gm., die der wasserlöslichen Krystallmasse 8,5 gm.

Die so gereinigten Krystallnadeln, zeigten der äusseren Beschaffenheit nach, ein vollständiges Uebereinstimmen mit dem aus dem Petrol.-Aether-Auszuge erhaltenen Säuregemische. Die Schmelzpunkt-Bestimmung, im Luftbade ausgeführt, ergab einen Schmelzpunkt von 93° (corrig.). Dieser Schmelzpunkt weist schon auf ein Gemisch der Zimmt- und Benzoesäure hin, auf welchen Umstand Kolbe und Lautemann aufmerksam machten.

Zur weiteren Erkennung wurde die fractionierte Fällung mittelst Silbernitrat, in derselben Weise, wie es oben beschrieben wurde, ausgeführt. Die erhaltenen Niederschläge wurden getrocknet, (bei  $90^{\circ}$ ) und analysiert.

## I. Fällung:

0,252 gm.	gaben	0,386 $\text{CO}_2$	und	0,0723 $\text{H}_2\text{O}$
	gefunden		berechnet für	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ .
	C = 41,78 %		C = 42,3 %	
	H = 2,86 %		H = 2,7 %	

## II. Fällung:

0,212 gm.	gaben	0,308 $\text{CO}_2$	und	0,051 $\text{H}_2\text{O}$
	gefunden	39,57 % C		2,66 % H.

## III. Fällung:

0,346 gm.	gaben	0,474 $\text{CO}_2$	und	0,072 $\text{H}_2\text{O}$
	gefunden		berechnet für	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$ .
	C = 37,2 %		C = 36,6 %	
	H = 2,2 %		H = 2,1 %	

Es ist also hier auch dasselbe Säuregemisch abgeschieden worden, wie es auch in dem Petrol.-Aether-Auszug aufgetreten war.

Bei der Reinigung der oben genannten Säuren blieb ein harziger Rückstand zurück, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine braune Färbung zeigte und leicht zu feinem Pulver zerreiblich war.

In Alcohol, Aether, Benzol war er leicht löslich, in letzteren freilich nur beim Erwärmen. Die alkoholische Lösung, welche tiefbraun gefärbt war, trübte sich beim Wasserzusatz, doch erfolgte auch nach längerer Zeit keine Ausscheidung von Massen, welche sich abfiltrieren liessen. Ich verdunstete daher diese alkoholisch-wässrige Lösung und behandelte den erhaltenen Verdunstungsrückstand mit 5 % Natronlauge. Anfangs ging alles in Lösung und war dieselbe tiefbraun gefärbt. Beim Erwärmen erfolgte eine Spaltung, wobei sich hellere amorphe Massen abgeschieden hatten. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge obiger Concentration vermehrte sich die Ausscheidung bedeutend und der Niederschlag wurde sodann von der braun gefärbten Lösung abfiltriert. Dieser auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit kaltem Wasser nachgewaschen und wurde dadurch allmählich vollständig weiss. Jedoch konnte man bemerken, dass ein kleiner Teil vom kalten Wasser aufgenommen wurde, indem im Filtrate sich wieder ein geringer Niederschlag bildete. Ich versuchte daher diesen Niederschlag in heissem Wasser zu lösen, was mir auch gelungen ist. Auf Zusatz von starker Natronlauge (1,15 sp. G.) schied sich wieder ein weisser Niederschlag ab; die überstehende Flüssigkeit war noch gelb gefärbt. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis ein Zusatz von starker Natronlauge kein gelbes Filtrat mehr

hervorrief. Zur weiteren Untersuchung wurde der Körper in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zersetzt, worauf sich ein vollkommen weisser Niederschlag zu Boden setzte. Derselbe erwies sich nach dem Auswaschen und Trocknen, vollständig weiss, amorph, geruch- und geschmacklos. Beim Behandeln mit oxydierenden Mitteln entwickelte sich kein Bittermandelölgeruch mehr. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit denen des Harzes überein; in Wasser erwies er sich vollständig unlöslich. Mit concentrirter Salpetersäure wurde er tief braun; concentrirte Schwefelsäure erzeugte auf dem Untersuchungsglase eine carminrothe Färbung. Die alcoholische Lösung des Niederschlages färbte sich beim Zusatz von Schwefelsäure intensiv Bordeauxroth, auf Zusatz von viel Wasser verschwand die Rothfärbung. Dieses Verhalten gegen Reagentien, zeigte auf Aehnlichkeit oder Identität mit den Körpern, welche Denner als Benzoresine bezeichnet, und die in jüngster Zeit wieder von Fr. Ludy constatirt, aber als Benzoresinol benannt werden. Ich werde mich in Zukunft dieser Benennung bedienen. Die kleine Menge, welche hier vorlag, reichte nicht zu einer Elementaranalyse aus, und musste daher diese aufgeschoben werden, bis mir mehr Material zur Verfügung stand.

Die braune Mutterlauge, welche, vom Benzoresinol abfiltrirt wurde, zersetzte ich mit verdünnter

Salzsäure, worauf ein braungefärbter, amorpher Niederschlag sich zu Boden setzte. Letzterer wurde sodann mit kaltem Wasser so lange nachgewaschen, bis keine Chlor-Reaction mehr wahrzunehmen war. Der so gereinigte Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet, und dann einer näheren Prüfung unterworfen. Das chocoladebraun gefärbte Pulver erwies sich vollständig geruch- und geschmacklos. Beim Erwärmen ballte es sich zusammen und verbrannte beim Glühen ohne Rückstand. In Alcohol war es mit tiefbrauner Farbe löslich, jedoch bedeutend schwerer als das Benzoresinol. Concentrirte Schwefelsäure löste es mit tiefrothbrauner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser nicht verschwand. In Kali- und Natronlauge sowie auch in Ammoniak, war es mit tiefbrauner Farbe löslich. In Aether, Chloroform, Benzol war es bei weitem schwerer löslich als Benzoresinol. Das Verhalten gegen Reagentien, so wie auch die Lösungs-Verhältnisse stimmen mit denen, des von Fr. Ludy beschriebenen Resinotannol überein. Eine eingehendere Untersuchung musste vorläufig, der kleinen Menge wegen, unterbleiben.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Versuches zusammen, so finden wir, dass Petrol.-Benzin, ähnlich dem Petrol.-Aether Zimmt- und Benzoesäure aufnimmt, und ausserdem, die zwei Harzcomponenten Benzoresinol und Resinotannol, die

letzteren beiden jedoch in sehr geringen Mengen. Styrolspuren kamen hier nicht zum Vorschein, was vielleicht auf dem spärlichen Vorkommen desselben in der Benzoe beruhen könnte.

### C. Benzol-Auszug.

Das von dem Petrol.-Benzin-Auszug zurückgebliebene Harz, welches im Aeusseren auch hier keine wesentliche Veränderung erlitten hatte, wurde mit Benzol (Siedepunct  $80^{\circ}$ ) wiederholt ausgezogen. Es konnte hier eine tiefgreifende Veränderung constatirt werden, indem das Harzpulver zu einem Klumpen sich zusammenballte. Diesem Uebelstande wurde abgeholfen, indem das Harz mit Glaspulver gemengt wurde. Im weiteren gestaltete sich das Verfahren, wie bei den vorhererwähnten Extraktionen.

Der Destillations-Rückstand erwies sich hier von ganz anderer Beschaffenheit. Die Krystallmassen waren zwar wenig verschieden von den früher erhaltenen, dieselben erschienen aber von einer tiefbraunen harzigen Masse durchdrungen, und der Gesamt-Rückstand war an und für sich viel reichlicher als die von den ersten zwei Auszügen erhaltenen Rückstände.

In Anbetracht dessen, dass in Benzol voraussichtlich die ganze Menge der in der Benzoe vorhandenen Säuren, Ester und Aldehyde aufgenommen

wird, fand ich es für richtiger die bisher angewandte Trennungsmethode mittelst heissen Wassers durch eine zweckmässigere zu ersetzen, um womöglich einer etwa eintretenden Zersetzung vorzubeugen. Wie die Erfahrung lehrte, nimmt Petrol.-Benzin sehr wenig von der harzigen Substanz auf; ich benutzte nun diese Eigenschaft um den krystallinischen Teil des Rückstandes, von der harzigen Beimengung zu trennen.

Der gesammte Rückstand des Benzol-Auszuges wurde zu diesem Zwecke so lange mit Petrol.-Benzin behandelt, bis letzterer beim Verdunsten keinen merklichen Rückstand mehr hinterliess. Der Verdunstungs-Rückstand der Petrol.-Benzinlösung, welcher krystallinisch und weiss war, wurde in Aether gelöst und mit einer gesättigten Natriumbisulfit-Lösung wiederholt behandelt. Die vereinigten Bisulfitlaugen wurden mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) in der Kälte versetzt, und nachdem die Entwicklung der schwefligen Säure nachgelassen hatte, wurde die Flüssigkeit behufs vollständiger Entfernung der Säure auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die erkaltete Lauge behandelte ich dann mehrere Mal mit Aether und destillierte den grössten Teil desselben ab. Es hinterblieb ein minimaler schwach gelb gefärbter Rückstand, welcher einen deutlichen Vanillin-Geruch besass. Die Identificierung des Rückstandes konnte

vorläufig nur qualitativ vorgenommen werden, zu einer Elementaranalyse erwies sich die Menge zu gering. Das Verhalten gegen Phloroglucin und Salzsäure und Pyrogallol und Salzsäure bestätigte die Voraussetzung, dass Vanillin in der Sumatra-Benzoe frei vorkommt, was auch durch einen folgenden Versuch, der später angeführt werden wird, bewiesen wurde.

Die oben erwähnte ätherische Lösung, welche von der Bisulfitlauge abgehoben wurde und die vermuthlich die Säuren in Lösung hielt, wurde behufs weiterer Untersuchung vom grössten Teil des Aethers befreit und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der erhaltene Rückstand wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei auch die Mutterlaugen verwerthet werden konnten. Es resultierte eine aus feinen Krystallnadeln bestehende Krystallmasse, welche wiederum, wie die nachfolgende Analyse zeigte, aus einem Gemisch von Zimmt- und Benzoesäure bestand; die aus demselben dargestellte Ammoniak-Verbindung wurde, wie oben beschrieben, mit Silbernitrat fractioniert gefällt.

