Das Barylsalz wurde durch Erhitzen von Asparaginsäure mit kohlensaurem Baryt, Abfiltriren und Eindampfen zur Trockne dargestellt. Die Temperatur des Wasserbades war nicht hinreichend, es wurde deshalb bei 120° im Luftbad getrocknet.

0,364 Grm. Substanz gaben 0,208 Grm. schwefelsauren Baryt, was in 100 Theilen 37,6 Theilen Baryt entspricht. Die Formel $C_8 H_6 NO_7$, BaO verlangt 37,9 pC.

Das Ammoniaksalz mit überschüssigem salpetersaurem Silber gefällt, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet gab folgende Resultate :

1) 0,169 Grm. Substanz lieferte 0,104 Grm. Silber = 61,6 pC.

2) 0,200 Grm. Substanz lieferte 0,124 Grm. Silber = 62,0 pC.

was mit der von Liebig aufgestellten Formel des zweibasischen Silbersalzes $C_8 H_6 NO_6$, 2 AgO übereinstimmt. Dieselbe verlangt 61,7 pC. Silber.

Ueber das Styracin;

von Dr. *Julius Wolff*.

Das Styracin aus dem flüssigen Storax, welches in letzter Zeit wieder der Gegenstand interessanter Untersuchungen geworden ist, wurde bekanntlich von E. Simon *) isolirt und in Zimmtsäure und einen flüchtigen Körper zerlegt, dem er den Namen *Styracon* beilegte und der nachher von Marchand analysirt wurde. Toel **), welcher denselben Gegenstand

*) Diese Annalen XXXI, 265.

**) Ebendasselbst LXX, 1.

untersuchte, erhielt bei der Analyse Resultate, welche von denen Marchand's einigermassen abweichen. Er betrachtete das *Styracin* als eine den natürlichen Fetten analoge Verbindung und fand, daß der flüchtige, durch Einwirkung von Kalilauge auf *Styracin* entstehende Körper, den er *Styron* nannte, krystallisirbar sey. Strecker *) machte darauf aufmerksam, daß das *Styron*, für welches er eine andere Formel aufstellte, zu der Zimmtsäure in demselben Verhältnisse stehe, wie der Weinalkohol zu Essigsäure, daß es also der Alkohol der Zimmtsäure sey.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Strecker habe ich einige Versuche in dieser Richtung unternommen und ist es mir gelungen, die Ansicht, daß das *Styron* einen neuen Alkohol darstelle, zu bestätigen.

Zur Darstellung von *Styracin* wurde mit einigen Abänderungen das von Toel angewandte Verfahren befolgt. Der flüssige Storax liefert mit kohlensaurem Natron destillirt Styrol und als Rückstand *Styracin* mit zimmtsaurem Natron und Harz gemengt. Das ausgewaschene rohe *Styracin* wird, mit kaltem Alkohol übergossen, nach zwei bis drei Tagen, oft auch schon über Nacht, durch und durch krystallinisch und kann in Alkohol gelöst und mit essigsäurem Bleioxyd versetzt, leicht von dem Harze getrennt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und zuletzt aus reinem Aether, oder durch Auspressen zwischen Fließpapier erhält man es blendend weiß und vollkommen rein. Vermittelst Thierkohle ist *Styracin* schwer zu reinigen. So lange es noch nicht ganz rein ist, färbt es sich an der Luft braun. Beim Auflösen von *Styracin* in Alkohol und Aether, bilden sich, lange bevor die Krystallisation beginnt, zwei Schichten, die obere ist hell, durchsichtig, enthält hauptsächlich den Aether mit wenig, aber ganz reinem

*) Diese Annalen LXX, 10.

Styracin gelöst; die untere ist die alkoholische Lösung, gewöhnlich etwas gelb gefärbt, sie enthält fast alles Styracin, wird nach einiger Zeit milchig trübe und erstarrt bei Berührung mit einem spitzen Körper zu einem Haufwerk von Krystallwarzen.

Das auf obige Weise gewonnene Styracin wurde im lufttrockenen Zustande mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt.

0,178 Grm. Styracin gaben 0,539 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung berechnet sich nach der von Strecker aufgestellten Formel : $C_{36} H_{18} O_4$.

	berechnet	Toel				Strecker		Wolff
Kohlenstoff	81,90	82,56	82,57	82,61	82,15	81,47	81,37	82,57
Wasserstoff	6,04	6,12	6,49	6,36	6,16	6,09	6,06	6,37
Sauerstoff	12,06	11,32	10,94	11,03	11,69	12,44	12,67	11,06
	100,00.							

