

Betaharz: 0,247 gaben 0,650 Kohlens. u. 0,151 Wasser.

Gammaharz: 0,245 — 0,666 — u. 0,180 —

Dieses giebt für 100 Th.:

	Alpha.	Beta.	Gamma.
Kohlenstoff . . .	74,13	— 72,77	— 75,17
Wasserstoff . . .	7,33	— 6,88	— 8,57
Sauerstoff . . .	18,54	— 20,35	— 16,26.

Dies sind dieselben Resultate, wie sie Hr. van der Vliet erhalten hat.

(Bullet. des scienc. phys. et nat. de Néerl. 1839 p. 208)

Ueber einige Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls;

von *N. Zinin*, aus Kasan.

In einer früheren Abhandlung *) hatte ich erwähnt, auf eine bequeme Methode, das Benzoin darzustellen, gekommen zu seyn; hier theile ich dieselbe mit, so wie auch eine leichte und vortheilhafte Methode, Benzil zu gewinnen, und die Beschreibung einiger neuen Körper der Benzilreihe.

Bei der Darstellung des Benzoin, auf die gewöhnliche Art**), (nämlich durch Auflösung des Bittermandelöls in Kalk- oder Barytwasser (schwache Kalilauge leistet dasselbe), Erwärmen der Auflösung in siedendem Wasser etc.) habe ich beobachtet, daß der reine Benzoylwasserstoff in wässriger Auflösung, mit etwas Cyankalium sich leichter und in ganz reines, weißes Benzoin verwandle. — Ich versuchte dann auch, blausäurehaltiges Bittermandelöl mit frischer, heiß oder kalt bereiteter, aber gesättigter, weingeistiger Kalilösung ***) zu behandeln, und sah die ganze Flüssigkeit nach einigen Minuten zur festen,

*) Annal. Ch. XXXI. S. 329.

**) Vergl. Handb. d. Pharmac. v. Geiger V. Aufl. S. 679.

***) Beinahe gleiche Volumina der Flüssigkeiten.

gelben, krystallinischen Masse erstarren, welche nichts anders als Benzoin mit etwas durch die Einwirkung des Kali's auf den Alkohol gebildeten harzigen Stoffe verunreinigt, war, was man durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhält. — Die Flüssigkeit, aus der sich Benzoin abgeschieden hat, ist stark alkalisch, und das Gewicht des gewonnenen Benzoin's beinahe gleich dem des angewendeten Bittermandelöls.

Reiner Benzoylwasserstoff mit schwacher weingeistiger Cyankaliumauflösung, verwandelt sich ebenso leicht in fast farbloses Benzoin. — Mit Cyanquecksilber, Cyanzink und Chloriden gelingt die's nicht.

Nicht jedes Bittermandelöl liefert gleich viel und gleich reines Benzoin. Die's Verhalten desselben hängt von seinem Blausäuregehalt und Frische ab. — Eine Probe wird die Tauglichkeit des Oels entscheiden: erstarrt die Masse bald und deutlich krystallinisch, indem sich die noch nicht gestandene Flüssigkeit nur leicht bräunlich färbt, so ist es gut; bleibt aber das Gemisch lange flüssig, wird dunkelbraun und erstarrt käseartig, zuerst nur an den Wänden des Gefäßes, so erhält man weniger Benzoin und die's durch einen andern Stoff verunreinigt, welcher sich durch Einwirkung der Blausäure bildet, wie der direkte Versuch beweist und wovon ich weiter unten sprechen werde. — In letzterm Falle hilft man sich so: entweder wird die ganze Quantität Bittermandelöl in Benzoylwasserstoff verwandelt und mit weingeistiger Auflösung von Cyankalium oder weingeistiger Kalilösung und einigen Tropfen Blausäure behandelt, oder es wird nur eine Portion gereinigt, mit der andern vermischt, und auf oben angeführte Weise zur Benzoinarstellung gebraucht.

Das Benzoin ist ganz rein und schneeweiss, wenn es in siedendem Wasser gelöst, die Auflösung filtrirt und der krystallinische Absatz aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Herr Laurent hat die Beobachtung gemacht, daß trocknes, geschmolzenes Benzoin durch trocknes Chlorgas unter Salzsäureentwicklung in Benzil verwandelt wird. — Durch Behandlung mit starker Salpetersäure gibt Benzoin denselben Körper. — Man übergießt trocknes Benzoin mit ungefähr dem doppelten Gewicht concentrirter farbloser Salpetersäure *) — und erwärmt gelinde: — unterstarker Entwicklung von salpetriger Säure schmilzt das Benzoin und steigt als klare, gelbe, ölarthige Flüssigkeit auf die Oberfläche, — sobald diese Flüssigkeit vollkommen durchsichtig geworden, hört die Entwicklung der salpetrigen Säure auf und die Operation ist beendigt; — das oben schwimmende Oel ist reines Benzil. Man kann es mit Salpetersäure kochen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. — In Aether ist das Benzil leicht auflöslich, — man kann daraus, durch freiwillige Verdunstung, zolllange, eiaige Linien im Durchmesser haltende, durchsichtige Krystalle erhalten; es sind sechsseitige Säulen, die durch Abstumpfung der spitzen Kanten einer rhombischen Säule entstehen.