Hier musste das Verfahren etwas modificiert werden, denn beim ersten Versuche erwiesen sich alle drei Fractionen zimmtsäurehaltig; die Schmelzpunktbestimmungen ( $104^{\circ}$ — $105^{\circ}$ ) liessen aber die Gegenwart von Benzoesäure annehmen. Gleichzeitig war dieser Schmelzpunkt eine Veranlassung, auf ein

anderes Mengenverhältniss der beiden Säuren zu schliessen.

Die Fällung wurde derartig modificiert, dass zunächst 2 Drittel der Silbernitratlösung zugesetzt wurden, dann zu dem ersten Filtrate eine Hälfte des letzten Drittels, und die andere Hälfte zum zweiten Filtrate. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

#### I. Fällung:

0,232 gm.	gaben 0,350 CO <sub>2</sub> und 0,058 H <sub>2</sub> O	
gefunden:	C = 41,1 %	berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag
	H = 2,9 %	C = 42,3 %
		H = 2,7 %.

#### II. Fällung:

0,281 gm.	gaben 0,414 CO <sub>2</sub> und 0,052 H <sub>2</sub> O
gefunden	C = 40,2 %    H = 2,4 %.

#### III. Fällung:

0,190 gm.	gaben 0,255 CO <sub>2</sub> und 0,022 H <sub>2</sub> O	
gefunden	C = 36,8 %    berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Ag	
	H = 2,25 %    C = 36,6 %	
		H = 2,1 %.

Aus diesen Resultaten, wie auch aus dem Umstande, dass die Menge des gefällten benzoesauren Silberoxyds im Verhältniss zu der des zimmtsäuren Silberoxyds eine sehr geringe gewesen war, kann man

den Schluss ziehen, dass die Hauptmenge der Benzoesäure schon durch die früheren Behandlungen entzogen wurde. Eine quantitative Bestimmung der beiden Säuren konnte nicht vorgenommen werden, weil die mittleren Fractionen, wie es auch aus den Ergebnissen der Analysen zu ersehen ist, die Silber-salze beider Säuren gemengt enthielten.

Der harzige Rückstand, welcher bei der Behandlung des Benzolrückstandes mit Petrol-Benzin zurück blieb, wurde nach dem Trocknen und Pulverisieren in Aether gelöst. Die ätherische Lösung reagirte schwach sauer und wurde zur Entsäuerung mit 1 % Sodalösung kurze Zeit geschüttelt und hier-nach mit Wasser der Sodarest fortgeschafft. Die nun vollkommen neutrale ätherische Lösung wurde vom grössten Teil des Aethers durch Destillation befreit, der halbflüssige Destillations-Rückstand auf Glasplatten ausgebreitet und bei gelinder Wärme (ca. 40°) getrocknet. Der so erhaltene Rückstand stellte eine colophoniumartige geruch- und geschmacklose harzige Masse dar, welche sich leicht zu einem ganz hellgelben Pulver verreiben liess. Mit starker Natronlauge (1,15 sp. G.) behandelt, ging nur ein Teil in Lösung, während am Boden sich eine heller gefärbte Masse in Klümpchen abschied und ausserdem noch in der tiefbraun gefärbten Flüssigkeit suspendiert war. Beim Erwärmen, namentlich aber beim Eindampfen, vermehrte sich die Ausscheidung bedeu-

tend; dasselbe erfolgte auch bei weiterem Zusatz von Natronlauge obiger Concentration. Beim Hinzufügen von viel heissem Wasser ging alles wieder in Lösung und erschien dieselbe völlig klar. Das Ausgeschiedene wurde von der braunen Mutterlauge getrennt, durch Abspülen mit kaltem Wasser von der anhaf-tenden Lauge befreit, in viel heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der erhaltene Niederschlag war vollständig weiss, voluminös und amorph. Ueber Schwefelsäure getrocknet, veränderte er seine Farbe nicht, verminderte sich aber recht bedeutend an Volumen. Er erwies sich als voll-ständig geruch- und geschmacklos.

Bei der qualitativen Prüfung zeigte dieser Körper eine völlige Uebereinstimmung mit dem vorherer-wähnten Benzoresinol.

Um es analysenrein zu erhalten, löste ich es nochmals in verdünnter Natronlauge und fällte so-dann mit concentrirter Natronlauge; diese Natrium-verbinding wurde dann mit Salzsäure zersetzt und mit Wasser so lange nachgespült, bis keine Chlor-reaction mehr wahrzunehmen war. Die Lösungs-verhältnisse und die einzelnen Reactionen habe ich schon früher angeführt, möchte aber noch Folgendes hinzufügen. Im Luftbade in einer Capilare erhitzt, — schmilzt es bei 276° (corrig.), wobei es schon bei 180° erweicht. Zwischen Uhrgläsern sublimirt es äusserst schwierig und zwar gelingt der Versuch

nicht immer, meistens erleidet die ganze Masse eine Zersetzung unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe. Mit Natrium geglüht, giebt es keine Stickstoff-Reaction. Weder durch Eisenchlorid, noch durch Bleiacetat entsteht eine Fällung. Die Elementaranalysen, welche alle im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

	Substanz in grm.	CO <sub>2</sub> in Grm.	H <sub>2</sub> O in grm.	C in %	H in %
I	0,181	0,508	0,175	76,54	10,8
II	0,166	0,465	0,158	76,44	10,6
III	0,213	0,596	0,199	76,35	10,4
IV	0,178	0,459	0,164	76,52	10,5
Mittel	—	—	—	76,46	10,57

Aus diesen Zahlen liesse sich für das Benzoresinol die Formel C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O aufstellen. Fr. Lüdy giebt für Benzoresinol die Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O an.

Die braunen Laugen, welche von dem Benzoresinol abfiltriert wurden, verdampfte ich bis auf ein kleines Volumen, um noch die letzten Spuren von Benzoresinol zu entfernen; beseitigte dieselben durch Filtration, und versetzte sodann die mit Wasser etwas verdünnte Lauge mit verdünnter Salzsäure. Der braun gefärbte voluminöse Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser wiederholt nachgespült und über Schwefelsäure getrocknet. Der so erhaltene Niederschlag stellte ein hellbraunes Pulver dar, von amorpher Beschaffenheit, welcher in Alcohol löslich,

in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petrol.-Aether, Petrol.-Benzin schwer löslich war. Beim Lösen dieser Körper in Aether, und Verdunsten eines kleinen Theiles auf einem Uhrschildchen, beobachtete ich beim Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure noch eine Benzoresinol-Reaction. Ich bemühte mich daher weitere Versuche anzustellen, um die Trennung möglichst vollständig zu erreichen.

Zunächst löste ich den oben erwähnten Niederschlag nochmals in concentrirter Natronlauge und fällte sodann mit einer BaCl<sub>2</sub>-Lösung; die entstandene Baryt-Verbindung wurde abfiltriert; das Filtrat war gelb gefärbt und gab mit BaCl<sub>2</sub> keine Fällung mehr; nur auf Zusatz von Salzsäure bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich als schwach verunreinigtes Benzoresinol erwies. Die Baryt-Verbindung wurde nach dem Trocknen in Wasser suspendiert und mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt. Das Zersetzungsproduct wurde getrocknet, und dann wurde der Versuch mit Aether wiederholt um sich von der Abwesenheit von Benzoresinol zu überzeugen, aber auch hier konnte keine vollständige Trennung erzielt werden. Ebenso negativ verliefen auch weitere fractionierte Fällungen.

Analoge Versuche, mit CaCl<sub>2</sub> angestellt, gaben auch negative Resultate.

Bei Vorversuchen mit kleinen Mengen der früher erhaltenen Resinotannol und Benzoresinol be-

obachtete ich, dass Resinotannol in alcohol. Kalilauge zwar löslich ist, aber beim Hinzufügen von mehr Kali als Kali-Verbindung gefällt wird, während Benzoresinol in Lösung bleibt. Da vermutlich dieser braune Körper der Hauptmenge nach, wie sich auch später erwiesen hat, aus Resinotannol bestand, so stellte ich auch den oben erwähnten Versuch mit alkoholischer Kalilauge an. Die Trennung gelang auf diese Weise vollständig. Im Verhalten gegen Reagentien zeigte es eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem früher erwähntem Resinotannol. Das bei 90° getrocknete, aus der oben genannten Kali-Verbindung, durch verd. Salzsäure abgeschiedene Resinotannol wurde im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt.

Die Ergebnisse gestalten sich folgendermassen:

Substanz in gramm.	CO <sub>2</sub> in gramm.	H <sub>2</sub> O in gramm.	C. in %	H in %
I 0,278	0,740	0,165	72,6	6,6
II 0,163	0,432	0,099	72,4	6,8
III 0,178	0,469	0,102	72,5	6,4
IV 0,212	0,569	0,129	72,6	6,8
Mittel —	—	—	72,5	6,65

Daraus berechnet für die Formel Resinotannol = C<sub>18</sub> H<sub>20</sub> O<sub>4</sub>.

Werden die Ergebnisse der Benzol-Extraction zusammengefasst, so kann man folgendes hervorheben: In Benzol ist die Benzoe teilweise löslich, jedoch ist schwer zu erwarten, dass, wenn auch sehr grosse Mengen des Lösungsmittels angewendet

würden, alles in Lösung geht. Vorwiegend werden die Säuren: Zimmt- und Benzoe-Säure so wie kleine Mengen von Vanillin gelöst. Das Benzoresinol und Resinotannol wird nur spärlich von Benzol aufgenommen, jedoch in weit grösseren Quantitäten als es bei Petrol.-Benzin der Fall ist.

Ferner scheint das Benzoresinol leichter vom Benzol aufgenommen zu werden, als Resinotannol, denn das Verhältniss dieser zwei Componenten, ist in dem Benzol-Rückstande ein ganz anderes, als im Rohharz selbst, wie es später bewiesen werden wird.

#### Vanillin-Nachweis.

Das Antreffen des Vanillins in dem Benzol-Rückstand veranlasste mich eine specielle Untersuchung über das Vorkommen des Vanillins in der Sumatra-Benzoe vorzunehmen. Bis vor Kurzem war nur in der Siam-Benzoe das Vorkommen von Vanillin nachgewiesen worden. Erst im März 1893 machte Fr. Lüdy <sup>1)</sup> auf das Vorkommen von Vanillin auch in der Sumatra-Benzoe aufmerksam.

