0,279 gaben 0,355 Kohlensäure und 0,047 Wasser.

0,300 gaben nach dem Glühen mit Kalk und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,414 Chlorsilber.

0,200 gaben 24 Cb.C. Stickstoff bei 0,765 Mm. und 14°.

In Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{24} = 900$	34,82	35,20
$H_8 = 50$	1,93	1,90
$O_4 = 400$	15,48	15,90
$Cl_4 = 885$	34,24	34,00
$N_4 = 350$	13,53	13,40
<hr/>	<hr/>	<hr/>
2585	100,00	100,00.

Die Bildung und Metamorphose dieses Körpers ist aus folgender Gleichung leicht einzusehen:

Zersetzung durch Kali:

LX.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Zimmtsäure und Benzoësäure.

Von

J. Stenhouse.

(*Philosoph. Magazine Journ. Vol. XXVII. No. 178.*)

In einer kleinen Abhandlung „über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Zimmtsäure,“ welche Bd. XXVI. S. 136 dieses Journals bekannt gemacht wurde, habe ich beiläufig bemerkt, dass Zimmtsäure, wenn man sie mit unterchlorigsaurem Kalk behandelt, in Benzoësäure und ein Oel verwandelt wird, welches nicht Bittermandelöl ist, da es einen anderen Geschmack und Geruch hat, welcher mehr aromatisch ist. Die höchst geringe Quantität dieses Oeles, die ich jener Zeit erhielt, verhinderte mich dasselbe näher zu untersuchen. Da mir ferner Zweifel aufstiegen, ob jene Säure, die ich bei der Zersetzung der Zimmtsäure erhielt,

auch wirklich Benzoësäure sei, so unternahm ich diese Untersuchung vor 6 Monaten von Neuem. Während ich damit beschäftigt war, fand ich in einer Abhandlung von Hofmann über das Chloranil von vorigem Dechr. die Worte: „Weder Phloridzin, Phloretin, Cumarin, noch Zimmtsäure können in Chloranil verwandelt werden. Die ersten drei geben bei Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure gelbe harzige Körper, die in Wasser unlöslich, in Weingeist hingegen auflöslich sind, während die letztere in ein farbloses Oel verwandelt wird, auf welches ich in der Folge zurückkommen werde.“

Beim Durchlesen dieser Zeilen kam ich auf die Vermuthung, dass dasselbe Oel, welches ich so eben erwähnt habe, von Hofmann durch eine andere Reaction erhalten sei. Ich wiederholte seinen Versuch und überzeugte mich, dass der ölige Körper, den man durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk und von chloresurem Kali und Salzsäure auf Zimmtsäure erhält, derselbe sei. Ich bemerke noch, dass die Zimmtsäure, mit welcher ich arbeitete, aus Storax folgendermaassen dargestellt war. Der Storax wurde ein paar Tage lang mit einer stark alkalischen Lauge gekocht. Diese wurde nach dem Erkalten mit vielem Wasser verdünnt, wodurch ein grosser Theil des Harzes, welches aufgelöst ist, gefällt wird, und darauf mit Salzsäure zersetzt. Die Zimmtsäure wird auf diese Weise sehr unrein und mit viel Harz gemischt gefällt.

Wenn man die Lauge noch heiss füllt, so schmilzt diese harzige Masse und hüllt dabei eine grosse Menge von Zimmtsäure ein, die nicht leicht davon befreit werden kann. Die Säure wurde nun durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Harz des Storaxes, welches bei der ersten Behandlung unzersetzt geblieben war, wurde von Neuem mit Alkali digerirt, bis dieses keine Zimmtsäure daraus weiter aufnahm. Man stellt die Zimmtsäure gewöhnlich durch Behandeln von Perubalsam mit weingeistiger Kalilösung dar. Perubalsam ist nur schwierig zu zersetzen und liefert bei weitem nicht so viel von der Säure, ist auch mehr als zweimal so theuer als der Storax, so dass die vorige Methode wohl die billigste ist, diese Säure darzustellen.

Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Zimmtsäure.