Versetzt man Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff mit ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Volums fest wasserfreier Blausäure, schüttelt damit um und gießt das Gemenge zu einem gleichen Volum concentrirter Kalitinctur, die mit sechs Theilen Weingeist verdünnt ist, schüttelt um, erwärmt gelinde und überläßt die Flüssigkeit sich selbst, so bildet sich nach einiger Zeit darin ein käseartiger, weißer, flockiger Körper, — derselbe, welcher auch bei Bereitung des Benzoins entsteht, wenn das Bittermandelöl viel Blausäure enthält. — Man gießt die Flüssigkeit ab, kocht den Körper mit Wasser, in welchem er ganz unauflöslich ist, aus, was ihm Benzoin und andere

*) Befuchtet man das gelb gefärbte Benzoin mit Weingeist und setzt etwas verdünnte Salpetersäure zu, so wirkt sich die Wirkung der Säure nur auf den Weingeist und den fremden, das Benzoin färbenden Körper, so daß das Benzoin farblos zurückbleibt.

fremde Stoffe entzieht und reinigt ihn durch Auflösen in Weingeist. — Dieser Körper stellt eine leichte, zusammenhängende, flockige, abfärbende Masse dar, von weißer, oder ganz leicht ins Grüne spielender Farbe; er ist in Weingeist und auch in Aether ziemlich schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit schöner smaragdgrüner Farbe, die bald in roth übergeht (Wasser schlägt den Körper unverändert nieder), in Salpetersäure unter Zersetzung auflöslich, — in Salzsäure und in Kalilauge unlöslich *). Der Körper hat viele Aehnlichkeit im Ansehen und chemischen Verhalten mit dem von Herrn Laurent unter dem Namen Benzimid beschriebenen Stoffe; die Analyse zeigt aber eine andere Zusammensetzung:

0,351 der Substanz gaben 0,1613 Wasser und 0,9955 Kohlensäure, entsprechend 78,40% Kohlenstoff und 5,09 Wasserstoff; in einer andern Analyse wurden gefunden 78,28% C und 5,20% H.

0,529 Substanz gaben 32,4 Cub. centim. Stickstoff, entsprechend 7,766% Stickstoff.

Diese Zusammensetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

	berechnet.	gefunden.	
46 At. Kohlenstoff	78,22	— 78,40	— 78,28
36 — Wasserstoff	4,99	— 5,09	— 5,20
4 — Stickstoff	7,87	— 7,76	— „
4 — Sauerstoff	8,92	— 8,75	— „

Hiernach erklärt sich die Bildung desselben auf eine wahrscheinliche Weise, nämlich: 3 Aeq. Benzoylwasserstoff mit 2 Aeq. Blausäure minus 2 Aeq. Wasser geben die Zusammensetzung des beschriebenen Körpers.

Ich konnte keine Einwirkung der Blausäure auf Benzoin bemerken. — Löst man aber Benzil in siedendem Alkohol auf

*) In der Wärme schmilzt er, färbt sich braun, und verflüchtigt sich unter Zersetzung und Hinterlassen von Kohle.

und setzt ein dem Gewicht des Benzils ungefähr gleiches Gewicht fast wasserfreier Blausäure zu, und läßt die Auflösung ruhig stehen, so bilden sich große, schöne, blendend-weiße, glasglänzende rhombische Tafeln, entstanden durch die Combination eines Rhombenocäeders mit einem geraden Prisma. — In der Wärme schmelzen sie, zersetzen sich, und lassen Benzil zurück. In kochendem Wasser sind sie unveränderlich, wie auch in concentrirter, siedender Salzsäure; mit wässrigem Ammoniak, wie auch mit Salpetersäure erhitzt, lassen sie Benzil zurück. Vermischt man die weingeistige Auflösung dieser Krystalle mit einer weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt sich Cyansilber nieder, und aus der Auflösung krystallisirt Benzil. — Beim Erhitzen der weingeistigen Auflösung dieses Körpers mit Quecksilberoxyd, wird das Quecksilberoxyd reducirt, und man riecht deutlich Benzoeäther.

