

# Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Bern.

## Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

### 2. Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung

von Fritz Lüdý.

(Eingegangen, den 2. XI. 1892.)

Sumatra-Benzoë ist schon seit dem XV. Jahrhundert in Europa bekannt und exportiert Singapore, wo fast sämtliche Produkte der reichen Sundainseln zusammenströmen, alljährlich bedeutende Quantitäten dieser geschätzten Droge.

Bereits im Jahre 1811 untersuchte Bucholz<sup>1)</sup> Benzoë auf nassem Weg (die früheren Untersuchungen beschränkten sich namentlich auf Beobachtungen bei der trockenen Destillation); nach ihm besteht sie aus:  $83\frac{1}{2}$  Teilen reinem Benzoëharz,  $12\frac{7}{15}$  Teilen Benzoësäure,  $1\frac{2}{3}$  Teilen dem Perubalsam ähnlichen Stoffen,  $\frac{8}{15}$  Teilen eigentüml. aromatischen in Wasser und Weingeist löslichen Stoffen, 2 Teilen Spähnen, Sand und Unreinigkeiten. John, der einige Jahre später nach derselben Methode wie Bucholz eine Untersuchung vornahm, kam zu ungefähr denselben Resultaten.

G. H. Stoltze<sup>2)</sup> unterwarf 1823 die Benzoë einer erneuten Untersuchung und zwar führte er dieselbe für die weissen und braunen Stücke getrennt aus; er fand:

|                                   | weisse | braune Benzoë-<br>stücke. |
|-----------------------------------|--------|---------------------------|
| Aetherisches Oel                  | Spuren | Spuren                    |
| gelbes in Aether lösliches Harz . | 798,2  | 88                        |
| braunes in Aether unlösl. Harz .  | 2,5    | 697,25                    |
| Reine Benzoësäure . . . . .       | 198    | 197                       |
| Extractivstoffe . . . . .         | —      | 1,5                       |
| Unreinigkeiten . . . . .          | —      | 14,5                      |
| Feuchtigkeit und Verluste . . .   | 1,25   | 1,75                      |

Unverdorben<sup>3)</sup> gelang es im Jahre 1829, das Harz der Benzoë in drei verschiedene Harze zu trennen. Durch Kochen mit Sodalösung löstesich ein Harz ( $\alpha$  Harz), das durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden wird (wobei auch die Benzoësäure mit auskrystallisiert); nach zweimaligem Aufkochen mit Sodalösung wird das rückständige Harz ge-

<sup>1)</sup> Trommsdorff's Journal d. Pharm. Bd. 20 St. 2 p. 73.

<sup>2)</sup> Berl. Jahrbuch für Pharmacie 251. Abth. p. 55, 75.

<sup>3)</sup> Poggendorf Annalen 17, 179.

trocknet, mit Aether extrahiert, welcher das  $\beta$  Harz aufnimmt und zurückbleibt das  $\gamma$  Harz. Um die Harze vollständig von der anhaftenden Benzoësäure zu trennen, behandelte er sie einzeln mit kochendem Wasser. Nach der von Unverdorben angegebenen Methode, trennte auch A. van der Vliet<sup>1)</sup> im Jahre 1840 das Benzoëharz; er gibt an, wie das  $\beta$  Harz vollständig rein zu erhalten sei durch Kochen mit Alkohol, Dekantieren der erkalteten Flüssigkeit, Eindampfen und Kochen des zurückbleibenden Harzes mit salzsäurehaltigem Wasser; dabei machte er folgende bemerkenswerthe Beobachtung: Je öfter das Kochen mit Soda wiederholt wird, in dem Maße wird auch das  $\gamma$  Harz reichlicher werden,  $\alpha$  wird sich vermindern,  $\beta$  wird zunehmen. Aus diesem Grunde variieren die relativen Mengenverhältnisse der drei Harze. Das so erhaltene  $\alpha$  Harz ist unlöslich in Ammoniak und Soda, löslich in Alkohol und Aetzkali,  $\beta$  Harz ist unlöslich in Aether, Ammoniak und Sodalösung, es ist bräunlich;  $\gamma$  Harz ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. (Berzelius<sup>2)</sup> nennt indessen das in Soda lösliche Harz  $\gamma$  Harz, das in Aether lösliche  $\alpha$  und das zurückbleibende  $\beta$  Harz; in die Litteratur gingen jedoch die von Unverdorben gewählten Namen über.)

Van der Vliet charakterisierte später die drei isolierten Harze, unterwarf sie der Elementaranalyse und stellte selbst Formeln dafür auf;  $\alpha$  Harz =  $C_{70}H_{84}O_{14}$ ,  $\beta$  Harz =  $C_{40}H_{44}O_9$ ,  $\gamma$  Harz =  $C_{30}H_{40}O_5$ . Nach Kopp<sup>3)</sup> existiert noch ein viertes Harz, das Deltaharz, welches sich aus der ätherischen Lösung des Alphaharzes allmählich absetzt; er fand in 2 Proben Benzoë; 14 Proz. Benzoësäure, 48–52 Proz. Alphaharz, 25–28 Proz. Betaharz, 3–3,5 Proz. Gammaharz, 0,5–0,8 Prozent Deltaharz.

H. Ludwig<sup>4)</sup> veröffentlichte im Jahre 1865 eine Arbeit über die „Formeln der Harze der Benzoë“; dieselben stimmen aber mit den von Vliet aufgestellten nicht überein.

Kolbe und Lautemann<sup>5)</sup> haben neben Benzoësäure in einigen Sorten, sowohl Siam- als Sumatrabenzoë, auch Zimtsäure nachgewiesen, Aschoff<sup>6)</sup> fand sogar in einer Probe Sumatrabenzoë nur Zimtsäure.

Auch die Kalischmelze der Benzoë wurde ausgeführt, und zwar erhielten Hlasiwetz und Barth daraus Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und flüchtige Fettsäuren.

Die Preisarbeit für Lehrlinge<sup>7)</sup> im Jahre 1871 „Beschreibung und Prüfung der im Handel vorkommenden Sorten Benzoëharz, nebst ge-

1) Annalen 34, 177.

2) Berzelius, Lehrbuch der Chemie Bd. VII, p. 50.

3) L'institut p. 517; Compt. rend. de l'acad. 19. 1269.

4) Arch. d. Pharm. 173, 21.

5) Annal. d. Chemie 119, 136.

6) Arch. d. Pharm. 157, 153.

7) Arch. d. Pharm. 150, 205.

nauer quantitativer Bestimmung der darin vorkommenden Benzoëssäure und Zimtsäure“, hat erneute Untersuchungen hervorgerufen, aus welchen hervorging, daß auch in einigen Siambenzoësarten Zimtsäure vorkommt, ebenso wurde in einer Penangsorte „ätherisches Storaxöl“ und Styracin gefunden, jedoch letzteres weder näher charakterisiert noch der Elementaranalyse unterworfen.

Theegarten<sup>1)</sup> untersuchte sowohl Siam- als Sumatrabenzoë, indem er sich die Aufgabe stellte, zu entscheiden, aus welchen Bestandteilen alle darin vorkommenden Harze bestehen; in 4 untersuchten Proben fand er:

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

Außerdem gelangte er durch Destillation der Sumatrasorte mit Wasser oder Sodalösung zu einem ätherischen Oel, daß sich als Styrol erwies. Siambenzoë lieferte bei der Destillation keine flüchtigen Bestandteile.

Ciamician<sup>2)</sup> erhielt durch Destillation von Benzoë mit Zinkstaub Toluol, Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin und Berthelot bei der trockenen Destillation neben Benzoëssäure auch bis 5 Proz. Styrol.

Im Jahre 1878 gelang es P. Jannasch und C. Rump<sup>3)</sup> in der Siambenzoë Vanillin nachzuweisen, indem sie Benzoë mit Kalkmilch kochten, um die Benzoëssäure wegzubringen, und dann die sauren Laugen mit Aether ausschüttelten.

Anläßlich einer Untersuchung der Beimengungen von aus Siambenzoë sublimierter Benzoëssäure findet Jacobsen<sup>4)</sup> neben einer ganzen Reihe von Verbindungen auch Benzoësäurebenzylester und kommt zu der Folgerung, daß dieser Ester zweifellos, da er in dieser sublimierten Benzoëssäure vorkomme, in der Benzoë schon fertig vorgebildet sein mußte.

Im Jahre 1887 brachte die „Pharmaceutische Centralhalle“<sup>5)</sup> die Mitteilung, daß Apotheker C. Denner aus Marburg an der Naturforscherversammlung in Wiesbaden einen Vortrag gehalten habe über Sumatrabenzoë, worin er nachgewiesen haben will: Freie Zimtsäure,

1) Just, botan. Jahresbericht 1877 p. 645 und Berl. Berichte 7, 727.

2) Berl. Berichte 11, 274

3) „ „ 11, 1634.

4) Arch. d. Pharm. 1884, 366.

5) Pharm. Centralhalle 1887, 527.

freie Benzoëssäure, Zimtsäurebenzylester, Styracin, Styrol, Vanillin und dieses begleitend, geringe Mengen Benzaldehyd, ferner drei den Storensinen des Storax ähnliche „Benzoresine“ genannte Körper. Leider waren aber diese Angaben ohne irgend welche Belege und ohne irgend welche Beschreibung der Untersuchung; meine Bemühungen dieselben aufzufinden, blieben erfolglos. Die von Denner gemachten Angaben finden sich weder in der Litteratur, noch sind sie in die Lehrbücher übergegangen; einzig E. Schmidt hat dieselben in seine „pharmaceutische Chemie“ aufgenommen.

In den neueren Lehr- und Nachschlagebüchern finden sich die verschiedensten Angaben in Betreff der Zusammensetzung der Benzoë.

Beilstein in seiner organischen Chemie führt an, daß die Siambenzoë nur Benzoëssäure, die Sumatrabenzoë aber Zimtsäure neben Benzoëssäure enthalte und ebenso noch ein flüchtiges Oel, das bei längerem Erhitzen fest werde.