Um das Vanillin in der Sumatra-Benzoe nachweisen zu können, stellte ich den Versuch analog dem von Jannasch und Rump <sup>2)</sup> für Siam-Benzoe ausgeführten, an. Ca. 650 gramm. des Rohharzes

1) Arch. f. Pharm. Heft 2. Bd. 231.

2) Berl. Ber. 11. 2. 1634.

wurden in 10 % Natronlauge gelöst, mit Wasser um  $\frac{1}{3}$  verdünnt, von den Verunreinigungen abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach saueren Reaction versetzt. Das Harz schied sich dabei in Klumpen ab, und wurde sodann von der saueren Flüssigkeit abfiltriert. Das Filtrat wurde auf einige Tage bei Seite gestellt um die Säuren womöglich auskristalisieren zu lassen, und nachdem diese Ausscheidung sich vollzogen hatte, schüttelte ich die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Die ätherischen Lösungen wurden mit einer gesättigten Natron-Bisulfitlösung einige Mal behandelt und nach dem Abheben von der ätherischen Lösung mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt; um die schweflige Säure vollständig zu entfernen, erwärmte ich nachträglich die gesammte Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Die so erhaltene Lösung wurde dann wieder mit Aether ausgezogen, den grösseren Teil des Aethers abdestilliert und der Rest bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Verdunstungs-Rückstand erwies sich schwach gelb gefärbt und erstarrte zuletzt zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde einige mal aus heissem Petrol.-Benzin umkrystallisiert, doch musste auf exacte Reinigung des Vanillins verzichtet werden, denn bei jeder Reinigungs-Operation ging eine gewisse Menge verloren und die Ausbeute war schon an und für sich ziemlich klein. Die erhaltenen,

ziemlich dicken prismatischen Vanillinkrystalle zeigten alle Reactionen desselben, wie auch den charakteristischen Geruch.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

	Substanz in grm.	CO <sup>2</sup> in Grm.	H <sub>2</sub> O in Grm.	C in %	H in %
1.	0,1204	0,2814	0,0608	63,6	5,6
2.	0,1424	0,3310	0,0721	63,4	5,7
Mittel	—	—	—	63,5	5,65
gefunden	. . . . .		63,5 % C	5,65 % H	
berechnet für die Formel C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .		63,15 % C	5,26 % H	

#### Gewinnung der Benzoeresinol- und Resinotannolester.

Bei allen vorherbeschriebenen Extraktionen des Rohharzes erhielt ich zwar neben den Säuren auch Harzbestandteile, jedoch immer in zu geringer Menge um genauere Studien über die eigentlichen Harzcomponenten anstellen zu können. Ich bemühte mich daher grössere Mengen der entsäuerten Benzoe darzustellen und schlug das von Busse für Tolu balsam angewandte, aber für diese Zwecke etwas modifizierte Verfahren ein, um einer etwaigen Zersetzung vorzubeugen.

Das Harz, welches nach den Benzol-Auszügen zurückblieb, wurde in Aether gelöst, vom Glaspulver und Verunreinigungen getrennt, dieselben nochmals mit Aether digeriert und die vereinigten Aether-Benzoe-

lösungen filtriert. Trotzdem dass dieses Harz so viele mal mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurde, zeigte seine ätherische Lösung eine ziemlich starke saure Reaction. Zur Beseitigung der freien Säuren behandelte ich diese Aether-Flüssigkeit mit 1 % Sodalösung und entfernte die Sodareste, mittelst Waschens der abgehobenen Aether-Lösung mit kaltem Wasser. Die auf solche Weise erhaltene Flüssigkeit erwies sich vollkommen neutral und wurde sodann vom grössten Teil des Aethers befreit, der halbflüssige, colophonumartige Destillations-Rückstand, wurde dann auf Glasplatten getrocknet, und nach dem Trocknen zu feinem Pulver verrieben. Dasselbe stellte ein hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Alcohol und Aeth. zu einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit löslich ist; in kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem schmilzt es zu einer seidenglänzenden fadenziehenden Masse. Behandelt man das noch freie Säuren haltende Harz mit heissem Benzol, eventuell mit nicht zu grossen Mengen, so sinkt das entsäuerte Harz zu Boden, und kann die Benzol-Lösung, vom ausgeschiedenen Harz abgehoben werden. Löst man diesen Körper in Natronlauge und erwärmt ihn am Rückflusskühler einige Stunden, so erfolgt die Abscheidung von Benzoresinolatnatrium, welches beim Hinzufügen von viel Wasser wieder in Lösung geht. Versetzt man diese Lösung mit verdünnter Salzsäure, so fällt das Harz

zu Boden in braunen Klumpen, an der Oberfläche der Flüssigkeit aber lagern sich braungefärbte Krystalle, die bei näherer Untersuchung als Zimmtsäure sich erwiesen.

Mit Thierkohle entfärbt und über Schwefelsäure getrocknet erhält man die Krystalle weiss. Dieselben entwickelten bei der Oxydation reichlich Benzaldehyd und zeigten, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zusammensetzung:

Substanz in grm.	CO <sup>2</sup> in grm.	H <sub>2</sub> O in grm.	C in %	H in %
0,235	0,628	0,130	73,4	5,8
0,280	0,7465	0,1465	73,1	5,6
Mittel —	—	—	73,2	5,7
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> = 72,9 % 5,45 %				

Diese Zahlen wie auch die Schmelzpunktbestimmung 133° stimmen für die Zimmtsäure.

Der harzige Rückstand, welcher aus der sauren Flüssigkeit abgeschieden wurde, löste sich leicht in 5 % Natronlauge und konnte daraus, durch Hinzufügen von concentrirter Natronlauge das Benzoresinolatnatrium gefällt werden. Dieses letztere in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, schied das reine Benzoresinol ab, welches im Exsiccator getrocknet und qualitativ geprüft, alle Reactionen desselben hatte. Die Elementaranalyse ergab:

0,215 gaben 0,566 CO<sub>2</sub> und 0,204 H<sub>2</sub>O  
entspricht C = 76,4 % — H = 10,56 %  
Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O.

Bei genauerer Berechnung der Verhältnisse ergibt

es die Zahlen werthe  $C_{7,4}H_{13}O_1$ , man kann aber wohl ohne einen Irrthum zu begehen, die Formel verdoppeln und für dies Benzoresinol die Formel  $C_{15}H_{26}O_2$  feststellen.

Die vom Benzoresinol abgehobene braune Lauge wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das ausgefällte unreine Resinotannol durch Lösen in verdünnter und nachfolgendem Ausfällen mittelst concentrirter alkoholischer Natronlauge gereinigt. Das so erhaltene gereinigte Resinotannol, über Schwefelsäure getrocknet, zeigte das für dasselbe charakteristische Verhalten gegen Reagentien. Da ich hier mit grösseren Mengen operieren konnte, so prüfte ich das Verhalten des Resinotannols gegen verschiedene Reagentien. Mit concentrirter Salzsäure auf dem Uhrschildchen versetzt, wird es tief schwarz. Eine alkoholische mit Wasser verdünnte Resinotannollösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz — durch Bleiacetat hellbraun gefällt. Baryt, Kalk, Magnesiumsalze erzeugen ebenfalls braun gefärbte Fällungen. Die oben besprochene Zimmtsäure wurde augenscheinlich von diesen beiden Körpern abgespalten, denn die ätherische Lösung des entsäuerten Gernenges — reagirte vollkommen neutral. Folglich war die erhaltene Zimmtsäure an Benzoresinol und Resinotannol gebunden. Somit ist anzunehmen, dass die Zimmtsäure theils frei, theils aber an Benzoresinol und Resinotannol als Ester gebunden in der Sumatra-Benzoe vorkommt.

Um sichere Beweise dafür liefern zu können, unternahm ich eine quantitative Bestimmung der einzelnen Componenten des entsäuerten Harzes. Dasselbe wurde dieses Mal direkt aus dem Rohharze folgendermassen dargestellt. 200 grm. der Sumatra-Benzoe wurden in Aether gelöst, von den eventuell vorhandenen Verunreinigungen abfiltriert und mit einer genügenden Menge rectificirten Petrol.-Aether versetzt. Letzterer löst bekanntlich die freien Säuren, so wie auch Styrol, während das Harz ausgefällt wird. Das Zusetzen von Petrol.-Aether muss so lange fortgesetzt werden, bis durch denselben keine Trübung mehr in der Lösung verursacht wird.

Die überstehende Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harz abgehoben und letzteres nochmals in Aether gelöst und mit Petrol.-Aether gefällt. Die Aether-Lösung des gefällten Harzes wurde kurze Zeit mit 1 % Sodalösung geschüttelt und die Sodareste durch Behandeln der Aether-Schicht mit kaltem Wasser entfernt. Die neutrale gelb-gefärbte Aether-Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand bei gelinder Wärme getrocknet.

Die erhaltenen Ester zeigten dieselbe äussere Beschaffenheit und Löslichkeits-Verhältnisse wie das oben besprochene entsäuerte Harz.

Zur quantitativen Analyse, wurden 6,279 grm. dieses Körpers in verdünnter Natronlauge gelöst, am Rückflusskühler einige Stunden auf dem Wasser-

bade erwärmt, um eine möglichst vollkommene Spaltung der Ester zu erzielen und zuletzt zur Abscheidung des Benzoresinolnatriums concentrirte Natronlauge hinzugefügt, bis in einer abfiltrirten Probe keine Fällung durch Zusatz von Natronlauge hervorgebracht wurde. Das so erhaltene Benzoresinolnatrium wurde in üblicher Weise auf reines Benzoresinol verarbeitet. Das saure Filtrat wurde wiederholt mit Aether ausgezogen und ebenso auch die Waschwässer vom Benzoresinol. Die Resinotannol-Natriumlösung wurde ebenfalls mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit vom Niederschlage abgehoben, und letzterer mehrere Mal mit heissem Wasser behandelt, um die letzten Spuren von der etwa mitgefällten Zimmtsäure in Lösung zu bringen. Das saure Filtrat, Waschwasser sammt den erhaltenen wässerigen Zimmtsäurelösungen, wurden wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der zum grössten Teil abdestillirt, mit dem vorher erhaltenen Zimmtsäure-Rückstande vereinigt und über Schwefelsäure bei Luftverdünnung getrocknet wurde. Die erhaltenen Resinotannol und Benzoresinol wurden ebenfalls bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Gewichtsbestimmung dieser drei Körper ergab folgende Resultate:

6,279 g. des Estergemisches gaben:  
 3,680 g. = 60,2 % Resinotannol  
 0,572 g. = 9,07 % Benzoresinol  
 1,877 g. = 29,3 % Zimmtsäure.