Wenn man eine Quantität Zimmtsäure in einer gesättigten Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk auflöst und diese Flüssigkeit

der Destillation unterwirft, so entsteht ein heftiges Aufbrausen durch Kohlensäure, und es sammelt sich in der Vorlage ein saures Wasser und ein Oel. Dieses Oel ist schwerer als Wasser und hat einen sehr gewürzhaften und eigenthümlichen Geruch, fast wie Bittermandeln und *Spiraea ulmaria*. Sein Geschmack ist scharf und dem von Kressensamen ähnlich. Dieses Oel wurde nun gewaschen und über Chlorcalcium und Aetzkalk getrocknet; es reagirte nach dieser Behandlung alkalisch und wurde dann vorsichtig destillirt. Das zuerst Uebergehende war farblos und neutral, das Folgende wurde mehr und mehr sauer, und der letzte Rest war sehr sauer und von gelber Farbe.

Bei mehrfacher Wiederholung wurden dieselben Resultate erhalten, es verhält sich dieses Oel hierin dem Chlorbenzin ähnlich, das man ebenfalls nicht ohne mehr oder weniger fortgeschrittene Zersetzung destilliren kann. Da das Oel über Chlorcalcium nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte, so wurde eine Quantität desselben mit Wasser destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen vollkommen farblos und neutral über und wurde dann im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen entzündet es sich leicht, verbrennt mit grünlicher Flamme und entwickelt dabei salzsaure Dämpfe. Bei Behandlung mit Kali zersetzt es sich und bildet Chlorkalium. Conc. Salpetersäure greift das Oel stark an und bildet eine leicht krystallisirbare, stickstoffhaltige Säure, welche leicht in Wasser und in Weingeist löslich ist. Sie bildet mit den Alkalien lösliche Salze, welche in Silber- und Kalksalzen keinen Niederschlag geben. Aus zahlreichen, mit Substanzen verschiedener Darstellung angestellten Analysen scheint hervorzugehen, dass dieses Oel ein Kohlenwasserstoff ist, welcher variable Aeq. Chlor enthält. Das Atomgewicht konnte bei den indifferenten Eigenschaften dieses Körpers nicht direct bestimmt werden, das Verhalten zu Salpetersäure giebt indessen einigen Aufschluss darüber. Ich bin mit der Untersuchung dieses Körpers noch beschäftigt und werde die Resultate binnen Kurzem mittheilen. Das chlorhaltige Oel bildet sich ferner, wenn man Zimmtsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure kocht, oder wenn man einen Strom von Chlor durch eine Lösung von Zimmtsäure leitet. Die Production dieses Oels ist ein vorzügliches Erkennungsmittel für Zimmtsäure.

Bei Behandlung von Salicin oder Phloridzin mit unterchlorig-

saurem Kalk erhält man kohlensauren Kalk und harzige Kalkverbindungen, aber weder Chloranil noch sonst einen öligen oder krystallinischen Körper.

Die Mischung von Zimmtsäure und unterchlorigsaurem Kalk wurde, als sie nicht mehr wesentlich Oel lieferte, mit Chlorkalk so lange gekocht, bis alles Oel verschwunden war. Es bildete sich in der Flüssigkeit allmählig ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk und einer harzigen, an Kalk gebundenen Materie, nach dessen Trennung sie ein Kalksalz einer krystallisirten Säure aufgelöst erhielt. Dieses Kalksalz ist nicht krystallisirbar, es trocknet beim Abdampfen zu einer durchsichtigen Haut ein. Das Salz wurde durch Salzsäure zersetzt und so lange digerirt, bis alles Chlor ausgetrieben war. Beim Erkalten der Flüssigkeit schlug sich die Säure in weissen Flocken nieder, welche mit Wasser gewaschen wurden. Diese Säure löst sich in heissem Wasser, in kaltem wenig; hat man weniger heisses Wasser angewandt, als zur Lösung nöthig war, so schmilzt die Säure zu einem Oel; sie unterscheidet sich dadurch von der Benzoëssäure und gleicht darin der Zimmtsäure. Sie ist auch schwerer löslich als Benzoëssäure, aber es bleibt dennoch ziemlich viel in der Mutterlauge gelöst. Die Säure löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Wasser fällt sie aus ihrer Lösung in Weingeist. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man sie in feinen Nadeln, welche sich sternförmig kreuzen, krystallisirt. Die reine Säure ist geruchlos, im unreineren Zustande riecht sie naphthalinähnlich, sie schmeckt scharf und bitter und reizt den Schlund wie Benzoëssäure. Wenn man sie vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt wie die Benzoëssäure in Krystallen, bei höherer Temperatur fängt sie Feuer und verbrennt mit grünlicher Flamme und starkem Rauch. Diese Säure enthält Chlor; sie fällt nur, wenn sie an Basen gebunden ist, Silberlösung, im freien Zustande nicht; essigsaures Blei fällt sie ebenfalls nicht, dagegen erhält man mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Der mit Silber erhaltene Niederschlag ist in kochendem Wasser löslich, aber weniger als benzoësaures Silber. Zur Analyse wurde Substanz verschiedener Darstellung angewandt, sie wurde bei 112° getrocknet. Die Analysen zeigten nun, dass die erhaltenen Producte je nach der Menge des angewandten unterchlorigsauren Kalkes und der Dauer der Einwirkung variirten. Die erste, durch eine geringe Quantität unterchlorigsauren Kalk