Der Kommentar zur neuen deutschen Pharmacopoea III. Aufl. gibt als Bestandteile an ein Gemenge von 3 oder 4 Harzen neben Benzoëssäure, in einigen Sorten in loser Verbindung mit Zimtsäure, ebenso noch Vanillin; dieselben Angaben werden von Husemann und Hilger in ihren „Pflanzenstoffen“, wie auch von dem soeben erschienenen Kommentar zur 7. Ausgabe der österreichischen Pharmacopoea gemacht. Die Real-Encyclopädie der gesamten Pharmacie (Dr. Geißler und Moeller) führt als Bestandteile auf 70–80 Proz. amorphes Harz, 14–24 Proz. Benzoëssäure, welche zum Teil oder gänzlich durch Zimtsäure ersetzt sein kann, ferner Spuren eines ätherischen Oeles, Vanillin und Benzoëssäurebenzylester.

Fehling's „Neues Handwörterbuch der Chemie“ sagt, daß die Benzoë neben Benzoëssäure auch Zimtsäure enthalte, nebst einem Gemisch von drei Harzen und Andouard in seinen „Nouveaux éléments de Pharmacie“ (1892) führt als Bestandteile auf: 5 Proz. ätherisches Oel, 15 Proz. Benzoëssäure und außerdem drei Harze.

Flückiger endlich führt in seiner III. Auflage (1891) der Pharmacognosie als Bestandteile auf: amorphe Harze nebst Benzoëssäure und Vanillin, in einigen Sorten auch Zimtsäure; gleichzeitig bemerkt er, daß Siambenzoë zweifellos einen andern Ursprung haben müsse als Sumatrabenzoë.

Bis jetzt wurde angenommen, daß die beiden Sorten Siam- und Sumatrabenzoë von dem gleichen Baume gewonnen werden, indessen ist nur der Sumatrabenzoë liefernde Baum sicher bekannt, von dem andern ist noch so viel wie gar nichts bekannt.

Obschon die beiden Sorten Siam- und Sumatrabenzoë dem Aussehen nach ganz verschieden und auch, soviel bis jetzt bekannt, die Bestandteile nicht dieselben sind, wurden dieselben meistens dennoch unter dem Kollektivnamen „Benzoë“ ohne nähere Bezeichnung

untersucht und beschrieben. Es existieren eine ganze Anzahl von Handelssorten wie Penang, Padang, Palembang, Storax-Benzoë etc., welche jedoch nichts anderes wie Sumatrabenzoë sind, stammen sie ja doch alle von dieser Insel, welche ihr den Namen gegeben hat und den benachbarten (Java) her. Die Gesamtproduktion von Sumatrabenzoë gelangt nach dem Hauptstapelplatz Singapore, wo dieselbe sortiert und versandt wird.

Ein von der Sumatrabenzoë ganz verschiedenes Aussehen hat die Benzoë von Siam, welche erst seit dem Jahre 1853 nach Europa gelangt und deren Stammpflanze noch nicht sicher bekannt ist.

Prof. Tschirch<sup>1)</sup> machte auf Java, wo eine große Plantage von Benzoëbäumen (*Styrax Benzoin Dryand.*) angelegt ist, die höchst interessante Beobachtung, daß dieselben weder Sekretbehälter, noch irgend ein Sekret enthalten und daß sowohl Blätter, Blüten, Rinde als Holz des gesamten Baumes vollständig geruchlos sind; erst bei Verwundung desselben fließt nach einiger Zeit das wohlriechende Benzoëharz aus, das also als ein pathologisches Produkt der Verletzung anzusehen ist. Bis jetzt war wohl eine pathologische Vermehrung der Harzsekretion bei Verwundungen sekretreicher Bäume bekannt, aber es war bisher kein Fall bekannt, wo die Verwundung das Harzsekret erzeugt. Nach der Verwundung bilden sich alsdann auch an der Rinde lysigene Höhlen unregelmäßiger Gestalt.<sup>2)</sup>

Da die Rinde des noch nicht verwundeten Baumes vollständig geruch- und geschmacklos ist und ihr jegliche Sekretbehälter fehlen, so muß folgerichtig in derselben ein Körper enthalten sein, aus welchem bei der Verwundung des Baumes das austretende Benzoëharz entsteht; diese Frage zu studieren bildet den einen Teil meiner Aufgabe.

Herr Prof. Tschirch brachte aus Java ca. 600 g Rinde von jungen Stämmen sicher bestimmter *Styrax Benzoin Dryand.* mit, welche noch nicht angeritzt und in Folge dessen noch nicht geharzt hatten; in zuvorkommendster Weise überließ mir Herr Prof. Tschirch dieses wertvolle Material, welches wohl zum ersten Mal nach Europa gelangt sein dürfte, behufs näherer Untersuchung. Eine Untersuchung dieser Rinde setzte aber eine genaue Kenntnis der in der Sumatrabenzoë enthaltenen Körper voraus. Die Angaben über die Zusammensetzung der Sumatrabenzoë, die von der Litteratur sowohl, als von den Lehrbüchern angegeben werden, sind so verschieden und unzuverlässig, da Siam- und Sumatrabenzoë verwechselt und nicht namentlich unterschieden werden, daß eine genaue Untersuchung von Sumatrabenzoë unbedingt notwendig war; dieses bildet den anderen Teil meiner Aufgabe.

---

<sup>1)</sup> Sitz.-Bericht der Gesellschaft naturforsch. Freunde in Berlin 1889 No. 9.

<sup>2)</sup> Abbildung in Tschirch's Pflanzenanatomie 515.

Bis jetzt kann als sicher nachgewiesen betrachtet werden in Siambenzoë: Benzoësäure; Kolbe und Lautemann<sup>1)</sup> wollen in einigen Sorten auch Zimtsäure gefunden haben, ferner Vanillin<sup>2)</sup> und Harze; in Sumatrabenzoë: 14 — 18 Proz. Benzoësäure neben variirenden Mengen Zimtsäure, wenig Styrol<sup>3)</sup> und drei Harzen,  $\alpha$ ,  $\beta$ , u.  $\gamma$  Benzoresine genannt.

## I. Chemischer Teil.

### Benzoë von Sumatra.

Als Untersuchungsmaterial benutzte ich neben indischem Material eine von Gehe & Co. in Dresden bezogene Handels-Sumatrabenzoë; sie hatte normales Aussehen und zeigte in einer graurötlichen Grundmasse zahlreiche gröfsere und kleinere weißlichgelbe Mandeln. Den Schmelzpunkt der Mandeln fand ich bei 80° C. liegend; dieselben gaben mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt starken Bittermandelölgeruch, was auf einen Gehalt an Zimtsäure schliessen läfst.

Um festzustellen, ob die Benzoësäure in der Benzoë vielleicht an irgend eine unorganische Base gebunden sei, führte ich eine quantitative Aschenanalyse aus. Die Benzoë wurde zu diesem Zwecke zunächst in Alkohol gelöst, von den holzigen Beimengungen abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand gut getrocknet.

10 g genau gewogener, auf diese Art gereinigter Benzoë hinterliessen bei langsamem Glühen 0,001 g einer rot gefärbten Asche, die zum gröfsten Teil aus Eisen bestand (Berlinerblau-Reaktion), d. h. die Benzoë enthielt 0,01 Proz. Asche; somit ist jede Bindung der Benzoësäure an eine unorganische Base ausgeschlossen.

#### a. Untersuchung der Ester, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Da die Harze, die schon zu verschiedenen Malen aus der Benzoë dargestellt worden waren, sich als geruchlos erwiesen, da ferner die darin vorkommende Benzoësäure und Zimtsäure in reinem Zustande ebenfalls vollständig geruchlos sind, so müssen daher in der Benzoë Substanzen vorkommen, die derselben den höchst angenehmen und

<sup>1)</sup> Annal. d. Chemie 119, 136 und 115, 113.

<sup>2)</sup> Rump. Berl. Berichte 1878, 1634.

<sup>3)</sup> Theegarten. Berl. Berichte 7, 727.

charakteristischen Geruch verleihen. Um diese flűchtigen Substanzen zu isolieren, stellte ich den Versuch in der Weise an, daű ich Benzoű in Alkohol lűste, von den holzigen Verunreinigungen abfiltrierte, bei sehr gelinder Wűrme den Alkohol verjagte und die so gereinigte vollstűndig trockene Benzoű in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer zuerst auf dem Wasserbad und alsdann im űlbad langsam erwűrmete; ich erhielt hierbei verschiedene Fraktionen:

1. Fraktion bis  $105^{\circ}$  C. bestand meistens aus Alkohol, der sich beim Trocknen noch nicht vollstűndig verflűchtigt hatte;

2. Fraktion  $105\text{--}150^{\circ}$  C. war eine aromatisch riechende, gelbe Flűssigkeit; es waren nur einige wenige Tropfen;

3. Fraktion  $150\text{--}260^{\circ}$  war teils fest, teils flűssig, braungefűrbt und enthielt schon viele brenzlich riechende Kűrper.

Ich sah bald ein, daű ich auf diese Weise nicht zum gewűnschten Ziel gelangen konnte, indem die brenzlichen Stoffe bewiesen, daű schon bei verhűltnisműssig niederer Temperatur tiefgreifende Zersetzungen vor sich gehen. Um die in der Benzoű vorhandenen flűchtigen Kűrper zu isolieren, versuchte ich daher dieselben mit Wasserdűmpfen zu destillieren.