Das Fehlende ist auf Verluste zurückzuführen. Eine vollständige Trennung der beiden Harzcomponenten konnte leider nicht erreicht werden, weil man bei den Trennungsmethoden stets grosse Verluste an Substanz leidet. Das angegebene Verhältniss zwischen Resinotannol und Benzoresinol kann demnach nur als annäherend richtig gelten.

Aus vorliegenden Untersuchungen kann man folgendes resumieren:

- 1) Die in der Sumatra-Benzoe vorkommende Benzoessäure kommt frei vor; während der grössere Teil der Zimmtsäure als Ester des Benzoresinols und Resinotannols vorliegt.
- 2) Das Styrol kommt in sehr kleinen Mengen, jedoch frei in der Sumatra-Benzoe vor.
- 3) Die Resinotannol- und Benzoresinol-Zimmtsäureester bilden die Hauptmasse der Sumatra-Benzoe, wobei der Zimmtsäure-Resinotannolester den grösseren Theil des Estergemisches ausmacht.
- 4) Die Sumatra-Benzoe ist in Aether und in Alcohol vollkommen löslich, sie giebt an Petrol-Aether und an Petrol-Benzin nur wenig ab. In Benzol ist sie nur unvollkommen löslich.
- 5) Das Vanillin kommt frei in der Sumatra-Benzol vor, jedoch ist die Menge desselben geringer als 1%.

## II. Siam-Benzoe

Obschon die Siam-Benzoe seit längerer Zeit in Europa bekannt ist, sind die Untersuchungen derselben ziemlich lückenhaft geblieben. Die bisher erschienenen Abhandlungen über diesen Gegenstand sind oben im literarischen Teil angeführt worden.

Ueber die Abstammung der Droge herrscht Meinungsverschiedenheit. Während Wiesner, Berg und Görcke<sup>1)</sup> die Siam-Benzoe von Styrax-Benzoin-Dryander abstammen lassen, behaupten wieder andere: (Baillon, Cauvet, Flückiger und Vogl<sup>2)</sup>): diese Frage sei noch nicht entschieden.

Die wenigen bisher publicierten Untersuchungen über die Siam-Benzoe beschäftigen sich hauptsächlich mit den krystallinischen Bestandteilen; der eigentlichen Harzsubstanz wurde weniger Aufmerksamkeit zugewendet. Wie gesagt, war es nur Theegarten, der das Harz der Siam-Benzoe untersucht hatte und auch hier das  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  Harz als Bestandteile desselben

1) Citiert nach Tichomirof. «Руководство Фармакогноз.» Bd. II, pag. 218.

2) Flückiger. Тихомировъ.

feststellte. Die Frage über das Vorkommen der Benzoesäure, namentlich ob dieselbe frei oder gebunden in der Siam-Benzoe vorkommt, blieb bis jetzt fast unberücksichtigt. Zimmtsäure kommt in der Siam-Benzoe nicht vor, obwohl in einigen Lehrbüchern irrthümlicher Weise das Vorkommen derselben in der Siam-Benzoe angegeben wird. Diese Angabe wird auf die Abhandlung von Kolbe und Lautemann<sup>1)</sup> gestützt: im Originale ist aber nur eine «schöne Mandelbenzoe von Sumatra» besprochen. Ueber die Lösungs-Verhältnisse der Siam-Benzoe finden wir auch Widersprüche in den Angaben der einzelnen Autoren: so z. B. giebt Hirschsohn<sup>2)</sup> für die Siam-Benzoe 26—27 % Petrol-Aether-Rückstände an, während die meisten die Löslichkeit in dieser Flüssigkeit überhaupt bestreiten. In allen Lehrbüchern wie auch in der Hirschsohn'schen Abhandlung ist die unvollkommene Löslichkeit der Siam-Benzoe in Aether betont worden. Laut meinen Versuchen, kann ich eine fast vollständige Löslichkeit der Siam-Benzoe in Aether behaupten; in einem später erwähnten Versuche belief sich der unlösliche Teil auf 3,35 % und enthielt derselbe nur Verunreinigungen wie Holzreste, Sandpartikelchen und dergleichen.

Mit Sicherheit sind bis jetzt in der Siam-Benzoe

1) Liebig's Annalen. I. c.

2) Dissertation I. c.

folgende Bestandteile nachgewiesen: Benzoesäure, Vanillin und die 3 Unverdorbensche Harze:  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Harz. Gmelin<sup>1)</sup> will noch ein flüchtiges Oel nachgewiesen haben, leider ist nicht angegeben, von welcher Benzoe-Sorte die Rede ist, und kann somit diese Angabe nicht als maassgebend betrachtet werden.

Meine Versuche wurden hier, analog den bei Sumatra-Benzoe beschriebenen, ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass ausser Petrol-Aether, Petrol-Benzin und Benzol, noch Schwefelkohlenstoff angewendet wurde. Ich schreite nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche.

#### A. Petrol.-Aether-Auszug.

Die gepulverte und getrocknete Siam-Benzoe wurde wiederholt mit rectificiertem Petrol-Aether ausgezogen. Trotz vieler Extraktionen konnte keine vollständige Erschöpfung erzielt werden. Die vereinigten Auszüge, welche vollständig farblos erschienen, wurden vom grössten Teil des Petrol-Aethers befreit, und der Destillations-Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Derselbe zeigte eine deutlich krystallinische Beschaffenheit, war schwach gelblich gefärbt und am unteren Teile des Rückstandes lagerte sich eine klebrige, harzähnliche Substanz ab. Die Versuche den krystallinischen Teil, von der

1) Gmelin. Handb. d. Chem. 7. II, 1794.

beigemengten klebrigen Substanz, durch Umkrystallisieren aus Aether, Alcohol, Benzol zu reinigen, blieben erfolglos. Ich behandelte daher den ganzen Rückstand mit heissem Wasser, wobei der krystallinische Teil in Lösung ging, die harzige Beimengung dagegen als hellgelbe ölige Tropfen, zu Boden sank.

Die heisse wässrige Lösung wurde abgehoben und in die Kälte gestellt. Nach dem Erkalten krystallisierten weisse, nadelförmige, seidenglänzende Krystalle aus. Dieselben gaben bei der Behandlung mit oxydierenden Mitteln keinen Geruch nach Benzaldehyd. In Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton waren sie leicht löslich. Mit Eisenchlorid in neutraler Lösung versetzt, gaben sie eine Fällung. Der Schmelzpunkt, im Luftbade in einer Capillare bestimmt, lag bei 121—123°. — Alle diese Eigenschaften sprechen für die Benzoesäure. Zur vollen Identificierung wurden noch einige Elementaranalysen vorgenommen. Die Resultate derselben ergaben:

Substanz in gramm.	Co <sup>2</sup> in gramm.	H <sub>2</sub> O in gramm.	C in %	H in %
0,280	0,711	0,120	69,3	4,95
0,264	0,630	0,119	68,9	5,05
0,154	0,386	0,071	68,4	5,10
Mittel	—	—	68,86	5,01
Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> = 68,85 % 4,92 %.				

Somit bestätigt auch die Elementaranalyse die Identität der erhaltenen Krystalle mit der Benzoesäure.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde mit Natronlauge verseift, wobei nur ein kleiner Teil in Verbindung mit Natron trat, der weit grössere Teil des harzigen Rückstandes blieb unverseift. Letzterer wurde sodann in Aether aufgenommen, von demselben später durch Verdunsten befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Nach wochenlangem Stehen im Exsiccator blieb die Masse zähe und halbflüssig. In heissem Wasser schmolz sie zu öligen Tropfen zusammen und es liess sich daraus weder durch heisses Wasser, noch durch ätzende Alkalien Benzoesäure abspalten. Die Lösungsverhältnisse sind im Allgemeinen denen des Benzoeharzes ähnlich, mit Ausnahme derjenigen in Petrol-Aether, welcher diesen Körper leicht aufnimmt. Eine eingehendere Bearbeitung konnte nicht vorgenommen werden in Anbetracht der zu geringen Menge.

Der kleinere Teil, des in Wasser unlöslichen Rückstandes, welcher als Natrium-Verbindung vorlag, erwies sich bei näherer Untersuchung dem Harzbestandteil, von dem später die Rede sein wird, gleich. Auch diese Substanz erhielt ich in so kleiner Menge, dass auch hier nur eine qualitative Prüfung vorgenommen werden konnte.

Somit erhalten wir bei dem Petrol-Aether-Auszuge: Benzoesäure, mit sehr geringer Menge einer halb-

flüssigen Substanz und Harzbestandteile. Nach meinen Versuchen nimmt Petrol.-Aether ca. 2 % des Rohharzes auf. Der Benzoesäure-Gehalt des Petrol.-Aether-Rückstandes beträgt ca. 65 %.

#### B. Petrol.-Benzin Auszug.

Das nach dem Behandeln mit Petrol.-Aether zurückgebliebene Harz-Pulver, welches äusserlich keinerlei Veränderung erlitten hatte, wurde nun weiter mit rectificiertem Petrol.-Benzin wiederholt ausgezogen. Auch hier musste, trotz des geringen Lösungsvermögens des Petrol.-Benzin's, auf eine vollständige Erschöpfung verzichtet werden

Die vereinigten Petrol.-Benzin-Auszüge, die vollkommen farblos erschienen, wurden, wie üblich, vom grössten Teil dieses Lösungsmittels befreit, und der erhaltene Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Verdunstungs-Rückstand, zeigte mit dem Petrol.-Aether Rückstande eine grosse Aehnlichkeit, sowohl der Qualität, als auch der Quantität nach und wurde deshalb auch analog demselben bearbeitet. Zur genaueren Controlle wurde auch hier die Identität des krystallinischen Teiles mit der Benzoesäure durch Elementaranalysen festgestellt.