erhaltene Substanz war der Analyse zufolge reine Benzoëssäure; andere, durch stärkere Einwirkung erhaltene Substanzen waren Gemenge von Benzoëssäure und einer 1 oder 2 Aeq. Chlor enthaltenden Benzoëssäure. Von den zahlreichen Analysen folgen diejenigen, welche die Zusammensetzungen dieser chlorhaltigen Säuren ausdrücken.

0,393 Silbersalz gaben 0,449 Kohlensäure und 0,064 Wasser, und 0,5025 desselben Salzes 0,268 Chlorsilber.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	$= 1050,0$	31,87	31,16
H_4	$= 50,0$	1,51	1,80
Cl	$= 442,6$	13,43	23,90
O_3	$= 300,0$	9,13	
$Ag O$	$= 1451,6$	44,06	43,14
		3294,2	110,00
		100,00	110,00.

Die Säure, welche dieses Salz liefert, lässt sich mithin durch folgende Formel ausdrücken:

Die folgende Analyse giebt die Resultate einer zweiten Säure nach folgender Formel:

Es gaben:

I. 0,3293 Substanz 0,5423 Kohlensäure und 0,0667 Wasser.

II. 0,2892 Substanz 0,477 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C_{14}	$= 1050,0$	44,02	44,91	44,98
H_4	$= 50,0$	2,09	2,23	2,38
Cl_2	$= 885,2$	37,01	52,81	52,64
O_4	$= 400,0$	16,88		
		100,00	100,00	100,00.

Es geht nun aus diesem Verhalten hervor, dass die erste Einwirkung des Chlors darin besteht, die Zimmtsäure in jenes oben erwähnte chlorhaltige Oel und Benzoëssäure zu verwandeln, und wenn man den rechten Zeitpunkt treffen könnte, würde man auch

nur diese beiden Producte finden. Die Einwirkung des Chlors geht dann aber sogleich auf die gebildete Benzoëssäure über und ersetzt darin 1, 2 oder auch, wie weiter unten gezeigt werden soll, 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor. Die Trennung dieser Körper ist sehr misslich, sie gelang am besten durch Darstellung des Silbersalzes dieser Säuren.

Ganz auf dieselbe Weise wie unterchlorigsaurer Kalk wirken freies Chlor oder ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf die Zimmtsäure ein. Es erscheint stets jenes chlorhaltige Oel und Benzoëssäure und diese nimmt dann bei längerer Einwirkung Chlor gegen Wasserstoff auf. Dieses Verhalten ist ganz demjenigen, welches die Salpetersäure auf Zimmtsäure zeigt, analog; auch dabei entsteht Benzoëssäure neben Bittermandelöl und später wirkt sie auf die gebildete Benzoëssäure weiter ein und bildet Benzoësalpetersäure. Es liess sich ferner aus dem Verlauf dieser Reactionen schliessen, dass sich diese chlorhaltigen Benzoëssäuren besser durch directe Einwirkung des Chlors auf Benzoëssäure würden darstellen lassen. Diese Vermuthung bestätigte sich, es bildeten sich diese Körper, ohne dass dabei jener ölige chlorhaltige Körper erschien. Folgendes sind die Analysen:

A. Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Benzoëssäure erzeugte chlorhaltige Säuren.