100 g grűblich gepulverte Benzoű brachte ich in einen mit Liebig'schem Kűhler versehenen Kolben, durch welchen ich Dampf durchleitete. Die gepulverte Benzoű schmolz bald zu einem Harzklumpen zusammen. Nach 4stűndigem Destillieren schűttelte ich das aromatisch riechende, milchig trűbe Destillat mit űther aus. Ob- schon das Destillat deutlich und unverkennbar nach Styrol roch, erhielt ich beim Verdunsten des űthers doch keine űltropfen, wohl aber einen krystallinischen Rűckstand, der in heűsem Wasser gelűst, beim Erkalten in schűnen, weűsen Nadeln auskrystallisierte und nach dem Trocknen bei  $95\text{--}109^{\circ}$  C. schmolz. Mit einer Lűsung von Kaliumpermanganat erwűrmt, gab eine Probe dieser Krystalle intensiven Benzaldehydgeruch, was auf Zimtsűure hindeutet. Die Krystalle sind ohne Zweifel ein Gemisch von Zimtsűure und Benzoűsűure. Um diese beiden Sűuren von einander zu trennen, lűste ich sie in Alkohol und leitete Salzsűuregas ein bis zur Sűttigung. Das Reaktionsprodukt wurde erwűrmt bis die Salzsűure verjagt war, mit Wasser gewaschen und űber Chlorcalcium getrocknet. Die so erhaltenen űuűerst angenehm riechenden űthylester wurden fraktioniert;

der eine ging bei 212<sup>0</sup> C. und der andere bei 271<sup>0</sup> C. űber, was auf Benzoűsűureaethylester und Zimtsűureaethylester hinweist. Die so von einander getrennten Ester wurden mit Kalilauge verseift, die daraus resultierenden Sűuren erwiesen sich als Zimtsűure vom Schmelzpunkt 133<sup>0</sup>C. und als Benzoűsűure vom Schmelzpunkt 121<sup>0</sup>C.

Die bei der Destillation der Benzoű mit Wasserdűmpfen űbergangenen Kűrper erwiesen sich demnach als Styrol (Spuren) und ein Gemisch von Zimtsűure und Benzoűsűure. Leider war die Ausbeute an Styrol viel zu gering, um es nűher zu identifizieren, jedoch ist sein Geruch so charakteristisch, daűs es nicht leicht verwechselt werden kann.

Wenn schon dieses Styrol unzweifelhaft im Destillat sich vorfand, so ist damit doch noch nicht bewiesen, daűs dasselbe in der Benzoű prűexistiere, denn durch Destillieren von Zimtsűure mit Wasserdűmpfen wird Styrol gebildet. Da diese Benzoű Zimtsűure enthűlt, so kann auf diese Weise das Vorkommen von Styrol in Benzoű nicht sicher bewiesen werden, und muűte ich daher ein anderes Verfahren anwenden.

Ich verfuhr nun nach der Methode, wie sie Kraut bei seiner Untersuchung des Perubalsams<sup>1)</sup> und spűter Busse bei der Untersuchung des Tolubalsams<sup>2)</sup> angewandt hatte, durch welche jede Zersetzung ausgeschlossen ist.

Da nach jener Methode die betreffende Droge in Aether gelűst werden muűs, so stellte ich vor allem Versuche űber die Lűslichkeit der Benzoű in Aether an. Nach den Angaben der Litteratur ist dieselbe nur teilweise lűslich in Aether; um zu ersehen, in wiefern dieses „teilweise lűslich“ aufzufassen sei, űbergieűs ich grűblich gepulverte Benzoű mit Aether und stellte es einen Tag bei Seite; zu meinem nicht geringen Erstaunen lűste dieselbe sich aber vollstűndig in Aether auf, selbstredend mit Ausnahme der holzigen Verunreinigungen, mit welchen die Droge, bedingt durch die Art der Gewinnung, immer durchsetzt ist. Die weiűsen Mandeln widerstanden dem Aether am lűngsten, lűsten sich jedoch nach 24 Stunden ebenfalls vollstűndig. Merkwűrdigerweise ist die unrichtige Behauptung, daűs Benzoű in Aether nur teilweise lűslich sein soll, in die meisten

---

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 2, 180.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 9, 830.



Lehrbűcher űbergegangen, auf welchen Irrtum ich daher speziell aufmerksam machen műchte.

250 g Benzoű, grűblich gepulvert, űbergoss ich mit der vierfachen Menge Aether, lieűs einen Tag stehen und schűttelte von Zeit zu Zeit um; die Lűsung wurde von den Rindenstűcken abfiltriert, letztere noch einmal mit Aether einen Tag stehen gelassen und filtriert. Die Holzrűckstűnde wurden nach dem Trocknen gewogen, aus verschiedenen Proben erhielt ich 14 bis 17 Proz. Rűckstűnde.

Die űtherische, gelb gefűrbte Lűsung, welche stark sauer reagierte, wurde mit circa 3 Liter 4 proz. Natronlauge anhaltend geschűttelt, wodurch das in dem Aether gelűste Harz in die Natronlauge űberging; es wurde eine nur 4 proc. Lauge angewendet, um jeder etwa eintretenden Verseifung von vorhandenen Estern műglichst vorzubeugen, ebenso wurde das Schűtteln thunlichst schnell beendet. Dieses Behandeln mit verdűnnter Natronlauge wurde so lange wiederholt, bis der Aether nicht mehr sauer reagierte; dann wurde er noch mit destilliertem Wasser einige Male durchgeschűttelt, um jede Spur von Alkali zu entfernen und auf dem Wasserbade bei műglichst niederer Temperatur abgedampft. Zurűck blieben 8 g einer hellgelbgefűrbten, hűchst angenehm, aromatisch riechenden, dicken Flűssigkeit, welche sich in Wasser nicht lűste und darin untersank.

Die so erhaltene, űlige Flűssigkeit wurde űber Chlorcalcium getrocknet und sorgfűltig fraktioniert:

1. Fraktion bis 145<sup>0</sup> C. gingen nur 1—2 Tropfen űber.
2. „ von 145—240<sup>0</sup> C.
3. „ „ 240—283<sup>0</sup> C., lűngere Zeit bei 283<sup>0</sup> konstant.
4. „ „ 283—300<sup>0</sup> C.
5. „ űber 300<sup>0</sup> C.

Der Rűckstand war verkohlt.

Aus den Fraktionen 2. 3, 4 und 5 krystallisierten nach lűngerem Stehen schűne, weiűse Nadeln in Bűscheln aus, die sich als Zimtsűure erwiesen, und da auch nur die 1. Fraktion nicht mit empyreumatischen Stoffen verunreinigt war, alle andern aber unangenehm brenzlich rochen, so war also das vorher angenehm riechende, gelbliche Oel durch das Destillieren zersetzt worden.

Nach demselben Verfahren stellte ich mir eine neue Portion dieser gelben, űligen Flűssigkeit dar, indem ich 500 g Benzoű in Arbeit nahm, woraus 17 g Oel resultierten. Um einer Zersetzung vor-

zubeugen, destillierte ich das Oel im Kohlensäurestrom und im Vacuum. Die übergehende Flüssigkeit, die noch unzersetzt war, wurde nun im trockenen Kohlensäurestrom fraktioniert. Leider erhielt ich aber auch nach diesem Verfahren brenzliche Zersetzungsprodukte. Ich mußte mich daher nach einer anderen Methode umsehen, um diese ölige Flüssigkeit zu trennen, was mir denn auch nach vielen vergeblichen Versuchen endlich gelang.

Von Neuem verarbeitete ich 1100 g Benzoë nach oben angegebenen Verfahren und erhielt 50 g jener öligen Flüssigkeit.

Um auf in den Aether übergegangene Aldehyde zu prüfen, löste ich das 50 g wiegende Oel wieder in Aether und schüttelte ihn  $\frac{1}{4}$  Stunde lang ununterbrochen mit circa 100 g einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron in Wasser; nachdem sich die Flüssigkeiten geschieden hatten, wurde die wässerige Lauge abgelassen und der zurückbleibende Aether noch einmal anhaltend mit einer neuen Menge Sulfitlauge geschüttelt. Die vereinigten, wässrigen Laugen brachte ich in ein Becherglas und versetzte sie behufs Zersetzung der sich eventuell gebildeten Aldehydverbindung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure, hergestellt aus 3 Volumteilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Volumteilen Wasser, und zwar mit soviel, daß auf 100 ccm der angewandten Natriumsulfitlauge 150 ccm der nach obigem Verhältnis hergestellten Schwefelsäure kam. Nachdem die Entwicklung von schwefliger Säure nachgelassen hatte, wurde auf dem Wasserbade erwärmt, um letztere möglichst auszutreiben. Die vollständig erkaltete saure Lauge wurde dann in einem Scheidetrichter 2 bis 3 Mal mit nicht zu wenig Aether ausgeschüttelt und der Aether auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur abgedampft. Ich erhielt einen geringen Rückstand, bestehend aus einigen gelben Tröpfchen, die sehr aromatisch nach bitteren Mandeln rochen.

Die erhaltenen gelben Tröpfchen kennzeichneten sich als Benzaldehyd; es war aber so wenig, daß es sich leider durch nichts anderes als den allerdings sehr charakteristischen Geruch erkennen liefs, der aber sehr intensiv und nicht zu verkennen war.

Das auf diese Weise von Benzaldehyd befreite Öl, roch immer noch sehr angenehm aromatisch; dasselbe wurde nun einige Wochen der strengsten Winterkälte ausgesetzt. Nach Verlauf von etwa einem

Monat hatte sich aus der űligen Flűssigkeit eine krystallinische Masse ausgeschieden, welche mit Filtrierpapier so lange abgeprefst wurde, bis die Krystalle trocken waren. Das Filtrierpapier wurde mit 脘ther ausgezogen, der 脘ther verdunstet und die rűckständige űlige Masse, wie vorhin einige Wochen der Kűlte ausgesetzt; von Neuem schieden sich Krystalle aus, die wieder abgeprefst wurden. Auf diese Weise wurde so lange fortgefahren, bis aus dem aromatischen 脖l keine Krystalle mehr ausschieden. Die so erhaltene gelblich-weiű gefarbte krystallinische Masse, die ungefűhr 23 g wog, wurde in 脘ther gelűst. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein in Nadeln krystallisierender Rűckstand, dieser wurde von Neuem mit Filtrierpapier abgeprefst, wieder in 脘ther gelűst, und dieses so oft wiederholt, bis rein weiűse Krystallbűschel aus dem 脘ther hinterblieben.

Die so erhaltenen Nadeln waren vollstűndig geruchlos und zeigten einen Schmelzpunkt von  $44^{\circ}$  C. Mit Kalilauge verseift und mit Salzsűure neutralisiert, resultierte einerseits Zimtsűure vom Schmelzpunkt  $133^{\circ}$ , andererseits Zimtalkohol, welcher den Siedepunkt  $250^{\circ}$  C. zeigte.