0,4606 der Substanz gaben 0,19 Wasser und 1,2152 Kohlenensäure, welches entspricht 4,576% Wasserstoff und 72,946% Kohlenstoff. Eine zweite Analyse gab 4,577% Wasserstoff und 72,983% Kohlenstoff.

0,5487 Substanz gaben 45 Cubikcentimeter Stickstoff, entsprechend 10,39% Stickstoff. Diefs entspricht:

	berechnet.	gefunden.	
16 At. Kohlenstoff . . .	72,03	72,948	72,983
12 — Wasserstoff . . .	4,46	4,576	4,577
2 — Stickstoff	10,55	10,39	„
2 — Sauerstoff	12,06	„	„

Folglich ist der Körper entstanden durch Verbindung von ein Aeq. Benzil mit einem Aeq. Blausäure; — man könnte ihn *Cyanwasserstoffbenzil* nennen.

Wird eine nicht zu concentrirte weingeistige Benzilauflösung noch heiß mit wässrigem Ammoniak zusammen gebracht,

so entsteht ein feinkörniger, weißer Niederschlag, welcher etwa 10 Stunden lang bei einer Wärme von 70° stehen gelassen, dann abgewaschen in Alkohol wieder aufgelöst, Krystalle giebt; diese stellen weiße, sehr glänzende irsirende, lange, dünne und platte Nadeln oder Blätter dar. Sie sind in Wasser fast ganz unlöslich; durch wässriges Ammoniak und Kalilauge werden sie nicht aufgelöst; in weingeistigem Ammoniak, Kali und Salzsäure sind sie aber auflöslich und krystallisiren unverändert daraus. Durch eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und essigsäurem Bleioxyd wird die Auflösung dieses Körpers nicht präcipitirt.

0,3592 Substanz gaben 0,166 Wasser und 1,1108 Kohlensäure, welches im Hundert entspricht: 5,12 Wasserstoff und 85,49 Kohlenstoff. Eine zweite Analyse gab 5,24 Wasserstoff und 85,61 Kohlenstoff.

0,608 Substanz gaben 21,3 Cubikcentimeter Stickstoff; entsprechend 4,41⁰/₀ Stickstoff; eine zweite Analyse gab 4,83⁰/₀.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird ausgedrückt durch die Formel:

	berechnet.	gefunden.	
42 At. Kohlenstoff	85,51	85,49	85,61
30 — Wasserstoff	4,95	5,12	5,24
2 — Stickstoff	4,69	4,83	4,41
2 — Sauerstoff	4,85	„	„

Zugleich mit diesem Körper bildet sich in der mit Ammoniak behandelten Benzilauflösung benzoësaures Aethyloxyd *), und wie es scheint, ein anderer in Alkohol leichter auflöslicher Stoff, der in kleinen Nadeln krystallisirt. Da die Scheidung desselben von den übrigen Substanzen bis jetzt nicht gelingen wollte, so habe ich ihn nicht weiter untersuchen

1 4 *) Die Entstehung des Körpers findet also ihre Erklärung in der gleichzeitigen Bildung des Benzoëäthers.

können. — Er bildet sich in grösserer Menge, wenn die weingeistige Auflösung des Benzils unter beständigem Sieden mit kleinen Quantitäten Ammoniak versetzt wird, bis die kochende Flüssigkeit sich milchicht trübt.

Die Verwandlung des Benzoin in Benzil durch Chlor und Salpetersäure schien auf eine Analogie mit Alloxantin und Alloxan hinzuweisen. — Darum versuchte ich das Verhalten des Benzils zum Schwefelwasserstoff. Dabei wurde neben reichlichem Absatz von Schwefel zwar kein Benzoin, aber ein gelbes dickflüssiges, nach Knoblauch riechendes Oel erhalten. — Derselbe Körper entsteht leichter und in grösserer Menge durch Destillation der weingeistigen Auflösung von Schwefelammonium mit Benzil.

Diese Versuche sind im Laboratorio des Herrn Professor Liebig angestellt worden und ich darf nicht schliessen, ohne ihm hiermit für seinen gütigen Rath und Anleitung meinen Dank abzustatten.

Chemische Untersuchungen über das Helenin; von C. Gerhardt.

Zu den in den Handbüchern der Chemie noch vereinzelt dastehenden zahlreichen Substanzen gehört auch die von Geoffroy d. j. und Lefebure in der Alantwurzel (*Inula Helenium* L.) entdeckte, welche deren wirksames Prinzip zu seyn scheint; diese Substanz verdiente schon aus medicinischer Rücksicht eine chemische Untersuchung. Alles was man davon wufste, war, dafs man sie direkt aus der Wurzel in Gestalt prismatischer, flüchtiger Krystalle erhalten könne, wenn man sie mit Wasser destillirt oder mit Alkohol erschöpft.