Die erhaltenen Resultate gestalten sich folgendermaassen:

0,231 grm. gaben 0,580 g. CO<sub>2</sub> und 0,103 g. H<sub>2</sub>O =  
 in % 68,5 C, 4,98 % H  
 0,214 grm. gaben 0,539 g. CO<sub>2</sub> und 0,094 g. H<sub>2</sub>O =  
 in % 68,7 C, 4,88 % H  
 gefunden 68,6 % C und 4,93 % H,  
 berechnet C = 68,85 % und H = 4,92 %.

Das der Benzoesäure beigemengte Harz wurde gleichfalls ähnlich dem bei dem Petrol.-Aether erhaltenen harzigen Rückstand, zunächst mit Natronlauge behandelt. Die Resultate gestalteten sich genau so, wie es früher beschrieben war, mit dem einzigen Unterschiede, dass hier die durch Natronlauge nicht verseifbare Substanz noch in geringerer Menge vorlag, als es bei dem vorherigen Auszug der Fall war.

Aus diesen Umständen ist also zu ersehen, dass die Siam Benzoe sich dem Petrol.-Benzin gegenüber analog dem Petrol.-Aether verhält; und dass die betreffenden Rückstände auch qualitativ gleich sind.

Die verseiften Anteile dieser Rückstände wurden aufgehoben, damit dieselben mit den später erhaltenen Harzsubstanzen verglichen werden konnten. Vorläufig ist schon aus diesen Versuchen zu schliessen, dass der Teil der Benzoesäure, welcher der Siam-Benzoe mittelst dieser Lösungsmittel entzogen wurde, in ihr frei vorkommt. Beim Auflösen des verseiften Teiles in viel Wasser und Zersetzen dieser wässe-

rigen Lösung mit Salzsäure fallen dunkelgefärbte Harzklumpen zu Boden. Schüttelt man dann diese saure Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten geringe Mengen von Benzoesäure.

### C. Benzol-Auszug.

Die Benzol-Extractionen wurden mit dem von den Petrol.-Benzin-Auszügen zurückgebliebenen Rohharze vorgenommen.

Beim Uebergiessen des Harzpulvers mit Benzol (Siedepunkt 80°) ging sofort der grösste Teil in Lösung, wobei ungefähr nur 10% ungelöst blieben. Die hellbraun gefärbte Benzol-Lösung wurde vom grösseren Teil des Benzol's befreit und der Destillations-Rückstand auf flachen Tellern, bei einer 40° C nicht übersteigenden Temperatur langsam getrocknet. Nach dem Trocknen erwies sich derselbe als eine hellgelbe homogene Harzmasse, welche sich leicht zu einem fast weissen Pulver verreiben liess. Irgend welche krystallinischen Anteile, konnten auch bei stärkerer Vergrösserung nicht constatirt werden. Da aber die Benzollösung stark sauer reagierte, so enhielt dieselbe vermuthlich noch beträchtliche Mengen freier Säuren. Um dieselben zu entfernen, und gleichzeitig einer etwaigen Zersetzung vorzubeugen, versuchte ich den harzigen Rückstand mit verdünntem

Alcohol zu behandeln. Es wurde zu diesem Zwecke 50% — 60% und 70% Alcohol angewendet. Die Ausführung der einzelnen Versuche geschah folgendermaassen:

Der harzige Rückstand wurde fein gepulvert, mit Glaspulver gemengt, mit der 5-fachen Menge des betreffenden Alcohol übergossen, in eine starkwandige Flasche gethan und mittelst der Schüttelmaschine jedesmal  $\frac{1}{2}$  Stunde lang geschüttelt.

Den verhältnissmässig besten Erfolg lieferte der Auszug mit 50% Alcohol, indem derselbe wenig von dem harzigen Rückstande aufgenommen hatte, was nach der schwachen Verfärbung des alcoholischen Auszuges zu erkennen war. Der erhaltene alcoholische Auszug wurde vom grössten Teil des Alcohol befreit und der Destillations-Rückstand in die Kälte gestellt. Nach kurzer Zeit krystallisierten aus dem milchigen, aromatisch riechendem Destillations-Rückstande lange, nadelförmige, seidenglänzende Krystalle, die sich als Benzoessäure erwiesen, am Boden der Schale lagerte sich eine geringe Menge der ursprünglichen Harzmasse ab. Eine kleine Probe, des von dem obigen Auszuge zurückgebliebenen Harzes in Aether gelöst, zeigte noch eine ziemlich starke Acidität. Es konnte somit mittelst dieses Verfahrens die gesammte freie Säure nicht entfernt werden; eine weitere Behandlung der Harzmasse mit 50% Alcohol hätte auch nicht zum Ziele ge-

führt, weil auch Harz mit aufgenommen wird. Der nächstfolgende Auszug mit 60% Alcohol differierte wenig von dem vorherigen, allein die Ausbeute war hier etwas reichlicher. Bei Anwendung des 70% Alcohol ging fast alles Harz mit in Lösung. Diese Alcohol-Lösung, welche gelb gefärbt war und stark sauer reagierte, wurde wie oben vom Alcohol befreit und der erhaltene Rückstand in die Kälte gesetzt. Man konnte an der Oberfläche des trüben, aromatischen Rückstandes nur wenige Benzoessäurekrystalle bemerken, der grössten Menge nach bestand derselbe aus dem gelben Harz, welches dem Anschein nach sich von dem Benzol-Rückstande nicht unterschied.

Die an der Oberfläche des obigen Alcohol-Rückstandes gelagerte Benzoessäure wurde abgehoben und die milchige Flüssigkeit sammt dem harzigen Rückstande auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich aus dem flüssigen Teile des Rückstandes geringe Mengen des obigen Harzes abschieden. Der jetzt klar gewordene flüssige Anteil wurde vom Harze abgehoben und letzteres, nach dem Abpressen von anhaftendem Wasser, auf Glasplatten verteilt und bei einer  $40^{\circ}$  nicht übersteigenden Temp. getrocknet.

Das vollkommen trockene Harz, zeigte eine hellgelbbraune Farbe, beim Pulverisieren erscheint es fast weiss und besitzt einen schwach aromatischen Geruch. Die alcoholische wie auch die ätherische

Lösung reagiert sauer und wird auf Zusatz von Wasser getrübt. Behufs Darstellung eines neutralen Harzes, konnte also die Behandlung desselben mit Alcohol verschiedener Concentration nicht angewendet werden.

Dieses veranlasste mich eine andere Methode anzuwenden und zwar eine solche, wo eine Zersetzung möglichst ausgeschlossen war. Ich löste zu diesem Zwecke den obigen harzigen Rückstand in Aether und fügte dieser ätherischen Lösung die 2—3-fache Menge Petrol.-Aether hinzu. Wie schon erwähnt wurde, ist Benzoesäure in Petrol.-Aether löslich, während das Harz ungelöst bleibt und hiermit aus der ätherischen Lösung fast vollständig ausgefällt werden kann. Das so gefällte Harz wurde nochmals in Aether gelöst und in obiger Weise mit Petrol.-Aether behandelt. Behufs vollständiger Entsäuerung, wurde das ausgefallte Harz wieder in Aether gelöst, mit einer schwachen (1 %) Soda-lösung geschüttelt und sodann die von der Soda-lösung abgehobene Aether-Flüssigkeit mit kaltem Wasser geschüttelt, um die Sodareste zu beseitigen. Die von der wässerigen Schicht abgehobene ätherische Lösung, erwies sich vollkommen neutral und somit auch zur Untersuchung der Benzoesäure geeignet.

Von dieser ätherischen Lösung, wurde der Aether zum grössten Teil abdestilliert und der Rest des Aethers freiwillig verdunstet.

Der erhaltene Rückstand zeigte eine etwas hellere Farbe, als das ursprüngliche Harz und ausserdem erwies er sich fast geruch- und geschmacklos. Um die letzten anhaftenden Aetheranteile zu entfernen, wurde dieser Rückstand, in flacher Schicht ausgebreitet, getrocknet und das trockene Harz in verdünnter Natronlauge gelöst. Die tiefbraun gefärbte Lauge wurde am Rückflusskühler einige Stunden gekocht und dann zu dieser Lösung concentrirte Natronlauge (1,15 spec. Gew.) so lange hinzugefügt, bis eine Abscheidung von hellbraun gefärbten Klümpchen noch wahrzunehmen war. Der so erhaltene Niederschlag, wurde von der braunen Lauge abfiltrirt, mit kaltem Wasser von den anhaftenden Anteilen der letzteren auf dem Filtrum abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und dann über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Der so erhaltene Körper, welcher, wie sich später erwies hatte, Benzoesinol-Natrium darstellte, wurde nun der weiteren Prüfung unterworfen.

Behufs dessen versuchte ich das Benzoesinol-Natrium in heissem Wasser zu lösen, um es durch Hinzufügen von concentrirter Natronlauge aus dieser Lösung zu fällen. Es scheint aber doch beim Trocknen eine teilweise Zersetzung zu erleiden, indem beim Behandeln des Benzoesinol-Natriums mit heissem Wasser ein gewisser Teil ungelöst blieb und erst auf Zusatz von wenig Natronlauge die ganze

Menge des Benzoesinols-Natrium sich in heissem Wasser auflöste. Da die Lösung noch gelb gefärbt war, wurde das Benzoesinols-Natrium einer weiteren Reinigung unterzogen, mittelst Ausfällen mit concentrirter Natronlauge, bis die wässrige Lösung desselben nahezu farblos erschien. Aus dieser farblosen Lösung des Benzoesinols-Natriums wurde das reine Benzoesinol durch Zersetzung mittelst verdünnter Salzsäure erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verminderte es sich bedeutend an Volumen, und stellte ein rein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver dar, welches alle, für Benzoesinol charakteristischen Reactionen lieferte.

Die ausgeführten Elementaranalysen bestätigten die Identität dieses Benzoesinols, mit dem aus Sumatra-Benzoe erhaltenen. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Substanz in gramm.	CO <sup>2</sup> in gramm.	H <sub>2</sub> O in gramm.	C in %	H in %
0,216	0,608	0,204	76,76	10,52
0,192	0,538	0,181	76,42	10,46
0,244	0,685	0,234	76,64	10,69
0,222	0,624	0,207	76,56	10,38
Mittel —	—	—	76,59	10,51
Gefunden 76,59 % C berechnet 76,48 % C für die Formel				
10,51 % H		10,50 % H		C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>

Es schmilzt bei 276° C. (corr.).