Die Verbrennung der űber Schwefelsűure getrockneten Substanz ergab:

0,2328 g Substanz lieferten 0,701 g  $\text{CO}_2$  u. 0,1326 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

|   | Berechnet fűr $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | gefunden |
|---|--|----------|
| C | 81,81 %  | 82,1     |
| H | 6,06 %   | 6,3      |

Vorliegende Krystalle erwiesen sich also als Styracin (Zimtsűurezimtester).

Das von den Styracinnadeln abgeprefste, zirka 15 g wiegende gelbe 脖l, wurde noch lűngere Zeit groűser Kűlte ausgesetzt, da aus demselben sich jedoch keine Krystalle mehr abschieden, so wurde es weiter verarbeitet. Da ich vermutete, daű in ihm Benzoűsűurebenzylester und Zimtsűurebenzylester sich vorfűnden, versuchte ich dasselbe, da es nun von Zimtsűurezimtester befreit war, der műglichlicherweise die Ursache der Zersetzung beim Fraktionieren gewesen sein konnte, im trockenen Kohlensűurestrom, analog den von Kraut im Perubalsam gefundenen Estern, zu fraktionieren.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 2, 181.

1. Fraktion bis 80° C, konstant bei 78—80° siedend zirka 2 g
2. " 80—150° C, farblos, spurenweise.
3. " 150—285° C, gelb gefűrbt; nur einige Tropfen.
4. " 285—300° C, 1—1½ g; braun gefűrbt.
5. " 300—360° C, 4—5 g, tiefbraun gefűrbt.

1. Fraktion wurde in wenig Wasser, worin sie unlűslich war gegossen, gewaschen, im Scheidetrichter getrennt und nach dem Trocknen űber Chlorcalcium fraktioniert; ich erhielt zirka 1 g einer bei 78° C siedenden hellen Flűssigkeit, die sich als Benzol erwies. Ein Teil davon wurde nitriert, das resultierende Nitrobenzol dem Geruch nach identifiziert, dann reduziert und mit dem resultierenden Anilin die Farbenreaktion mit Kaliumbichromat und Schwefelsűure ausgefűhrt. Zu einer Verbrennung reichte leider die Substanz nicht aus, doch genűgen diese Reaktionen um Benzol mit aller Sicherheit zu identifizieren.

Die 2. Fraktion, die nur aus zirka 5 Tropfen bestand, roch styrolűhnlich; es war aber zu wenig zur nűheren Identifizierung.

Die 3. und namentlich die 4. und 5. Fraktion hatten nicht im Entferntesten mehr den angenehmen Geruch des rohen gelben űles, sondern zeigten wieder den penetranten brenzlichen Theergeruch. Es war also auch in diesem Fall eine Zersetzung eingetreten; jedenfalls waren aber die beiden vermuteten Zimtsűurebenzylester und Benzoűsűurebenzylester nicht zugegen.

So blieb mir nichts anderes űbrig, als dieses gelbe űl, welches in der Benzoű nur in so geringer Menge vorhanden ist noch einmal darzustellen; ich verwendete dazu wieder 1 Ko. Benzoű, welche ich nach dem oben angegebenen, langwierigen Verfahren behandelte und das resultierende űl von Styracin und Benzaldehyd reinigte. Ich versuchte nun dasselbe mit Wasserdűmpfen zu destillieren. Es gingen jedoch nur Spuren űber, der weitaus grűfste Teil blieb in der Retorte als schwere zu Boden sinkende Tropfen zurűck. Diese űlige, angenehm riechende gelbliche Flűssigkeit wurde űber Schwefelsűure getrocknet und analysiert; sie wog zirka 10 g.

0,3836 g Substanz gaben 1,1441 g CO<sub>2</sub> u. 0,2275 g H<sub>2</sub>O.

|   | Berechnet fűr C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 81,20 ½  | 81,3 ½   |
| H | 6,76 ½   | 6,6 ½    |

Diese Zahlen stimmen auf den Zimtsäurephenylpropylester.

Daß die fragliche Flüssigkeit wirklich aus diesem Ester bestand, wurde durch die Verseifung mit alkoholischem Kali bestätigt; ich erhielt hierbei den bei 235° C siedenden Phenylpropylalkohol und die bei 133° C schmelzende Zimtsäure, die außerdem durch Erwärmen mit Kaliumpermanganat an dem auftretenden Benzaldehydgeruch zu erkennen war.

Da Zimtsäurephenylpropylester (nach Beilstein org. Chemie II, 900) nicht unzersetzt flüchtig ist, so ist dies ein fernerer Argument, welches für das Vorkommen dieses Esters in der Benzoë spricht. Ein von Herrn K. Dieterich im hiesigen Laboratorium aus Storax nach dem von Miller<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren dargestellter Zimtsäurephenylpropylester stimmte in allen Eigenschaften mit dem von mir aus Benzoë erhaltenen völlig überein.

#### Vanillinnachweis.

Ist in der Sumatrabenzoë, ähnlich wie in der Siam<sup>2)</sup> Vanillin vorhanden, so mußte es sich in der vom Äther abgelassenen alkalischen Lauge befinden, wie sie oben bei der Darstellung der Ester resultierte. Die vereinigten Laugen wurden erwärmt und dann mit Salzsäure so lange versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagierte. Das Harz schied sich hierdurch in Klumpen ab, die leicht abgehoben werden konnten; aus der heißfiltrierten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein Gemenge von viel Benzoësäure mit wenig Zimtsäure aus. Ich ließ diese Flüssigkeit einige Tage an einem kühlen Ort stehen, um möglichst vollständig die beiden Säuren auskrystallisieren zu lassen, um alsdann die von den Krystallen abfiltrierte Flüssigkeit mit Äther wiederholt auszuschütteln und den abgehobenen Äther im Scheidetrichter mit einer gesättigten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, analog wie p. 52 unter Benzaldehyd angegeben, zu behandeln. Der Äther hinterließ, nach vorsichtigem Verdunsten, gelbgefärbte Oeltropfen, die bald zu büschelförmig vereinigten Nadeln krystallinisch erstarrten. Trotz wiederholtem Lösen in Wasser und Behandeln mit Tierkohle konnten die

---

<sup>1)</sup> Annalen 188, 184.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 11, 1634.

Krystalle nie schön weiß erhalten werden, ebensowenig wie durch nochmaliges Lösen in Äther und Ausschütteln mit saurer Natriumsulfatlauge. Aus 1 Ko. Benzoë erhielt ich circa 1 g. dieses büschelig krystallisierenden Körpers, der intensiv nach Vanillin roch und bei 78° C. schmolz. Sowohl mit Pyrogallol und Salzsäure, als auch mit Phloroglucin und Salzsäure erhielt ich intensive Farbenreaktionen. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper, der Analyse unterworfen, gab folgende Zahlen:

|                    |  |
|--------------------|--|
| 0,1036 g. Substanz | gaben 0,2422 g CO <sub>2</sub> u. 0,052 g H <sub>2</sub> O |
| berechnet für      | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> gefunden      |
| C . . . . .        | 63,15 Proz. 63,7 Proz.                                     |
| H . . . . .        | 5,26 Proz. 5,5 Proz.                                       |

Vorliegender Körper erwies sich somit als Vanillin.

Da die mit Salzsäure aus der alkalischen Lauge erhaltenen Harzkuchen noch sehr aromatisch rochen, wurden dieselben in Alkohol gelöst, mit Kalkmilch gekocht, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugefügt und filtriert. Mit Natriumsulfatlauge ließ sich dieser Flüssigkeit keine Spur von Vanillin mehr entziehen.

#### b) Untersuchung der Harze (Benzoresine).

Wird Benzoë in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure zersetzt, so fallen die Harze aus und schmelzen beim Erwärmen zu Kuchen zusammen. Zu der nachfolgenden Untersuchung wurde das Harz verwendet, wie es resultierte, nachdem der Benzoë Zimtsäure und Benzoësäure, sowie sämtliche Ester, Kohlenwasserstoffe und Aldehyde entzogen worden waren.

Da ich vermutete, daß noch Spuren von flüchtigen Estern etc. beigemengt seien, so leitete ich wochenlang durch das Harz Wasserdampf. Das Harz wurde immer dunkler gefärbt und ballte sich zu kleinen Klümpchen zusammen, die in heißem Wasser nicht mehr erweichten, sondern spröde waren. Durch dieses anhaltende Behandeln mit Wasserdämpfen wurde das Harz nach und nach völlig geruchlos, aber auch verseift (v. unten).

Um die drei Harze von Unverdorben zu erhalten, kochte ich das Rohharz 2 Mal mit Sodaausgang aus, filtrierte und fällte aus dem Filtrat das  $\gamma$  Harz mit Salzsäure aus, wusch mit Wasser gut nach und trocknete bei gelinder Wärme. Das von der Sodaausgang nicht gelöste Harz wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und

dann wiederholt mit Aether am Rückflusskühler behandelt. In Aether löste sich das  $\alpha$  Harz, welches nach dem Abdestillieren desselben zurückblieb und durch Lösen in Alkohol und Eingießen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser fein verteilt ausfällt; es wurde hierauf gut ausgewaschen und getrocknet.

Das in Aether nicht Gelöste stellt das  $\beta$  Harz dar, welches man ebenfalls durch Lösen in Spiritus und Eingießen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser als pulverförmigen Niederschlag erhält, der nach dem Auswaschen bei gelinder Wärme getrocknet wird.

Das  $\alpha$  Harz stellt ein weißliches, amorphes Pulver dar, das geruch- und geschmacklos ist; beim Zerreiben im Porzellanmörser zeigt es stark elektrische Eigenschaften. Auf Platinblech erhitzt ist es völlig flüchtig. Es ist löslich in Aether, Alkohol und Kalilauge, spurenweise löslich in Ammoniak, völlig unlöslich in Sodalösung. Aus keinem der Lösungsmittel konnte es krystallisiert erhalten werden.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das  $\alpha$ -Harz mit braunroter Farbe, die bald blutrot wird. Löst man das Harz in Alkohol und gießt tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Lösung tief smaragdgrün; die grüne Farbe geht auf Zusatz von mehr konzentrierter Schwefelsäure durch blau in karmoisinrot über. Gießt man zu einer Lösung des Harzes in konzentrierter Schwefelsäure viel Wasser, so scheidet sich ein rötlich gefärbter Niederschlag aus. Die rote Lösung des Harzes in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert intensiv grüngelb. Löst man das Harz in wenig Alkohol, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure grün.

