XVI. Ueber die Säuren des Benzoëharzes;von *H. Kolbe* und *E. Lautemann*.

Im Juliheft des letzten Jahrgangs der *Annalen* (Bd. CXV, S. 113) veröffentlichten wir eine kurze Notiz über die Säuren des Benzoëharzes, worin wir mittheilten, daß verschiedene Sorten Benzoë, und besonders die sehr schöne Mandelbenzoë von Sumatra, eine Säure enthalten, welche sich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften von der Benzoësäure wesentlich unterscheidet. Wir vermutheten damals, diese Säure möchte mit der von Möller und Strecker aus der Vulpinsäure dargestellten Toluylsäure *) identisch sein, wofür besonders ihre leichte Schmelzbarkeit und annähernd auch die procentische Zusammensetzung spricht. Die Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzungen ist indessen nicht so groß, als es nach einer ersten Analyse schien; denn wenn auch der Kohlenstoffgehalt der analysirten Säure dem der Toluylsäure sehr nahe kommt, so ergaben zahlreiche Analysen den Wasserstoffgehalt doch immer constant um 0,6 bis 0,5 pC. zu gering, eine Differenz, welche viel zu beträchtlich ist, um sie auf Rechnung eines Beobachtungsfehlers zu schreiben, zumal bekanntlich die Verbrennungen in der Regel einen kleinen Ueberschuß an Wasserstoff finden lassen. — Dieß veranlaßte uns zunächst, unseren Versuchen eine andere Richtung zu geben, und wir überzeugten uns bald, daß die fragliche Verbindung nicht Toluylsäure, noch überhaupt eine einfache Säure, sondern ein Säuregemisch ist.

Ihre Darstellung aus dem Benzoëharz geschah nach der schon von Scheele angegebenen Methode. Vier Theile fein gepulvertes Harz wurden mit 1 Theil gelöschtem Kalk und

*) Diese *Annalen* CXIII, 64.

30 Theilen Wasser eine Viertelstunde gekocht und filtrirt. In dem durch Eindampfen eingeeengten Filtrat bewirkte überschüssige Salzsäure zuerst jedesmal eine milchige Trübung. Erst nach längerem Stehen erfüllte sich die Flüssigkeit mit kleinen Krystallen, die sich von der Krystallisation der Benzoësäure schon im Ansehen sehr unterschieden. Aus der siedend heissend concentrirten Lösung des Kalksalzes setzte sich die Verbindung nach dem Vermischen mit Salzsäure stets als schweres Oel ab. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war sie meist rein und vollkommen weifs. Auch bei recht langsamer Krystallisation erhält man immer nur unregelmässige und undeutliche Blättchen.

Sie schmilzt bei 94° C., unter Wasser sogar noch leichter. Ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ist nach oberflächlicher Schätzung ungefähr dieselbe, wie bei der Benzoësäure. Sie läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen leicht und unverändert sublimiren; ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. — Uebermangansäures Kali erzeugt in der sauren wässerigen Lösung sofort Bittermandelöl. — Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2218 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome 0,5725 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser, entsprechend 70,4 pC. Kohlenstoff und 5,3 pC. Wasserstoff.

0,270 Grm. gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser, entsprechend 70,3 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff.

Die Toluylsäure enthält 70,6 pC. Kohlenstoff und 5,9 pC. Wasserstoff.

Auch die Zusammensetzung des in undeutlichen Krystallen sich absetzenden Kalksalzes weicht von der des toluylsauren Kalks zu beträchtlich ab, um für letzteren gelten zu können.

0,2011 Grm. desselben gaben 0,639 Grm. Kohlensäure und 0,1036 Grm. Wasser, entsprechend 61,3 pC. Kohlenstoff und 4,1 pC. Wasserstoff.

0,2599 Grm. gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser, entsprechend 61,0 pC. Kohlenstoff und 4,2 pC. Wasserstoff.

Der toluylsaure Kalk enthält 61,9 pC. Kohlenstoff und 4,5 pC. Wasserstoff.

Bei unseren Versuchen, aus obigen Zahlen für die in Rede stehende Substanz eine Formel zu construiren, ergab sich, daß die gefundene Zusammensetzung am Besten und sehr gut auf die einer dreibasischen Säure von der Formel : $3 \text{HO} \cdot \text{C}_{46}\text{H}_{17}\text{O}_9$ paßt, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt :

	berechnet		gefunden	
C_{46}	276	70,4	70,4	70,3
H_{20}	20	5,1	5,3	5,4
O_{12}	96	24,5	—	—
	392	100,0		

ferner :

	berechnet		gefunden	
C_{46}	276	61,5	61,3	61,0
H_{17}	17	3,9	4,1	4,2
Ca_3	60	13,3	—	—
O_{12}	96	21,3	—	—
	449	100,0		

Ungeachtet dieser Uebereinstimmung hatte die Existenz einer solchen dreibasischen Säure für uns zu geringe Wahrscheinlichkeit, um uns mit diesem Resultat zu begnügen. Schon die Flüchtigkeit derselben deutet auf einfachere Verhältnisse hin. Die Wahrnehmung, daß die Säure mit übermangansaurem Kali so leicht Bittermandelöl erzeugt, erinnerte uns an das gleiche Verhalten der Zimmtsäure und führte uns weiter auf die Idee, daß die fragliche Säure Zimmtsäure enthalten möchte.

Zieht man die Formel der letzteren von der obigen Formel ab, so restirt ein Körper von der Zusammensetzung : $C_{28}H_{12}O_8$.