Die von der Benzoesinols-Gewinnung zurückgebliebene braune Lauge, wurde mit concentrirter

Natronlauge versetzt, um etwaige Benzoesinolreste zu entfernen, von dem geringen Bodensatz abfiltrirt und die tief braungefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert. Der darauf entstandene Niederschlag, wurde auf einem Filtrum gesammelt, mit warmem Wasser (ca. 50° C.) so lange, bis keine Chlor-Reaction mehr wahrzunehmen war, nachgespült und sodann über Schwefelsäure getrocknet. Da das Filtrat noch gelb gefärbt erschien, wurde dasselbe mit Natronhydrat neutralisirt, zur Trockene auf dem Dampfbade eingedampft, in wenig concentrirter Natronlauge aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure nochmals gefällt. Ich erhielt dabei noch eine geringe Menge des obengenannten Niederschlages. Die vereinigten Niederschläge zeigten nach dem Trocknen eine hellbraune Farbe, vollständig neutrale Reaction, und stimmten im Verhalten gegen Reagentien mit dem früher besprochenen Resinotannol überein. Um es rein zu erhalten, wurde es in alcoholischer Kalilauge gelöst und mittelst concentrirter alcoholischer Kalilauge gefällt. Diese Kalium-Verbindung wurde dann in Alcohol gelöst und durch Zusatz von viel, mit Salzsäure angesäuertem, Wasser ausgefällt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis ein aschenfreies Product erhalten wurde. Das bei 90°, bis zu constantem Gewicht getrocknete Resinotannol ergab, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Resultate.

Substanz in grm.	CO <sub>2</sub> in grm.	H <sub>2</sub> O in grm.	C. in %	H in %
0,321	0,848	0,195	72,2	6,74
0,263	0,693	0,161	71,9	6,82
0,231	0,609	0,143	72,4	6,90
0,228	0,602	0,140	72,1	6,86
Mittel —	—	—	72,3	6,8

Berechnet für C = 72,0 % H = 6,7 % C<sub>18</sub> H<sub>20</sub> O<sub>4</sub>

Erhitzt man das Resinotannol im Luftbade in einer Capillare, so färbt es sich bei 190—195° dunkler, um bei weiterem Erhitzen sich vollständig zu zersetzen; die vorgenommenen Schmelzpunktbestimmungen blieben deshalb erfolglos.

Somit wäre das Vorkommen des Benzoresinols und Resinotannols in der Siam-Benzoe nachgewiesen.

Es schien mir aber von grosser Wichtigkeit entscheiden zu können, ob dieselben frei oder analog der Sumatra-Benzoe, als Ester, oder vielleicht auch Aether in der Siam-Benzoe vorliegen. Zu diesem Zweck stellte ich eine grössere Menge des entsäuerten Harzes aus dem Benzol-Rückstande dar, in oben beschriebener Weise. Das Auflösen in Aether und Fällen des Harzes mit Petrol.-Aether wurde hier so oft wiederholt, bis die Aether-Lösung fast neutral reagierte, und dann mit einer 1/2 % Sodalösung kurze Zeit behandelt, um womöglich eine Verseifung zu vermeiden. Das so erhaltene Harz reagierte vollkommen neutral, zeigte eine helle, colophoniumähnliche Färbung, und erwies sich geruch- und geschmacklos;

am Licht nimmt es allmählich eine dunklere Färbung an. In Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Petrol.-Aether, worauf auch die Darstellung desselben beruht. In Natronlauge ist es mit gelb-brauner Farbe löslich. Nach dem Trocknen ist es vollständig amorph, und lassen sich auch bei stärkerer Vergrösserung keinerlei krystallinische Anteile in demselben nachweisen. Die Schmelzpunkt-Bestimmung im Luftbade in der Capillare unter Quecksilber ausgeführt ergab 82° C. (corrig.). In Wasser ist es unlöslich, schmilzt aber in heissem Wasser zu einem gelben Oel zusammen, um beim Erkalten sich in eine fadenziehende, zähe Masse zu verwandeln, und schliesslich zu einer spröden, leicht pulverisierbaren Harzmasse zu erstarren.

Das erhaltene, entsäuerte Harz, wurde in 5 % Natronlauge gelöst, am Rückflusskühler einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die erkaltete Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert. Das Harz wurde dadurch in Klumpen abgeschieden, die saure Flüssigkeit sammt dem harzigen Niederschlage erwärmt, von demselben abgegossen, und wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden sodann, bis zur vollständigen Erschöpfung mit Aether ausgezogen, der Aether zum grössten Teil abdestilliert, der Rest des Aethers

verdunstet und der erhaltene krystallinische Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltenen Krystalle waren schwach gelb gefärbt; durch Auflösen in heissem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle, liessen sie sich ganz weiss darstellen. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von  $122^{\circ}$  C.

Die Elementaranalyse ergab:

## I.

0,204 grm. gaben 0,514  $\text{CO}_2$  g. und 0,092 g.  $\text{H}_2\text{O}$

## II.

0,181 grm. gaben 0,458  $\text{CO}_2$  g. und 0,081 g.  $\text{H}_2\text{O}$

gefunden in % I. 68,68 % C und 5,01 % H

II. 68,74 % C und 4,98 % H

berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

68,85 % C      4,92 % H.

Somit erwiesen sich die erhaltenen Krystalle als Benzoesäure.

Der braune harzartige Körper, der sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure abgeschieden hatte, wurde behufs weiterer Untersuchung in verdünnter Natronlauge gelöst, erwärmt und die heisse Lösung mit concentrirter Natronlauge so lange versetzt, bis noch eine Ausscheidung von einem weisslichen Niederschlage zu constatieren war. Das Auflösen in verdünnter und Ausfällen mittelst con-

centrierter Natronlauge wurde so oft wiederholt, bis derselbe völlig weiss erschien.

In heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert — fiel, wie es sich später erwies, Benzoesinol zu Boden, welches, gewaschen und getrocknet, sämtliche Reaction desselben aushielt und der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zusammensetzung zeigte:

## I.

0,162 grm. Subst. gaben 0,455 g.  $\text{CO}_2$  und 0,149 g.  $\text{H}_2\text{O}$

## II.

0,194 grm. Subst. gaben 0,536 g.  $\text{CO}_2$  und 0,182 g.  $\text{H}_2\text{O}$

gefunden: I. 76,56 % C und 10,22 % H

« II. 76,42 % C und 10,45 % H

berechnet für 76,48 % C und 10,50 % H,

welches Procentverhältniss mit dem des Benzoesinols übereinstimmt.

Die vom Benzoesinol getrennte braune alkoholische Flüssigkeit, wurde zur weiteren Untersuchung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, woraufhin ein braun gefärbter, körniger, amorpher Niederschlag gefällt wurde. Auf dem Filtrum gesammelt, wurde dieser Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis das abfliessende Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigte. Das vom Filtrum abgehobene und bei gelinder Wärme getrocknete Pulver, wurde be-

hufs weiterer Reinigung in Alcohol gelöst, filtriert und die filtrierte Lösung mit viel salzsäurehaltigem Wasser versetzt, worauf dieser Körper, etwas heller als zuvor gefärbt, gefällt wurde. Ueber Schwefelsäure getrocknet und der Prüfung unterzogen, zeigte er in seinen Eigenschaften, eine vollständige Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen Resinotannol.

Die Elementaranalyse des bei 90° getrockneten Resinotannols ergab folgende Resultate:

## I.

0,205 grm. Subst. gaben 0,543 g. CO<sub>2</sub> und 0,127 g. H<sub>2</sub>O

## II.

0,324 grm. Subst. gaben 0,858g. CO<sub>2</sub> und 0,195 g. H<sub>2</sub>O

gefunden I. C = 72,2 %; H = 6,9 %

« II. C = 72,3 %; H = 6,7 %

berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> — C = 72,0 %; H = 6,6 %.

Aus obigen Ergebnissen geht hervor, dass das hier angeführte neutrale Harz, aus einem Gemenge von Benzoessäure-Benzoresinolester und Benzoessäure-Resinotannolester besteht und zwar letzterer in vorwiegender Menge, jedoch ist das Verhältniss dieser beiden Ester in der Siam-Benzoe ein anderes, als in der Sumatra-Benzoe.

Es muss hierbei erwähnt werden, dass die genannten Ester dieses Mal nur aus dem Benzol-Rückstande erhalten wurden, welcher wie gesagt, ungefähr

1/10 des in Arbeit genommenen Harzes ausmachte. Ich unternahm deshalb die Untersuchung des in Benzol unlöslichen Teiles, und führte dieselbe folgendermassen aus:

Der in Benzol unlösliche Teil, welcher dunkelbraun gefärbt war, und nach dem Trocknen auf Glasplatten bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zu einem feinen Pulver verrieben wurde, löste sich vollkommen in Aether auf. Die äther. Lösung wurde vom grössten Teil des Aethers befreit, und die letzten Anteile des Aethers freiwillig verdunstet. Der erhaltene, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Rückstand, war viel dunkler gefärbt als der aus der Benzol-Lösung erhaltene. Derselbe wurde mit Ca-Milch mehrere Mal ausgekocht, die obenstehende Flüssigkeit von der harzigen Masse abgoboben, filtriert und mit Salzsäure bis zur schwach-sauren Reaction angesäuert, worauf ein weisser Niederschlag abgeschieden wurde; dieser letztere, aus heissem Wasser umkrystallisiert, zeigte alle Eigenschaften der Benzoessäure.

Der harzige, Ca-haltige Rückstand, wurde nochmals mit heissem Wasser ausgekocht, um die in Wasser löslichen Anteile zu beseitigen und dann auf dem Dampfbade bis zur Trockene eingedampft. Der fein pulverisierte Rückstand, wurde sodann mit 90° Alcohol, am Rückflusskühler so lange behandelt, bis letzterer nichts mehr aufgenommen hatte. Die

alcoholische Lösung wurde nun filtriert, etwas eingeeengt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf ein weisser flockiger Niederschlag zu Boden fiel. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von  $276^{\circ}$ , wie auch alle übrigen, für Benzoresinol charakteristischen Reactionen.