Das  $\beta$  Harz stellt ein hellgelbes amorphes Pulver dar, das geruch- und geschmacklos ist. Es löst sich in Eisessig, Alkohol, Kalilauge, heißer Sodalösung, es ist unlöslich dagegen in Ammoniak, Aether und kalter Sodalösung. Aus keinem der erwähnten Lösungsmittel konnte es krystallisiert erhalten werden. Es zeigt beim Zerreiben ebenfalls stark elektrische Eigenschaften; beim Glühen verflüchtigt es sich rückstandlos. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure zeigt es dieselben Farbenreaktionen wie das  $\alpha$  Harz.

Das  $\gamma$  Harz ist ein rötlich weißes, amorphes Pulver, vollständig geschmack- und geruchlos, beim Zerreiben ebenfalls elektrisch werdend, löst sich in Alkohol, Sodalösung, Kalilauge, Ammoniak, Eisessig und Aceton,

teilweise in Aether, Chloroform und Benzol; es ist unlöslich in Petroläther. Aus keinem der erwähnten Lösungsmittel gelang es dasselbe krystallisiert zu erhalten.

Alle drei Harze gaben mit Kaliumpermanganatlösung erhitzt Bittermandelölreaktion, enthielten also Zimtsäure. Nachdem sie wiederholt in heißer Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt worden waren, zeigten sie diese Reaktion nicht mehr.

Es schien mir von Wichtigkeit die von Vliet<sup>1)</sup> angegebene Beobachtung zu prüfen, daß je öfter man das Kochen mit Soda wiederholt, in dem Maße auch das  $\gamma$  Harz reichlicher wird, das  $\alpha$  Harz sich vermindert und das  $\beta$  Harz zunimmt. Ich löste deshalb 1000 g Rohharz in Alkohol auf, kochte mit Soda so lange, bis der Alkohol verjagt war, filtrierte heiß und kochte den Rückstand, nachdem er abermals in Alkohol aufgelöst worden war von neuem mit Soda. Es gelang mir hierdurch das  $\alpha$ - und  $\beta$  Harz, nachdem ich das Kochen mit Soda wochenlang fortgesetzt hatte, vollständig in  $\gamma$  Harz überzuführen. Da ich dieses  $\gamma$  Harz als Endprodukt erhalten hatte, so versuchte ich mit demselben die gebräuchlichen Reaktionen auszuführen; aber alle Versuche, irgend welche Derivate zu erhalten, blieben erfolglos. Entweder reagierte das Harz überhaupt nicht, oder es gab nur schmierige Produkte. Zufällig bemerkte ich hierbei, daß dieses  $\gamma$  Harz mit Kalilauge anhaltend gekocht, beim Erkalten neben einem amorphen, braunen, schmierigen Körper, weiße Nadeln absetzte; ich verfolgte daher diese Reaktion weiter. Es gelang mir durch Kochen mit Kali dieses  $\gamma$  Harz in zwei neue Körper zu trennen, einen weißen, krystallisierten und einen braunen amorphen, die sich, wie die nachstehende Untersuchung ergibt als zwei Alkohole erwiesen; dem weißen, krystallisierten Alkohol gebe ich den Namen Benzoeresinol, der braune, amorphe soll Resinotannol genannt werden.

Da das  $\gamma$  Harz, das ich durch Kochen mit Sodalösung aus dem Benzoëharze dargestellt hatte, in Benzoeresinol und Resinotannol durch Behandeln mit Kali zerlegbar war, so versuchte ich, ob es nicht möglich sei, direkt aus dem Benzoëharz, mit Umgehung des als Zwischenprodukt anzusehenden  $\gamma$  Harzes, zu dem Benzoeresinol und

---

<sup>1)</sup> Annalen 34, 177.



Resinotannol zu gelangen. In der That gelang dies durch Kochen mit Kalilauge so vollständig, daß ich die beiden Alkohole in der Folge nur noch aus Benzoë direkt darstellte.

### Trennung von Benzoresinol und Resinotannol.

Das Benzoëharz, wie es resultierte, nachdem es von Säuren, Estern, Kohlenwasserstoffen und Aldehyden befreit war und nachdem wochenlang heisse Wasserdämpfe durch dasselbe geleitet waren, erwies sich als völlig geruch- und geschmacklos. Ich löste dasselbe in verd. Kalilauge. Setzt man zu der klar filtrierten tiefbraun- getärbten Lösung konz. Kalilauge, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, der nach längerem Kochen beim Erkalten krystallinisch wird; je länger man kocht, um so größer werden die Krystallnadelchen. Die klare alkalische Lösung, die tief dunkelbraun gefärbt war, wurde deshalb in einer Porzellanschale über freiem Feuer eingedampft, dann noch etwas festes Kali zugegeben, um möglichst bald eine konz. Lauge zu erhalten, und hierauf soweit eingedampft, bis in der heißen Lauge einige Nadelchen sich auszuschcheiden anfangen. Nach dem völligen Erkalten war die ganze braune Lauge mit einem Haufwerk kleiner ca. 2 mm langer Nadelchen durchzogen. Da dieselben in Alkohol und in heißem Wasser leicht löslich waren, in kaltem Wasser dagegen sich etwas schwieriger lösten, so versetzte ich die vollständig erkaltete Lauge mit so viel kaltem Wasser, daß dieselbe durch Filtrierpapier leicht filtriert werden konnte. Die durch Lauge noch stark braungefärbten Nadelchen, wurden rasch mit kaltem Wasser einige Male übergossen, zur weiteren Reinigung in verdünntem Kali gelöst, die Lösung in ähnlicher Weise wie oben angegeben, eingedampft, filtriert und das Ausgeschiedene gewaschen. Nach drei- bis viermaligem Lösen und wieder Auskrystallisieren waren die Krystalle völlig weiß erhalten worden. Da von dieser krystallisierten Kaliumverbindung, die auch in kaltem Wasser ziemlich löslich war, beträchtliche Mengen durch das Waschwasser gelöst worden waren, so behandelte ich sämtliche braune Laugen noch einmal auf die beschriebene Art mit konz. Kali, und erhielt so eine zweite Portion dieser schön krystallisierten Verbindung (v. unten).

Aus dieser Kali Verbindung des Benzoresinols ist das reine Benzoresinol leicht darzustellen. Man löst die weißen Krystalle ein-

fach in heißem Wasser, fügt nach dem Filtrieren so viel Salzsäure zu, bis dasselbe schwach sauer reagiert, filtriert hierauf den sich namentlich in der Wärme rasch ausscheidenden weißen, flockigen Niederschlag ab und wäscht ihn so lange mit warmem Wasser aus, bis das Abfließende Silbernitratlösung nicht mehr trübt. Getrocknet stellt das so dargestellte Benzoresinol ein amorphes, schön weißes Pulver dar, das jedoch auch krystallisiert erhalten werden kann.

Um aus der tief braungefärbten Lauge das Resinotannol abzuscheiden, fällte ich sie zuerst mit Salzsäure, filtrierte den erhaltenen, braunen, flockigen Niederschlag ab und goss so lange warmes Wasser auf, bis Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wurde. Das bei gelinder Wärme getrocknete Pulver, welches aus einem Gemisch von viel Resinotannol mit wenig Benzoresinol besteht, wurde in konz. Alkohol gelöst. Zur Abscheidung der reinen Resinotannolkaliumverbindung, benutzte ich die Eigenschaft des Resinotannols aus konz. alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali gefällt zu werden, während Benzoresinol nicht gefällt wird. Ich versetzte daher die konz. alkoholische Lösung des Gemisches von Benzoresinol und Resinotannol mit einer frisch bereiteten Lösung von Kalihydrat in Alkohol von 91°, wodurch sich ein brauner, körniger Niederschlag ausschied. Nach 24stündigem Stehenlassen in der Kälte, filtrierte ich die noch braun gefärbte Lauge von dem sich zu Boden setzenden Niederschlag ab und wusch solange mit konz. Alkohol nach, bis derselbe farblos abfloß. Da das Resinotannol durch alkoholisches Kali nur aus konz. Lösung gefällt wird, enthielt die braune abfließende Lauge noch bedeutende Mengen in Lösung. Ich fällte daher aus der alkoholischen Lösung das Resinotannol mit viel, mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus, filtrierte, wusch gut aus und trocknete bei gelinder Temperatur. Dieser Niederschlag wurde in konz. Alkohol gelöst, diese Lösung von Neuem mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge in der Kälte gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, wobei noch eine bedeutende Menge Resinotannolkalium ausfiel. Die vereinigten Niederschläge von Resinotannolkalium löste ich in Wasser, in welchem es leicht löslich ist, auf und fällte daraus das Resinotannol in der Wärme mit verdünnter Salzsäure aus. Der braune, flockige Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet, dann in konz. Alkohol gelöst, filtriert, mit

salzsäurehaltigem Wasser gefällt, und dieses noch einige Male wiederholt.

Es gelang mir auf diese Weise das Rohharz der Benzoë quantitativ in seine beiden Komponenten das Resinotannol und Benzoresinol zu trennen, und zwar erhielt ich daraus nur wenige Prozente von dem weissen Benzoresinol, der weitaus grösste Teil bestand aus dem braunen Resinotannol.