Zur Darstellung des Styrons wird das Styracin in einer geräumigen Retorte mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. der Destillation unterworfen. Bei Anwendung von verdünnter Kalilauge geht zuerst bloß Wasser über, bis die gehörige Concentration erreicht ist. Die bedeutende Abscheidung von zimmtsaurem Kali macht es, wenn man viel Styracin im Verhältniß zur Kalilauge genommen hat, nöthig, den Inhalt der Retorte von Zeit zu Zeit von dieser Substanz durch Auswaschen mit heissem Wasser zu befreien und das unlösliche Styracin wieder mit neuer Kalilauge der Destillation zu unterwerfen. Auch glaube ich bemerkt zu haben, daß eine concentrirte Kalilauge das Styron schon im Moment des Entstehens in Zimmtsäure umwandelt, indem bei verdünnter Kalilauge und fortwährendem Zusatz von Wasser die Ausbeute an Styron bei weitem größer, die Menge der Zimmtsäure geringer ausfällt, so daß man tagelang destilliren kann ohne die Retorte zu wechseln. Bei Anwendung von reinem Styracin bleibt die Kalilauge vollkommen farblos.

Um die Destillationen mit concentrirter Kalilauge und die dabei durch Zerspringen der Retorten so leicht eintretenden Verluste zu vermeiden, kann man das *Styracin* mit einer alkoholischen Kalilösung kochen, bis es sich darin gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt dann eine große Menge zimmtsäures Kali heraus; die Lösung vermischt man mit Wasser, wobei sich *Styron* und noch etwa vorhandenes *Styracin* ausscheiden, die man durch Destillation trennt.

Das milchig trübe Destillat klärt sich bei ruhigem Stehen und das *Styron* scheidet sich auf dem Boden des Gefäßes in kleinen, öartigen Tropfen, die zuweilen fast wie ein feines Mehl fein zertheilt erhalten wurden. Ich zog vor, sämmtliches Destillat mit Aether zu schütteln und den vom Wasser aufgelösten Aether durch Kochsalz abzuscheiden; durch Verdunstenlassen an einem warmen Ort trennt man es von Aether und durch Destillation über Chlorcalcium von Wasser; nach einiger Zeit gesteht dann die ganze Flüssigkeit zu einer harten, krystallinischen Masse, die schon in der warmen Hand schmilzt und deren Siedepunkt bei 250° C. gefunden wurde. Das *Styron* besteht also, wie das *Styracin*, in zwei Modificationen, die nicht durch einen Mehr- oder Mindergehalt von Wasser verschieden sind. Der Dampf des *Styrons* greift Cautchoucöhren rasch an und löst sie auf; das zuletzt Uebergehende war stets gelb gefärbt, weshalb man die Vorlage einigemal wechseln muß. Das *Styron* in seiner flüssigen Modification wird bei — 10° nicht fest.

Die Elementaranalysen mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali gaben folgende Resultate :

- 1) 0,3490 Grm. *Styron* gaben 1,0250 C̄ und 0,2545 H̄.
- 2) 0,1948 Grm. *Styron* gaben 0,5750 C̄ und 0,1355 H̄.

Die Zusammensetzung berechnet sich nach der von Strecker aufgestellten Formel : $C_{18} H_{10} O_2$:

	Aeq.	berechnet	Toel			Wolff	
Kohlenstoff	18	80,62	79,8	80,2	80,6	80,1	80,8
Wasserstoff	10	7,45	7,6	7,7	7,6	7,3	7,7
Sauerstoff	2	11,93	12,6	12,2	11,8	12,6	11,5
		<hr/>					
		100,00.					

Der entscheidendste Beweis, dafs das Styron der Alkohol der Zimmtsäure ist, liegt in der leichten Umwandlung des Styrons in Zimmtsäure.

Zur Ueberführung des Styrons in Zimmtsäure wurde zuerst Kalihydrat angewandt. Kocht man Styron mit Kalilauge, der man noch festes Aetzkali zugesetzt hat, so färbt sich dasselbe zuerst gelb, dann roth und später, wenn der Rückstand fast zu Kalihydrat geworden ist, dunkelbraun, es bleibt aber immer flüssig und mischt sich nicht mit der Lauge. Dabei geht viel Styron unzersetzt über und man bemerkt keine oder doch nur eine sehr geringe Gasentwicklung. Der Rückstand in der Retorte löst sich vollständig in Wasser auf und giebt mit Säuren versetzt einen weissen Niederschlag, der sich sowohl in Alkohol als in Aether leicht löst und daraus beim Verdunsten als zähflüssige ölartige Masse zurückbleibt, die in keiner Weise krystallisirt erhalten werden konnte; wahrscheinlich wirkt das Kalihydrat weiter zersetzend auf Zimmtsäure, so dafs es schwer ist, die Operation am richtigen Punkte zu unterbrechen.

Setzt man zu einer Mischung von Bleihyperoxyd und concentrirter Kalilauge Styron und erhitzt das Gemenge, so wird die Masse fest; bei weiterem Erhitzen schmilzt sie und das Bleihyperoxyd wird zu Oxyd oder sogar zu metallischem Blei reducirt und als Destillat erhält man eine Menge Bittermandelöl, welches an seinen physikalischen Eigenschaften leicht zu erkennen war. Der alkalische Rückstand enthält eine reichliche Menge von Zimmtsäure; man kocht ihn mit Wasser aus, trennt ihn durch Filtration vom Blei und versetzt ihn mit Essigsäure; man

erhält die Säure sogleich krystallisirt, wenn man die alkalische Lösung zum Kochen erhitzt, dann mit Essigsäure neutralisirt und nun das Ganze erkalten läßt. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,2195 Grm. Zimmtsäure gaben 0,5865 Kohlensäure und 0,1130 Wasser.