Der in Alcohol unlösliche Teil wurde in Wasser suspendirt, mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei der beigemengte Ca in Lösung ging. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgehoben, der braune Niederschlag noch einige Mal mit salzsäurehaltigem Wasser nachgewaschen, bis keine Ca-Reaction mehr wahrzunehmen war, und der so erhaltene Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet. Derselbe stellte ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches, allen Eigenschaften nach, sich als Resinotannol erwiesen hat.

Auch hier, wie es aus dem Versuche zu ersehen ist, lag ein Gemisch aus Benzoessäure-Benzoresinolester- und Benzoessäure-Resinotannolester vor. Ausserdem mache ich darauf aufmerksam, dass die Ca-Verbindung des Benzoresinols in Alcohol löslich, während die des Resinotannols in diesem Lösungsmittel unlöslich ist.

Das Verhältniss zwischen den hier erhaltenen Benzoresinol und Resinotannol ist ein ganz anderes, als dasselbe des aus Benzol erhaltenen Rückstandes.

Während im Benzol-Rückstande das Verhältniss ungefähr wie 1 : 5 ist, gestaltete sich dasselbe im eben besprochenen Rückstande etwa wie 1 : 20 (1 Benzoresinol auf 20 Resinotannol). Aus diesem Umstande lässt sich schliessen, dass das Benzoresinol in Benzol bedeutend leichter löslich ist, als das Resinotannol (überhaupt scheint letzteres in allen Lösungsmitteln schwerer löslich zu sein, als Benzoresinol) und dass uns hier nur ein Gemenge der beiden Ester vorliegt.

Zur weiteren Bestätigung dieser Anschauung wie auch zur Aufklärung über die Mengenverhältnisse dieser Ester in der Siam-Benzoe, wurde eine quantitative Bestimmung der einzelnen Componenten dieser Ester versucht. Das zu diesem Zwecke nötige entsäuerte Harz wurde direct aus dem Rohharze dargestellt, in ähnlicher Weise, wie es aus dem oben angeführten Benzol-Rückstande geschah. Das Rohharz wurde in Aether gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, das gelöste Harz durch Hinzufügen von Petrol-Aether gefällt, wieder in Aether gelöst und solange Petrol-Aether hinzugefügt, bis durch den Zusatz des letzteren keine Trübung mehr hervorgerufen wurde. Die ätherische Lösung dieses Harzes wurde, wie oben beschrieben, mit  $\frac{1}{2}\%$  Sodaauslösung behandelt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und die abgehobene ätherische Lösung vom Aether befreit. Das so erhaltene neutrale Ester-Gemenge,

glich vollkommen dem oben erwähnten colophoniumartigen Harze.

6,994 grm. wurden in 100 Ccm. Norm.-Natronlauge gelöst, die braungefärbte Lösung einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, und nach vollendeter Spaltung, in früher angeführter Weise behandelt. Eine genaue Trennung des Resinotannols und Benzoresinols, konnte auch in diesem Falle nicht vorgenommen werden, weil dabei grössere Verluste unvermeidlich gewesen wären. Die hier erhaltene Benzoesäure wurde bei Luftverdünnung über Schwefelsäure getrocknet, einerseits um die vorhandene Feuchtigkeit zu beseitigen, andererseits aber auch um einer möglichen Verflüchtigung vorzubeugen. Das Resinotanol und Benzoresinol wurden auf gewogenen Filtern gesammelt, sammt denselben bei gelinder Wärme längere Zeit bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann gewogen. Die Resultate dieser Gewichtsbestimmung gestalten sich folgendermassen:

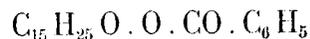
6,994 grm. des entsäuerten Harzes gaben:

1,979 = 28,3 % Benzoesäure

0,784 = 12,06 « Benzoresinol

3,931 = 57,20 « Resinotanol.

Die Zusammensetzung des Benzoesäure-Benzoresinolesters würde man durch die Formel



ausdrücken können; die des Benzoesäure-Resino-

tannolesters =  $C_{18}H_{19}O_3.O.CO.C_6H_5$ . Berechnen wir aus diesen Werthen die chemisch gebundene Benzoesäure, so würde der Gehalt derselben 29,9 % betreffen, gefunden sind 28,3 %. Berücksichtigt man aber, dass die Benzoesäure durch Ausziehen mit Aether gewonnen wurde und betrachtet man die Lösungsverhältnisse derselben zu Wasser und Aether etc., so erscheint diese Differenz ziemlich berechtigt und ist damit ein weiterer Beweis geliefert für die Präexistenz dieser Ester in der Siam-Benzoe. Die gefundene Menge des Benzoresinols ist wahrscheinlich noch geringer als die in Wirklichkeit vorhandene. Jedenfalls aber ist die Resinotannolmenge nicht sehr zu reduciren und kann mit Sicherheit behauptet werden, dass dasselbe, verbunden mit Benzoesäure, die Hauptmenge der Harzmasse in der Siam-Benzoe ausmacht.

#### Schwefelkohlenstoff-Auszug.

Schon im Jahre 1873 beobachtete Guichard<sup>1)</sup>, dass wenn man Siam-Benzoe mit Schwefelkohlenstoff übergiesst und wohl geschlossen einige Tage der Ruhe überlässt, aus demselben Benzoesäure in grossen monoklinodrischen Krystallen ausschießt.

Eine weitere Mitteilung brachte Hirschsohn<sup>2)</sup>, wie es schon früher erwähnt wurde (s. Lit.

1) Chem. Centralblatt. 3. Folge, 4. Jahrg. pag. 561.

2) Pharm. Zeitschrift für Russland, I. c.

Teil). Um die von Hirschsohn beschriebene Substanz näher studieren zu können, führte ich den Versuch nach der von ihm angegebenen Methode aus.

Zu diesem Zwecke wurden 500,0 gm. Siam-Benzoe mit der 10-fachen Menge rectificierten Schwefelkohlenstoff's (Siedepunkt  $46^{\circ}$ ) übergossen und 2 Tage stehen gelassen. Es bilden sich dabei 3 Schichten: eine an der Oberfläche sich lagernde Harzschicht, eine mittlere — Schwefelkohlenstoff-Lösung und eine am Boden fest anhaftende, klebrige, dunkle Harzschicht. Die Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde mittelst eines Hebers abgehoben, der Rückstand nochmals mit Schwefelkohlenstoff übergossen und dieses so oft wiederholt, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Die vereinigten Auszüge wurden sodann filtriert, der grössere Teil des Schwefelkohlenstoff's abdestillirt und der Destillationsrückstand am kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Ich möchte noch beiläufig bemerken, dass der Schwefelkohlenstoff nur bis zu etwa  $\frac{3}{4}$  seines ursprünglichen Volumens abdestillirt werden darf, widrigenfalls der ganze Rückstand zu einem Krystallkuchen eintrocknet und somit die Krystallisation bedeutend erschwert. Nach 24-stündigem Stehen, krystallisirten aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung gelb gefärbte, warzenförmig gelagerte Krystalle, die noch einen starken Schwefelkohlenstoffgeruch besaßen und mit einer klebrigen Harzsubstanz gemengt waren. Durch mehrmaliges

Umkrystallisieren aus Aether gelang es, dieselben vollkommen weiss zu erhalten. Aus den abgehobenen Mutterlaugen konnten weitere Krystallisationen erlangt werden.

Die auf obige Weise gereinigten warzenförmigen Krystalle zeigten einen angenehmen Vanillegeruch; in Aether, Alcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform erwiesen sich dieselben vollständig löslich. Petrol-Aether und Petrol-Benzin lösen nur teilweise. In Wasser sind die Krystalle unlöslich, sie schmelzen beim Erwärmen zu einem gelben Tropfen zusammen und es zeigt der wässrige Auszug eine deutlich saure Reaction. Beim Abkühlen des wässrigen Auszuges schieden sich aus demselben seidenglänzende Krystallnadeln aus, welche sich als Benzoesäure erwiesen haben. In Natronlauge sind die erhaltenen Krystalle zu einer gelben klaren Flüssigkeit löslich, aus welcher durch Salzsäure ein gelbes Harz und ein schneeweisser Niederschlag abgeschieden werden. Wird eine grössere Menge dieses Körpers auf dem Dampfbade mit Wasser ausgekocht, so bleibt ein hellgelb gefärbtes Harz zurück, während aus der wässrigen Lösung nach dem Erkalten weisse Krystallmassen abgeschieden werden, die einen starken Vanillengeruch besitzen. Im Luftbade mit Quecksilber in einer Capillare erhitzt schmilzt die Substanz bei  $45^{\circ}$  C. Bringt man einige Krystalle in ein trockenes Reagensglas und erwärmt gelinde, so

schmelzen dieselben zunächst zu einem gelben öli- gen Tropfen zusammen, bei weiterem Erhitzen fär- ben sich die Krystalle kirschrot um schliesslich zu Verkohlen. Die vollkommen weisse krystallinische Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen.

Substanz in grm.	CO <sup>2</sup> in Grm.	H <sub>2</sub> O in Grm.	C in %	H in %
0,225	0,595	0,113	72,26	5,1
0,312	0,823	0,138	71,92	4,9
0,235	0,620	0,105	72,41	5,01
Mittel	—	—	71,86	5,0

Diese Zahlen stimmen für keine bekannte che- mische Verbindung und ist daraus zu schliessen, dass man es hier mit einem Gemenge zu rechnen hat, was auch durch die nächstfolgenden Versuche bestätigt wurde. Zur genaueren Untersuchung dieses Körpers löste ich ihn zunächst in Natronlauge (5 %) und zersetzte sodann in der Kälte mit verdünnter Salzsäure. Wie schon oben erwähnt wurde, erfolgte eine Ausscheidung, die eine harzige Substanz und einen weissen Niederschlag erkennen liess. Beim Erwärmen der sauren Flüssigkeit sammt den Nieder- schlägen, ballte sich der harzige Teil zu einem Klum- pen zusammen, während der weissgefärbte Anteil in Lösung ging, und nach dem Erkalten in Form feiner Krystallnadeln aus derselben abgeschieden wurde. Nachdem die ausgeschiedenen Krystallnadeln

abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wor- den waren, zeigten sie einen deutlichen Vanille-Geruch.