Um Resinotannol und Benzoresinol zu trennen, versuchte ich noch eine andere Methode, und zwar stellte ich sowohl mit  $\gamma$  Harz, als mit Rohbenzoëharz Versuche an. Das in Alkohol gelöste Harz gofs ich in die 10fache Menge frisch bereiteter Kalkmilch und dampfte auf dem Wasserbad unter Umrühren zur staubigen Trockne ein. Der fein pulverisierte Rückstand wurde hierauf am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht, filtriert und in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich ein weisser flockiger Niederschlag von Benzoresinol ausscheidet. Das Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler wurde so oft wiederholt, bis der Alkohol nichts mehr aufnahm. Die Resinotannol-Kalkverbindung ist in Alkohol unlöslich und bleibt daher zurück. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wird durch Erwärmen vom anhaftenden Alkohol befreit und mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei das Resinotannol frei wird, und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen als braunes Pulver zurückbleibt. Ich benützte dieses Verfahren, um zuerst das Rohharz in die beiden Körper Benzoresinol und Resinotannol zu trennen. Die auf diese Weise schon einigermaßen reinen Körper wurden nun nach dem oben angegebenen Verfahren mit Kali weiter gereinigt.

### 1. Benzoresinol.

Um das Benzoresinol analysenrein zu erhalten, führte ich es, wie früher beschrieben, in die krystallisierte Kaliumverbindung über, aus welcher es mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt dasselbe ein schneeweisses Harzpulver dar, das beim Reiben elektrisch wird. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Toluol, Essigsäure und Ammoniak, unlöslich in Petroläther. Die farblose Lösung des Benzoresinols in Alkohol reagiert vollständig neutral. Beim Verdunsten einer Lösung des

Benzoeresinols hinterbleibt stets eine amorphe Masse. Es krystallisiert nur sehr schwierig; erst nach wochenlangem Stehenlassen krystallisierte es aus Äther und Aceton in feinen Nadeln, aus konz. Alkohol in Drusen. Die schönsten Krystalle schossen aus mit Wasser verdünntem Alkohol an, und zwar waren es zu grossen Drusen vereinigte kurze, dicke Prismen. Aus allen andern Lösungsmitteln blieb es stets als amorphe Masse zurück. In verdünntem Kali löst es sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit, auf Zusatz von konz. Kali fallen nach dem Kochen feine Nadelchen der Benzoeresinolkaliumverbindung aus.

Das krystallisierte Benzoeresinol sowohl, als das amorphe schmelzen unter Gelbwerden bei  $274^{\circ}$  C. (unkorr.), nachdem es bei  $175^{\circ}$  C. (unkorr.) anfängt, weich zu werden. Da nach dem Erkalten in der Capillare das geschmolzene Benzoeresinol mit einem Ueberzug von mikroskopisch kleinen, weissen Nadelchen überzogen war, so versuchte ich das Benzoeresinol zwischen Uhrgläsern zu sublimieren. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen gelang es mir, hie und da ein Sublimat von äusserst feinen, zierlichen Nadelchen zu erhalten, jedoch gelang mir dieser Versuch nicht immer, da sich unter Umständen auch die ganze Masse, trotz äusserst vorsichtigem Erwärmen, unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe zersetzte.

Mit Natrium geglüht, konnte darin Stickstoff nicht nachgewiesen werden.

In konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv carminroter Farbe, beim Erwärmen sich dunkler färbend: auf Zusatz von viel Wasser verschwindet die rote Farbe plötzlich. Die Lösung von Benzoeresinol in konz. Schwefelsäure zeigt eine intensive grüngelbe Fluoreszenz; sie wurde auf ihr spektralanalytisches Verhalten geprüft nach der von Prof Tschirch<sup>1)</sup> angegebenen Methode.

In dünner Schicht zeigt diese carminrote Lösung von Benzoresinol in konz. Schwefelsäure erstlich eine Endabsorption des äussersten Roth, etwa bis zur Fraunhofer'schen Linie B, ferner eine Absorption des Blau und Violett von Wellenlänge  $\lambda = 430$  bis ans violette Spektrumsende. Ferner tritt ein Absorptionsband auf, das sich von Wellenlänge  $\lambda = 530$  bis  $\lambda = 550$  erstreckt. Erhöht man die Schichtendicke, so verbreitert sich dieses Absorptionsband allmählig

---

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharmacie 1884, 136.

gegen das brechbarere Ende des Spektrums, so daß es schon bei geringer Vergrößerung der Schichtendicke nunmehr zwischen  $\lambda = 555$  bis  $\lambda = 520$  Wellenlänge sich erstreckt und gegen das blaue Ende noch weiter bis gegen  $\lambda = 505$  abschattirt ist. Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke verbreitert sich dasselbe so stark gegen die Endabsorption hin, daß es bald mit derselben zusammenfließt, während es sich zunächst gegen Roth hin bis  $\lambda = 570$  verbreitert. Ganz dicke Schichten lassen nur Rot von  $\lambda = 700$  bis  $\lambda = 650$  Wellenlänge durch.

Löst man Benzoresinol in wenig Alkohol und giebt konz. Schwefelsäure zu, so erscheint die Lösung nicht mehr carminrot, sondern mehr bordeauxrot. Diese Lösung spektralanalytisch untersucht, zeigt außer den oben erwähnten Absorptionsbändern zwischen D und E noch ein zweites aber vergängliches Band zwischen  $\lambda = 580$  bis  $\lambda = 605$ .

Eine alkoholische Lösung von Benzoresinol wird durch Eisenchlorid nicht gefällt, ebensowenig wie durch Bleiacetat. Auf Platinblech geglüht, verkohlt es und hinterläßt keine Asche.

Benzoresinol, von verschiedenen Darstellungen herrührend, im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt, ergab folgende Resultate:

I. 0,1420 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3988 g  $\text{CO}_2$  und 0,1408 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1026 g derselben Substanz gaben 0,3164 g  $\text{CO}_2$  und 0,1126 g  $\text{H}_2\text{O}$

III. 0,1661 g Substanz, bei  $110^\circ$  getrocknet, gaben 0,4659 g  $\text{CO}_2$  und 0,1542 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

IV. 0,1352 g Substanz, bei  $120^\circ$  getrocknet, gaben 0,3772 g  $\text{CO}_2$  und 0,1301 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

V. 0,1410 g Substanz, bei  $120^\circ$  getrocknet, gaben 0,397 g  $\text{CO}_2$  und 0,1312 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nimmt man aus obigen Verbrennungen das Mittel (s. unten), so erhält man 76,5 Proz. C und 10,6 Proz. H., was einer Formel  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$  am einfachsten entsprechen würde.

Um das Molekulargewicht zu bestimmen, benutzte ich die Methode von Raoult, welche auf der Depression des Erstarrungspunktes des reinen Phenols durch Hinzufügung kleiner abgewogener Mengen der Substanz basiert, und erhielt ich aus zwei Bestimmungen folgende Zahlen:

|     | Phenol   | Substanz | Depression. |
|-----|----------|----------|-------------|
| I.  | 33,050 g | 0,894 g  | 0,084°      |
| II. | 33,050 " | 0,1711 " | 0,158°      |

Aus der 1. Bestimmung resultierte ein Molekulargewicht von 244.

" " 2. " " " " " 249.

Die oben aufgestellte Formel  $C_8 H_{13} O$  hat ein Molekulargewicht = 125; da die Raoult'sche Molekularbestimmung genau das Doppelte ergab, so kann man für Benzoresinol mit ziemlicher Sicherheit die Formel aufstellen  $C_{16} H_{26} O_2$ .

| Gefunden:     |            |             |            |             |  | Berechnet für     |
|---------------|------------|-------------|------------|-------------|--|-------------------|
| I.            | II.        | III.        | IV.        | V.          |  | $C_{16}H_{26}O_2$ |
| C 76,59 Proz. | 76,6 Proz. | 76,49 Proz. | 76,1 Proz. | 76,78 Proz. |  | 76,8              |
| H 11,01 "     | 10,9 "     | 10,3 "      | 10,69 "    | 10,3 "      |  | 10,6              |

**Benzoresinol-Kaliumverbindung.** Bei der Darstellung der Benzoresinolkaliumverbindung wurde dasselbe Verfahren angewendet, wie bei der Trennung von Benzoresinol und Resinotannol angegeben ist. Es wurde Benzoresinol in verdünnter Kalilauge gelöst, die vorher filtrierte Lösung heifs mit konz. Kalilauge gefällt und einige Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Benzoresinolkalium in feinen Nadelchen ab. Damit die Flüssigkeit durch Filtrierpapier filtriert werden konnte, versetzte ich sie mit ca. dem doppelten Gewicht eiskalten Wassers und filtrierte rasch. Die weifslen Nadeln wurden mit kaltem Wasser nachgewaschen, wobei aber nicht unbedeutende Mengen in Lösung gingen. Es war mithin anzunehmen, dafs der Filtrerrückstand kein freies Alkali mehr enthielt; dagegen scheint das Benzoresinolkalium sich beim Trocknen zu zersetzen und freies Benzolresinol abzuspalten. Sehr lange verfilzte Nadeln erhält man dadurch, dafs man Benzoresinol in verdünnter Kalilauge auflöst und die filtrierte Lösung soweit eindampft, dafs eben das Kaliumsalz anfängt beim Erkalten auszukristallisieren. Setzt man dann der noch heifsen Lauge konz. Alkohol zu, so scheiden sich beim Erkalten sehr lange, feine, verfilzte Nadeln von Benzoresinolkalium aus.

Das Benzoresinolkalium ist in heifsem Wasser löslich, schwieriger löslich dagegen in kaltem Wasser. Alkohol löst es leicht, Äther und Petroläther lösen gar nichts davon auf. Diese Kaliumverbindung ist sehr leicht zersetzlich, namentlich beim Trocknen, und ist dann in Wasser nicht mehr klar löslich. Auch eine frisch bereitete Lösung trübt sich schon an der Luft; beim Durchleiten von Kohlensäure scheidet sich Benzoresinol als weifser flockiger Niederschlag ab, ebenso beim Zusatz von verd. Mineralsäuren. Diese leichte Zersetzlichkeit ist auch der Grund, weshalb die Kaliumbestimmungen

nicht stimmten, indem schon durch das längere Auswaschen mit Wasser die Kaliumverbindung teilweise zersetzt wird, andererseits aber bei nicht genügendem Auswaschen immer noch freies Kali beigemischt bleibt. Trotz der vielen Kaliumbestimmungen, die ich ausführte, konnte ich keine übereinstimmenden Resultate erhalten; wohl stimmten die Kaliumbestimmungen der einzelnen Darstellungen unter sich, jedoch nicht verglichen mit den Bestimmungen, welche von andern Darstellungen ausgeführt wurden. Eine Kaliumverbindung nach der Formel  $C_{16}H_{25}O_2K$  würde 13,5 Proz. Kalium enthalten; ich erhielt aber immer nur Zahlen, welche von 9—10,5 Proz. variierten. Immerhin nähern sich diese Zahlen mehr einer Monokaliumverbindung, als einer Dikaliumverbindung  $C_{16}H_{24}O_2 \cdot K_2$ , welche 23,9 Proz. Kalium enthalten würde.