II. 0,2360 Grm. Zimmtsäure gaben 0,6324 Kohlensäure und 0,1235 Wasser.

In Procenten ausgedrückt nach der Formel $C_{18} H_8 O_4$ berechnet erhält man :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	18	108	72,97	72,88	73,08
Wasserstoff	8	8	5,41	5,69	5,81
Sauerstoff	4	32	21,62	21,43	21,11
		148	100,00.		

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das Silbersalz durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,1050 Grm. zimmtsäures Silberoxyd gaben 0,0440 Silber.

II. 0,1358 „ „ „ „ 0,0574 „

Dies macht auf hundert Theile berechnet :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_{18} H_8 O_4$	147	57,7	—	—
Ag	108	42,3	41,9	42,3
	255	100,0.		

Das Bittermandelöl ist als ein weiteres Zersetzungsproduct der Zimmtsäure anzusehen, wovon ein Theil durch die Einwirkung des Sauerstoffs schon wieder zerstört wird, während ein anderer noch entsteht.

Erhitzt man Styron in einer Retorte mit einer großen Menge Salpetersäure, worin es sich nicht löst und wovon es

nur sehr schwer angegriffen wird, so erhält man als Destillat ebenfalls eine reichliche Quantität Bittermandelöl. Es entwickelt sich viel salpetrige Säure und der Rückstand erstarrt beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser vollständig. Er wurde durch Auswaschen von der Salpetersäure getrennt, aus Alkohol umkrystallisirt und dann das Silbersalz dargestellt und analysirt.

I. 0,177 Grm. Silbersalz gaben 0,076 Silber, entsprechend 42,9 pC.

II. 0,176 Grm. Silbersalz gaben 0,075 Silber, entsprechend 42,6 pC.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des benzoësauren Silberoxyds, welches nach der Formel $C_{14} H_5 O_3 + AgO$ in hundert Theilen 42,8 pC. Silber enthält.

Man erhält also auf diese Weise nur die weitem Zersetzungsproducte der Zimmtsäure, welche Zersetzung der salpetrigen Säure zugeschrieben werden muß, da reine Salpetersäure die Zimmtsäure nur in Zimmsalpetersäure umwandelt. Es wurde defshalb bei einem andern Versuch die Bildung der salpetrigsauren Dämpfe durch Zusatz von Harnstoff, welcher damit bekanntlich in Stickstoff und Kohlensäure zerfällt, verhindert. Die Menge Bittermandelöl, welche bei diesem Versuch erhalten wurde, war bei weitem geringer und der Rückstand lieferte eine Säure, welche aus Alkohol umkrystallisirt hellgelbe warzenförmige Krystallgruppen bildete und durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Alkohol sich als Nitrozimmtsäure zu erkennen gab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab :

0,3435 Grm. der Säure gaben 0,7000 Kohlensäure und 0,1245 Wasser, welches auf 100 Theile berechnet der Formel $C_{18} H_7 NO_8$ entspricht :

		berechnet		gefunden
Kohlenstoff	18	108	55,9	55,6
Wasserstoff	7	7	3,6	4,0
Stickstoff	1	14	7,3	—
Sauerstoff	8	64	33,2	—
		193	100,0.	

Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder besser direct mit Chromsäure, von welcher man große Quantitäten bedarf, erhält man gleichfalls Zimmtsäure, die indessen durch Chromoxyd grün gefärbt ist. Die Mischung erwärmt sich sehr stark, das Kochen muß vermieden werden, weil sich die Zimmtsäure weiter zerlegt, was sich durch eine Entwicklung von Bittermandelöl zu erkennen giebt. Beim Erkalten scheidet sich die Zimmtsäure an der Oberfläche ab; einmal wurde sie in schönen Blättchen krystallisirt und ganz rein erhalten, gewöhnlich scheidet sie sich amorph und mit Chromoxyd verunreinigt aus, welches ihr sogar in die alkoholische Lösung folgt; man trennt es, indem man zu dieser Wasser setzt, wobei das Chromoxyd mit wenig Zimmtsäure herausfällt, dann abfiltrirt und nun den Rest der Zimmtsäure durch Wasser niederschlägt.

Es geht hieraus hervor, daß das Styron wirklich durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff in Zimmtsäure übergeht

und daß in dieser Beziehung das Styron zu den Alkoholen gerechnet werden kann. Ich muß bedauern, daß mir die Zeit zu kurz gemessen war, um noch einige Beziehungen zwischen den bis jetzt bekannten Alkoholen und dem Styron darzuthun. — Einem qualitativen Versuche nach geht das Styron eine gepaarte Verbindung mit Schwefelsäure ein. Mit rauchender Schwefelsäure übergossen wird es dunkel purpurfarben, gesteht zu einer klebrigen Masse und bildet mit kohlensaurem Baryt neutralisirt ein lösliches Barytsalz.