Jedoch die Krystallform, wie auch die qualita- tiven Prüfungen, sprachen nicht für reines Vanillin; die Beimengung von Benzoesäure war nicht zu ver- kennen. Um dafür Beweise liefern zu können, löste ich die erhaltenen Krystallnadeln in Aether und be- handelte diese ätherische Lösung mit einer gesättig- ten Lösung von saurem schwefeligsaurem Natrium, zersetzte dann diese, von der ätherischen Schicht abgehobene Lauge in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure, und schüttelte sodann die saure Flüs- sigkeit nochmals mit Aether aus. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein krystallinischer Rück- stand, der in grossen Säulen krystallisierte, deutlich den Vanillin-Geruch besass und beim Zusammen- bringen mit Phloroglucin und Salzsäure wie auch mit Pyrogallol und Salzsäure die typischen Farben- Reactionen lieferte. Die Schmelzpunkt-Bestimmung, wie oben ausgeführt, ergab den Schmelzpunkt bei 79,5° (cor.). Zur Bestätigung wurden 2 Elementar- analysen ausgeführt. Dieselben ergaben:

I.	0,128 grm.	gaben	0,283 g.	CO <sub>2</sub> u.	0,062 g.	H <sub>2</sub> O
II.	0,135	»	»	0,313 »	CO <sub>2</sub> u.	0,064 » H <sub>2</sub> O
		gefunden	I.	62,9 %	C u.	5,4 % H
			»	II.	63,4 %	C u. 5,24 % H
				berechnet für	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	
				63,15 %	C	5,26 % H.

Vorliegende Zahlen stimmen mit denen des Vanillins überein.

Der mit Vanillin gemengte krystallinische Körper zeigte einen Schmelzpunkt bei  $122^{\circ}$  C. und besass auch die sonstigen charakteristischen Eigenschaften der Benzoesäure.

Somit erwies sich der krystallinische Anteil des Schwefelkohlenstoff-Rückstandes als ein Gemenge von Benzoesäure und Vanillin. Das hier ein Gemenge vorliegt, und keine lose chemische Verbindung, lässt sich noch daraus schliessen, dass wenn man den Schwefelkohlenstoff-Rückstand in Aether löst und diese Lösung langsam, bei ungefähr  $-5^{\circ}$  C. auskrystallisieren lässt, zunächst Benzoesäure in grossen rhombischen Tafeln<sup>1)</sup>, und darauf erst die übrigen krystallinischen Anteile des betreffenden Rückstandes auskrystallisieren. Man kann also schon auf mechanischem Wege die beigemengte Benzoesäure beseitigen. Die harzige Substanz, welche in dem Schwefelkohlenstoff-Rückstande enthalten ist, erwies sich identisch mit der später zu erwähnenden Gallerte. Diese letztere bleibt auf dem Filterhaften beim Filtrieren des ursprünglichen Schwefelkohlenstoff-Auszuges und bildet eine zähe, weissgelbe gallertartige Masse, welche an der Luft dunkler gefärbt wird und nach mehreren Tagen zu einem

1) Die Bestimmung der Krystallform, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Lewinson-Lessing.

hornartigen, spröden Harz eintrocknet. Nach längerem Aufbewahren verliert diese Gallerte den Schwefelkohlenstoffgeruch, und erscheint dann vollständig geruchlos. Ihre Lösungsverhältnisse entsprechen denen des Rohharzes. Die trockene Gallerte lässt sich zu einem fast weissen Pulver verreiben und hinterlässt beim Verbrennen eine poröse Kohle, welche bei weiterem Glühen vollständig verbrennt. Die ätherische Lösung reagierte schwach-sauer und wurde deshalb in oben beschriebener Weise mit 5% Sodalösung behandelt. Das erhaltene geruch- und geschmacklose hellgelb gefärbte Harz zeigte seinem Verhalten nach eine grosse Uebereinstimmung mit dem früher besprochenen entsäuerten Ester-Gemische; der einzige Unterschied lag in der Färbung und in dem Schmelzpunkte ( $65^{\circ}$ ). Behufs weiterer Untersuchung wurde dasselbe in verdünnter Natronlauge gelöst und concentrirte Natronlauge hinzugefügt, worauf sich ein reichlicher Niederschlag von Benzoresinolat bildete. Letzterer wurde analog den früheren Rückständen gereinigt und mittelst verdünnter Salzsäure aus demselben reines Benzoresinol abgeschieden.

Die hellbraun gefärbte Lauge, welche von dem Benzoresinol zurückblieb, wurde gleichfalls mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf ein brauner Niederschlag zu Boden fiel. Derselbe wurde in verdünnter alcoholischer Natronlauge gelöst, durch

Hinzufügen von conc. alcohol. Natronlauge gefällt und diese Natrium-Verbindung mit salzsäurehaltigem Wasser zersetzt. Der so erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete Körper stimmte in seinen Eigenschaften mit Resinotannol überein. Aus den saueren, wässrigen Flüssigkeiten, wurden durch Behandeln mit Aether noch erhebliche Mengen von Benzoesäure, erhalten.

Es ist somit anzunehmen, dass diese «Gallerte» aus einem Gemisch von Benzoesäure-Benzoresinol- und Benzoesäure-Resinotannolester zusammengesetzt ist; die Menge des Benzoresinolesters übertrifft hier bei weitem die des Resinotannolesters; es scheint gerade im umgekehrten Verhältniss zu sein, als es im Rohharz der Fall ist.

Wie schon oben erwähnt wurde, bleibt beim Behandeln der Siam-Benzoe mit Schwefelkohlenstoff ein Teil des Rohharzes ungelöst und lagert sich als dunkelbraune, klebrige Masse am Boden des Gefässes an. Dieselbe wurde nun abgehoben, auf Glasplatten ausgebreitet und bei einer  $40^{\circ}$  C. nicht übersteigenden Temperatur langsam getrocknet. Nach dem Trocknen erwies sich dieselbe als ein dunkelbraunes, leicht pulverisierbares Harz, welches in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich war. Die ätherische Lösung hinterlies beim Filtrieren einen geringen Rückstand, der bei näherer Prüfung als Verunreinigungen des

Harzes sich erwiesen hat. Nach der Entfernung des Aethers und nochmaligem Trocknen, veränderte sich das oben genannte Harz, in dem Aeuseren nicht im mindesten und wurde nun der weiteren Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde es zunächst in verdünnter Natronlauge gelöst, erwärmt, und dann concentrirte Natronlauge hinzugefügt. Der darauf entstandene Niederschlag, welcher sich, wie die Untersuchung zeigte, als Benzoresinolat erwiesen hat, wurde abfiltrirt und in üblicher Weise auf Benzoresinol verarbeitet. Die tiefbraungefärbte Lauge wurde, wie früher angegeben, mit Salzsäure angesäuert, und der darauf entstandene Niederschlag durch Behandeln mit alcoholischer Kalilauge gereinigt. Der erhaltene Körper erwies sich als Resinotannol. Die hier erhaltene Menge des Benzoresinols erwies sich sehr gering gegen diejenige des Resinotannols und bildete das Letztere mit Ausnahme von wenigen Procenten, fast die ganze Menge dieses Harzes. In den sauren Filtraten dieser Körper liess sich durch Ausschütteln mit Aether Benzoesäure nachweisen.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so können wir Folgendes constatieren: Die aus dem Schwefelkohlenstoff-Auszuge erhaltenen Krystalle bilden keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Benzoesäure, Vanillin und wenig Benzoresinol, wobei sich diese Körper schon

durch blosses Umkrystallisieren trennen lassen. Die Anhaltspunkte für eine chemische Verbindung, wie bestimmte Krystallformen, constante Reactionen, fallen fort, wenn man die fast gleiche Löslichkeit dieser Körper in Aether berücksichtigt. Was die harzigen Rückstände anbetrifft, so bestehen dieselben aus den schon besprochenen Estern und unterscheiden sich nur durch die Mengenverhältnisse derselben zu einander. Zuletzt muss noch erwähnt werden, dass der Schwefelkohlenstoff fast die ganze Menge der krystallisierbaren Stoffe der Siam-Benzoe aufnimmt.

Das Vorkommen des Vanillins in der Siam-Benzoe ist, wie gesagt, von Jannasch und Rump bereits nachgewiesen worden. Bei meinen Versuchen erhielt ich dasselbe im Schwefelkohlenstoff-Auszuge, zwar in geringer Menge, aber doch genügend, um es genau qualificieren zu können. Ich hielt es daher für überflüssig, weitere Darstellungen des Vanillin's aus dem Rohharze vorzunehmen, möchte aber noch hervorheben, dass das Vanillin, auch bei der Darstellung der beiden Harzester, aus den abgehobenen Petrol-Aether-Lösungen, die zur Fällung derselben aus ätherischen Lösungen hinzugefügt worden sind, durch Behandlung dieser Petrol-Aether-Lösungen mit Natrium-Bisulfitlaugen erhalten werden kann.

Zum Schluss sei es mir gestattet eine kurzes Resumé der Ergebnisse meiner Untersuchungen der Siam-Benzoe vorzulegen:

Die Siam-Benzoe wird nur äusserst spärlich von Petrol-Aether und Petrol-Benzin aufgenommen, dagegen löst Benzol reichliche Mengen derselben. Alcohol, Aether lösen vollkommen.

Die Benzoessäure kommt theils frei, zum grössten Teil aber an Benzoresinol und Resinotannol als Ester gebunden in der Siam-Benzoe vor.

Die Benzoessäure-Benzoresinolester und Benzoessäure-Resinotannolester bilden die Hauptmasse der Siam-Benzoe, wobei wieder Benzoessäure-Resinotannolester den vorwiegenden Anteil bildet.

Das Vanillin kommt frei in der Siam-Benzoe vor und zwar kann der Gehalt an demselben ungefähr auf 1,5% berechnet werden.

Benzoessäure-Benzylaether ist von mir nicht vorgefunden worden.

---

## Thesen.

1. Die Darstellung der Benzoesäure auf nassem Wege ist der durch Sublimation vorzuziehen.
  2. Die Benzoe ist durch eine regressive Metamorphose des Gerbstoffs entstanden.
  3. Der Birkenholztheer könnte bei geeigneter Bearbeitung die rohe Carbonsäure ersetzen.
  4. Der Schwefelwasserstoff kann in der qualitativen chemischen Analyse durch Natriumthiosulfat ersetzt werden.
  5. Die Rossel'sche-Lösung übertrifft die Fehling'sche nicht an Haltbarkeit.
  6. Die Zimmtsäure lässt sich von der Benzoesäure nicht quantitativ trennen.
-