Bromierungsversuche mit Benzoresinol. Um zu einem Bromderivat zu gelangen, löste ich 3 g Benzoresinol in Chloroform und leitete 24 Stunden lang gasförmige Bromwasserstoffsäure ein; die Lösung färbte sich dabei braun. Auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, löste ich den Rückstand in Alkohol, worin er nur sehr schwer löslich war und goß in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wobei gelblich-weiße Flocken ausfielen, die abfiltriert, ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet wurden. Ich erhielt so ein gelblich-weißes Pulver, das löslich ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, das aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte. Mit reinem gebrannten Kalk geglüht, liefs sich mit Silbernitrat leicht Brom nachweisen.

Ich änderte den Versuch nun dahin ab, dafs ich Benzoresinol in Chloroform löste und tropfenweise Brom zusetzte, bis die Flüssigkeit rötlich gefärbt erschien. Erwärmt, entwickelten sich Ströme von Bromwasserstoff. Beim Verdunsten der Lösung blieb eine amorphe Masse zurück. Mit Alkohol behandelt, löste sich der gröfsere Teil darin auf und fiel, in Wasser gegossen, gelblich-weiß aus. Dieses Bromprodukt ist löslich in Chloroform, Äther und Benzol, aber krystallisiert aus keinem dieser Lösungsmittel. Der in Alkohol unlösliche, rotbraun gefärbte Rückstand löste sich leicht in Chloroform oder Äther, war aber ebenfalls nicht krystallisiert zu erhalten. Glüht man die Verbindung mit Kalk, so ist Brom leicht darin nachzuweisen, und zwar in beträchtlicher Menge.

Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche des Benzoeresinols. Da ich vermutete, daß das Benzoeresinol ein alkoholartiger Körper sei, so versuchte ich zunächst Acetylderivate zu erhalten. Zunächst kochte ich Benzoeresinol einige Minuten mit Essig im Reagensrohr und goß die Lösung in Wasser, wobei sich ein weißer, voluminöser Niederschlag ausschied, der sich jedoch nach vollständigem Auswaschen bis zur neutralen Reaktion nur als unverändertes Benzoeresinol erwies. Hierauf kochte ich Benzoeresinol am Rückflußkühler mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem, essigsaurem Natr., zuerst nur  $\frac{1}{2}$  Stunde und später tagelang, jedoch ohne Erfolg; anstatt essigsaurem Natr. wurde auch Chlorzink verwendet. Dann wiederholte ich diesen Versuch im Rohr, zuerst bei niedrigerer Temperatur und zuletzt bei  $180^{\circ}\text{C}$ ; trotz tagelangem Erhitzen konnte ich zu keinem Acetylderivat gelangen. Diese Versuche wiederholte ich mit Acetylchlorid mit dem nämlichen Mißerfolg.

Eine andere Methode, welche ich Herrn Prof. Drechsel verdanke, beruht auf der Verwendung von Essigsäureanhydrid und Äther. Benzoeresinol wurde in Äther, dem man nur einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugiebt, gelöst und einige Minuten vorsichtig am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt; es schieden sich am Rand drusige krystallinische Massen ab, die sich aber bei weiterem Erwärmen wieder lösten und sich dann nicht mehr krystallinisch ausschieden. In dem Moment, wo sich die Krystalle am Rande zeigten, goß ich die ganze Flüssigkeit in Wasser, filtrierte den weißen Niederschlag ab, wusch aus und trocknete, aber auch dieser erwies sich nur als unverändertes Benzoeresinol.

Da es oft vorkommt, daß Körper, die sich nicht acetylieren ließen, sich mit Leichtigkeit benzoylieren lassen, so stellte ich auch die verschiedensten Versuche mit Benzoylchlorid an. Ich behandelte Benzoeresinol direkt mit Benzoylchlorid, sowohl am Rückflußkühler, als auch im Rohr bei verschiedenen Temperaturen, dann in mit Äther verdünnter Lösung, ferner nach der von Baumann<sup>1)</sup> angegebenen Methode, jedoch waren alle diese Versuche ohne den gewünschten Erfolg. Ich versuchte daher Äther aus dem Benzoeresinol darzustellen.

---

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 19, 3218.



Benzoresinol-Methyläther. Zur Gewinnung dieses Äthers, löste ich Benzoresinolkalium in Methylalkohol, setzte Jodmethyl zu und kochte einige Stunden am Rückflusskühler. Nach einiger Zeit stellte sich aber so heftiges Stofsen ein, daß der Versuch unterbrochen werden mußte. Besser kam ich zum Ziel nach folgender Methode: Eine konz. Lösung von Benzoresinol in Methylalkohol wurde mit Methylalkohol-Kali und einem Überschuß von Jodmethyl 3 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt, das durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt war, wurde verdunstet, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und in Wasser gegossen. Die trübe Flüssigkeit schied aber erst nach einigen Tagen Flocken aus; setzte man jedoch zu dem Wasser eine Spur Salzsäure, so schieden sich sofort gelbe Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung des Jods und Jodkalium mit Wasser gewaschen wurden. Ich löste hierauf den Niederschlag in Alkohol und goß die Lösung in salzsäurehaltiges Wasser, was so oft wiederholt wurde, bis der Niederschlag nicht mehr gelb gefärbt war. Obschon in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, ist dieser Äther daraus doch nicht krystallisiert zu erhalten. Doch gelang es auf folgende Weise die Verbindung krystallinisch zu erhalten: Ich löste den Äther in Alkohol, filtrierte, setzte zu der kalten Lösung so viel Wasser zu, bis dieselbe anfang sich zu trüben und setzte die so vorbereitete Lösung bei Seite; nach einigen Tagen hatten sich prächtige zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln bis 1 cm Länge ausgeschieden. Dieselben wurden noch einige Male in ähnlicher Weise aus verdünntem wässerigen Alkohol umkrystallisiert, bis sie vollständig weiß waren. Diese Krystalle fangen bei  $160^{\circ}$  C (unkorr.) an zu erweichen, schmelzen aber erst bei  $174^{\circ}$  C (unkorr.); geglüht hinterlassen sie keine Asche.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab aus 0,0894 g Substanz 0,2541 g  $\text{CO}_2$  u. 0,088 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

| Gefunden: |      | Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . |
|-----------|------|--|
| C.        | 77,5 | 77,2   |
| H.        | 10,9 | 10,6.  |

Benzoresinol-Äthyläther. Um das tagelange Kochen am Rückflusskühler zu umgehen, versuchte ich diesen Äther im geschlossenen Rohr darzustellen. Benzoresinolkalium wurde zu diesem Zwecke

mit Jodmethyl 12 Stunden im Rohr auf  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Der Rűhreninhalt hatte sich stark gebrűnt; er wurde in Wasser gegossen, ausgewaschen, getrocknet und versucht denselben aus verschiedenen Lűsungsmitteln krystallinisch zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Ich verfuhr deshalb nach der bei Methylűther angegebenen Methode, indem ich eine Lűsung von Benzoresinol in Aethylalkohol mit alkoholischer Kalilauge und Jodűthyl einige Tage lang am Rűckflusskűhler kochte und die Reinigung vornahm, wie sie beim Methylűther angegeben ist.

Merkwűrdigerweise krystallisierte dieser űther nicht aus wűsserigem Alkohol, wie der Methylűther. Auch aus konz. Alkohol konnte er trotz wochenlangem Stehenlassen nicht krystallisiert erhalten werden; erst nachdem die alkoholische Lűsung sehr stark eingedampft war, krystallisierte beim Erkalten aus der Lűsung fast momentan der űther in schűnen zu Bűscheln vereinigten Nadeln aus. Die noch gelb gefűrbten Nadeln wurden mit kaltem Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus konz. Alkohol umkrystallisiert, bis sie vollstűndig weisű waren. Den Schmelzpunkt dieses Benzoresinol-űthylűthers fand ich bei  $157\text{--}158^{\circ}\text{C}$  (unkorr.). Die Elementaranalyse, der űber Schwefelsűure getrockneten Substanz ergab:

|           |                   |        |  |         |                                 |
|-----------|-------------------|--------|--|---------|---------------------------------|
| I.        | 0,1206 g Substanz | gaben  | 0,3436 g $\text{CO}_2$   | u.      | 0,1171 g $\text{H}_2\text{O}$   |
| II.       | 0,0919 g          | "      | 0,2626 g $\text{CO}_2$   | u.      | 0,0886 g $\text{H}_2\text{O}$ . |
| Gefunden: | I.                | II.    | Berechnet fűr $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_{20}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ |         |                                 |
|           | 77,7 %            | 77,9 % |  | 77,7 %  |                                 |
|           | 10,78 %           | 10,7 % |  | 10,79 % |                                 |

Benzoresinol-Isobutylűther. Benzoresinol wurde in Isobutylalkohol gelűst, mit alkoholischem Kali und űberschűssigem Isobutylbromid einige Tage am Rűckflusskűhler gekocht und dann zur Trockne eingedampft. Der Rűckstand war in Alkohol nur teilweise lűslich, dagegen leicht lűslich in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Nach dem Filtrieren wurde diese Alkohol-Chloroform-lűsung auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt und allműlig Wasser zugesetzt bis zur starken Trűbung; beim Erkalten fiel plűtzlich ein Haufwerk prachtvoll glűnzender, weisűer Nűdelchen aus, die sich leicht zu Boden setzten und abfiltriert werden konnten. Von Neuem wurden sie in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gelűst und in gleicher Weise mit Wasser ausgefűllt, was noch einige Male wiederholt wurde.