I. 0,6092 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,990 Kohlensäure und 0,114 Wasser, und es gaben 0,4375 derselben Substanz nach der Zersetzung durch Glühen mit Kalk 0,6175 Chlorsilber.

Das Silbersalz dieser Säure gab von:

0,3425 Salz 0,3525 Kohlensäure und 0,034 Wasser, und von 0,3845 Salz 0,186 Chlorsilber.

II. Noch länger als die vorige mit unterchlorigsaurem Kalk behandelte Substanz gab von:

0,3572 Substanz 0,570 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

III. Wiederum länger als No. II auf vorige Weise behandelte Substanz gab von:

0,3572 Substanz 0,510 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

B. *Durch Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Benzoësäure dargestellte Substanz.*

IV. 0,2066 Substanz gaben 0,324 Kohlensäure und 0,036 Wasser.

C. *Durch 56 Stunden lang fortgesetztes Einleiten von Chlor in eine heisse Lösung von Benzoësäure erhaltene Substanz.*

V. 0,3334 Substanz gaben 0,6675 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

0,2068 Substanz gaben 0,4165 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

0,3522 Substanz gaben, mit Kalkhydrat geglüht, 0,3125 Chlorsilber.

0,8098 Silbersalz dieser Säure gaben 0,9395 Kohlensäure und 0,1095 Wasser.

0,414 dieses Silbersalzes gaben 0,223 Chlorsilber.

D. *Substanz, durch 70 Stunden lange Behandlung mit Chlor erhalten.*

VI. 0,4158 Substanz gaben 0,8053 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

0,336 Silbersalz gaben 0,1775 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzungen:

	I.	II.	III.	IV.	V.		VI.
Kohlenstoff	44,32	40,45	38,93	42,77	54,60	54,92	52,82
Wasserstoff	2,07	1,97	1,58	1,93	3,23	3,57	3,18
Chlor	34,82						
Sauerstoff	18,79	57,58	59,49	55,30	42,17	41,51	44,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Silbersalz.			
	I.	V.	VI.
C	= 28,06	31,64	
H	= 1,10	1,50	
AgO	= 39,13	43,57	42,73
Cl)	= 31,71	23,29	
O)			
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Bei Vergleichung dieser Zahlen mit den vorhin gegebenen sieht man, dass die Säure A der Zusammensetzung jener Verbindung mit 2 Aeq. Chlor entspricht. No. II stellt ein Gemenge der Säuren mit 2 und 3 Aeq. Chlor dar und No. III ist die Säure mit 3 Aeq. Chlor. Die Rechnung giebt:

$$\begin{array}{rcl}
 C_{14} & = & 37,29 \\
 H_3 & = & 1,33 \\
 Cl_3 & = & 47,16 \\
 O_4 & = & 14,22 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Die unter B erhaltenen Säuren sind Gemenge von Säuren mit 2 und 3 Aeq. Chlor.

Die unter C. V enthaltenen Resultate geben eine Säure mit einem Aeq. Chlor und das Silbersalz VI enthält ein Gemenge der Säuren mit 1 und mit 2 Aeq. Chlor.

Beim Kochen dieser Salze mit Weingeist und Salzsäure lieferte ein jedes derselben einen Aether vom Geruch und den übrigen Eigenschaften des Benzoëäthers.

Es finden sich noch manche Angaben in der Chemie, welche in Bezug auf das Verhalten von Chlor zu Benzoësäure nicht richtig sind, indem jenen Angaben zufolge das Chlor nicht auf letztere einwirken soll. Nur von Herzog ist bemerkt, dass Chlorgas unter dem Einfluss des Sonnenlichts von Benzoësäure aufgenommen wird und dass dadurch eine chlorhaltige Verbindung entsteht. Auf demselben Wege hat Herzog auch aus der Zimmtsäure einen chlorhaltigen Körper erhalten, über welchen er indessen nichts Näheres mitgetheilt hat.