Es fällt sofort in die Augen, daß dieser Rest die Elemente von 2 Atomen Benzoësäure enthält, und es schien uns fortan kaum mehr zweifelhaft, daß wir eine aus 2 Atomen Benzoësäure und 1 Atom Zimmtsäure bestehende Säure, entweder eine Tripelsäure, oder ein bloßes Gemenge derselben in jenem Mischungsverhältnisse in Händen hatten. Um hierüber Gewißheit zu erhalten, suchten wir durch fractionirte Fällungen Salze von verschiedener Zusammensetzung zu gewinnen. Gleich der erste Versuch hat unsere Erwartungen in so weit noch übertreffen, als es uns gelang, durch solche fractionirte Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd fast ganz reines zimmtsäures und benzoësaures Silberoxyd zu erhalten.

Wir theilten die zur vollständigen Fällung der bekannten Menge des angewandten Ammoniaksalzes nöthige Lösung des salpetersauren Silberoxyds in nahezu drei gleiche Theile, und fällten zunächst etwa mit der Hälfte des ersten Drittels. Zu der von diesem ersten Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fügten wir dann anderthalb weitere Drittel der Silberlösung und endlich zu der von diesem zweiten Niederschlage getrennten Lösung das letzte Drittel hinzu. Diese drei Niederschläge wurden jeder für sich nach gehörigem Auswaschen bei 100° C. getrocknet und analysirt.

Erste Fällung : 0,378 Grm. gaben 0,579 CO_2 und 0,097 HO.
Hieraus berechnen sich 41,8 pC. C und 2,8 pC. H.
Das zimmts. Silberoxyd enthält 42,3 pC. C und 2,7 pC. H.

Zweite Fällung : 0,400 Grm. gaben 0,583 CO_2 und 0,091 HO.
Hieraus berechnen sich 39,7 pC. C und 2,5 pC. H.

Dritte Fällung : 0,338 Grm. gaben 0,455 CO₂ und 0,067 HO.

Hieraus berechnen sich 36,6 pC. C und 2,2 pC. H.

Das benzoës. Silberoxyd enthält 36,6 pC. C und 2,1 pC. H.

Die aus letzterem Salz wieder abgeschiedene Säure besaß alle Eigenschaften der Benzoësäure und gab mit übermangansaurem Kali kein Bittermandelöl mehr.

Um volle Gewissheit darüber zu haben, daß die aus dem Benzoëharz ausgezogene Säure wirklich aus Benzoësäure und Zimmtsäure bestehe, mischten wir reine Harnbenzoësäure und aus dem flüssigen Storax gewonnene farblose Zimmtsäure in dem Verhältniß von zwei Aequivalent der ersteren auf ein Aequivalent der letzteren, und lösten das Gemisch in siedendem Wasser. Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Substanz gleicht weder der Benzoësäure, noch der Zimmtsäure, aber jener aus dem Benzoëharz gewonnenen Säure ganz und gar, auch schmilzt sie wie diese unter Wasser, ehe dasselbe seine Siedetemperatur erreicht hat, und, im trockenen Zustande erhitzt, bei ungefähr 94° C.

Durch diesen Gegenversuch wird zugleich ein Bedenken beseitigt, welches wir anfänglich selbst dagegen hegten, daß ein Gemenge des bei 121° C. schmelzenden Benzoësäure und der erst bei 129° C. schmelzenden Zimmtsäure einen so auffallend niedrigen Schmelzpunkt von 94° C. haben solle. Während bei den Mischungen zweier fetten Säuren der Schmelzpunkt niemals 10° C. tiefer ist, als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden Bestandtheils, sehen wir hier bei der Mischung zweier aromatischer Säuren den Schmelzpunkt um 26° C. unter den der am Leichtesten von beiden schmelzenden Benzoësäure herabgehen.

Es blieb noch die Frage zu entscheiden, ob die in Rede stehende Substanz ihre beiden Bestandtheile in wenn auch nur loser chemischer Verbindung enthält, oder nur ein bloßes

Gemenge derselben ist. Für die erstere Annahme spricht besonders der Umstand, daß die Producte von verschiedenen Darstellungen, ja auch aus verschiedenem Harz, immer dieselbe Zusammensetzung zeigten. Darf hier wirklich von einer chemischen Verbindung die Rede sein, so ist sie jedenfalls eine außerordentlich lockere; denn nicht bloß durch fractionirte Fällung, sondern auch durch bloße Krystallisation unter besonders günstigen Verhältnissen gelingt es, die Bestandtheile zu trennen.

Wir haben nämlich nachträglich gefunden, daß wenn man die Verbindung in einer großen Menge heißen Wassers löst, und das, was sich beim Erkalten zuerst ausscheidet, rasch abfiltrirt, diese Krystallisation aus Zimmtsäure besteht.

0,337 Grm. derselben, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,902 Grm. Kohlensäure und 0,168 Grm. Wasser, entsprechend 72,7 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff. Die Zimmtsäure enthält 72,9 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff.

Obige Beobachtungen dürften auch in pharmacologischer Hinsicht von einigem Interesse sein, da eine Zimmtsäure enthaltende Benzoësäure, sei sie auf nassem Wege oder durch Sublimation aus dem Harz gewonnen, voraussichtlich andere Wirkungen hat, als die reine Benzoësäure. — Will man sich rasch vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht, so braucht man eine Probe davon bloß mit Kalkmilch zu kochen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure zu fällen und mit übermangansauerm Kali zu versetzen. Ist dann kein Bittermandelölgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure, und umgekehrt.