Der so erhaltene Isobutyläther krystallisiert in weißen, glänzenden Nadelchen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht dagegen in Chloroform, sowie in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Den Schmelzpunkt fand ich bei  $210^{\circ}\text{C}$ . (unkorr.). Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Aethers ergab:

|  |   |
|--|---|
| 0,1058 g Substanz gaben 0,3058 g $\text{CO}_2$ und 0,1058 g $\text{H}_2\text{O}$ . |   |
| Gefunden   | Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ |
| C. 78,8 Proz.  | 78,4 Proz.  |
| H. 11,1 „  | 11,1 „  |

Dadurch, daß es gelungen war, gut krystallisierte Aether zu erhalten, geht mit Sicherheit hervor, daß das Benzoresinol eine OHgruppe enthält; daß es, trotzdem es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, weder einen Acetyl- noch einen Benzoyl-ester darzustellen, unbedingt als ein Alkohol anzusprechen ist, werde ich später durch Verseifung seines Zimtsäureesters beweisen.

Verhalten von Benzoresinol gegen Hydroxylamin. Da es mir gelungen ist, die Methyl-, Äthyl- und Isobutyläther des Benzoresinols zu erhalten, so geht hervor, daß der eine Sauerstoff in  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$  als Hydroxylsauerstoff vorhanden sein muß. Da die neutrale Reaktion des Benzoresinols eine Carboxylgruppe auszuschließen scheint, versuchte ich zu ermitteln, ob das andere Sauerstoffatom aldehydischer oder ketonartiger Natur und infolge dessen mit Hydroxylamin ein Oxim zu bilden im Stande sei.

Benzoresinol wurde zu diesem Zwecke in einer genügenden Menge Alkohol gelöst und mit salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der ausfallende weiße, flockige Niederschlag gut ausgewaschen und bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Um zu untersuchen, ob ein Oxim gebildet worden sei, glühte ich eine Probe davon mit metallischem Natrium, doch konnte in der Schmelze kein Stickstoff nachgewiesen werden. Auch wenn ich 8 Tage lang eine alkoholische Lösung von Benzoresinol mit Hydroxylaminchlorhydrat am Rückflusskühler kochte, war es nicht möglich, N im Reaktionsprodukt nachzuweisen, ein Oxim war also auch in diesem Falle nicht gebildet worden.

**Verhalten von Benzoresinol gegen konz. Salpetersäure.** Benzoresinol in konzentrierte Salpetersäure eingetragen, löste sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Untersalpetersäure. Wurde die so bereitete gelbliche Lösung in kaltes Wasser gegossen, so schieden sich gelbe Flocken aus, die abfiltriert und so lange gewaschen wurden, bis das abfließende Wasser mit Diphenylamin nicht mehr reagierte. Der getrocknete Niederschlag war löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, konnte jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden, sondern blieb immer amorph zurück. Nach der gewöhnlichen Methode mit metallischem Natrium geglüht, konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Der Rückstand schmeckte nicht bitter und gab keine Pikrinsäurereaktion.

## 2. Resinotannol.

Um das Resinotannol analysenrein zu erhalten, führte ich es, wie früher angegeben, in die Kaliumverbindung über und fällte es daraus öfters aus, was so oft wiederholt wurde, bis eine Probe geglüht, keinen Rückstand mehr hinterließ. Bei gelinder Wärme getrocknet, stellt dasselbe ein geruch- und geschmackloses, neutral reagierendes, hellbraunes Pulver dar. Es löst sich in Alkohol mit brauner Farbe auf, ist aber bedeutend schwerer löslich als das Benzoresinol; etwas leichter löst es sich in mit wenig Wasser verdünntem Alkohol, ebenso löst es sich mit brauner Farbe in verdünnter Kalilauge, scheidet sich jedoch auf Zusatz von konz. Kali nicht aus, auf welcher Eigenschaft seine Trennung von Benzoresinol beruht. Ferner löst es sich in Aceton und Ammoniak. Eisessig löst es nicht vollständig auf, leicht dagegen mit tiefrotbrauner Farbe auf Zusatz von wenig Wasser. Von Chloroform, Benzol, Äther und Toluol werden nur Spuren aufgenommen. Wird eine alkoholische Lösung in der Kälte mit alkoholischem Kali versetzt, so fällt aus der konzentrierten Lösung ein amorpher Niederschlag von Resinotannolkalium aus. In konz. Schwefelsäure löst sich Resinotannol mit tiefrotbrauner Farbe auf; durch konz. Salpetersäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Die rotbraune Lösung von Resinotannol in konz. Schwefelsäure wurde spektralanalytisch untersucht; eine verdünnte Lösung absorbiert das Blau und Violett. Bei fortschreitender Konzentration erscheint ein sehr mattes Band, dessen Grenzen sich

nicht genau bestimmen lassen, dessen Mitte aber ungefähr bei der Wellenlänge 500 liegt; dieses Band wird bei weiterer Steigerung der Konzentration von der gegen Rot fortschreitenden Endabsorption des Blau verschlungen, welche Endabsorption mit steigender Konzentration der Lösung immer weiter gegen Rot vorrückt.

Löst man gereinigte Benzoë d. h. solche, welche man durch Lösen von Benzoë in Äther, Filtrieren und Eindampfen der von Holzstückchen befreiten Flüssigkeit erhält, in konz. Schwefelsäure auf, so resultiert ebenfalls eine tiefrote Lösung. Verdünnte Lösungen zeigen das Benzoëresinolband zwischen Wellenlänge 530 und 550 sehr matt, ebenso auch das Resinotannolband zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und b. Beide Bänder fließen bei Steigerung der Schichtendicke der Lösung zu einem breiten und dunklen Absorptionsband zwischen Wellenlänge  $\lambda = 550$  und  $\lambda = 490$  zusammen, welches Band mit der Endabsorption des Blau durch einen Schatten verbunden ist, dessen Grenzen sich nicht scharf angeben lassen. In noch dickerer Schicht wird Blau und Grün bis  $\lambda = 570$  absorbiert; zwischen  $\lambda = 590$  und  $\lambda = 610$  tritt ein außerordentlich schwaches neues Absorptionsband auf, welches die gleiche Lage hat, wie das oben bei Benzoëresinol erwähnte Band. Die Endabsorption verschlingt also beide oben erwähnte Bänder. Steigert man die Schichtendicke weiter, so tritt das eben erwähnte Band bei  $\lambda = 600$  etwas kräftiger hervor, um aber bei weiter gesteigerter Schichtendicke nun ebenfalls von der gegen Rot vorrückenden Endabsorption verschlungen zu werden. Dicke Schichten lassen nur Rot durch.

Dieses spektralanalytische Verhalten der Benzoë in konz. Schwefelsäure, welches auf einem Gehalt von Benzoëresinol und Resinotannol beruht, dürfte als eine Identitätsreaktion der Benzoë zu benützen sein.

Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von Resinotannol wird durch Eisenchlorid braunschwarz, durch Bleiacetat hellbraun und durch Kaliumbichromat rotbraun gefällt. Löst man Resinotannol in verd. Alkohol und setzt verdünnte Leimlösung zu, so wird es gefällt; allerdings wird Leim durch Alkohol allein auch gefällt. Ich führte vergleichende Proben aus, indem ich Alkohol mit Wasser versetzte und zwar mit gleich viel wie die alkoholische Lösung von Resinotannol; der durch die Leimlösung dabei entstehende Nieder-

schlag war bei weitem voluminöser, als der nur mit verdünntem Alkohol allein erhaltene.

Die Reaktionen mit Ferrichlorid, Bleiacetat, Kaliumbichromat und Leimlösung deuten auf eine gerbstoffartige Natur des Resinotannol hin. Übergießt man Resinotannol mit konz. Salzsäure, so färbt es sich glänzend schwarz, eine Eigenschaft, die es mit dem Eichenphlobaphen<sup>1)</sup> teilt. Wird es zum Zwecke der Schmelzpunktbestimmung erhitzt, so färbt es sich von 195—200° C. dunkler und sintert zusammen, weiter erhitzt, zersetzt es sich vollständig, ein eigentliches Schmelzen konnte nicht beobachtet werden. Auch diese Eigenschaft hat das Resinotannol mit den Gerbstoffen gemeinsam. Trotz vielfacher Versuche konnte es aus keinem seiner Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden. Die Elementaranalysen im Sauerstoffstrom ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

- I. 0,1724 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,456 g CO<sub>2</sub> und 0,1134 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1864 g derselben Substanz gaben 0,4915 g CO<sub>2</sub> und 0,12 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0,1638 g Substanz, bei 110° C. getrocknet, ergaben 0,433 g CO<sub>2</sub> und 0,1033 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0,1330 g Substanz, bei 105° C. getrocknet, ergaben 0,3538 g CO<sub>2</sub> und 0,0818 g H<sub>2</sub>O.
- V. 0,1740 g Substanz, bei 115° C. getrocknet, ergaben 0,4620 g CO<sub>2</sub> und 0,1085 g H<sub>2</sub>O.
- VI. 0,1956 g Substanz, bei 110° C. getrocknet, ergaben 0,5213 g CO<sub>2</sub> und 0,1216 g H<sub>2</sub>O.
- VII. 0,1130 g Substanz, bei 120° C. getrocknet, ergaben 0,2989 g CO<sub>2</sub> und 0,0712 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden:

|     | I.     | II.    | III.    | IV.    | V.     | VI.    | VII.   |
|-----|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| C = | 72,1 % | 71,9 % | 72,09 % | 72,5 % | 72,4 % | 72,6 % | 72,1 % |
| H = | 7,4 "  | 7,6 "  | 7,0 "   | 6,8 "  | 6,9 "  | 6,9 "  | 7,0 "  |

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>

C. 72,0

H. 6,66

Aus diesen Prozentzahlen wurde für das Resinotannol die Formel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> berechnet.

Auch mit dem Resinotannol sind Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode ausgeführt worden; da sich jedoch

<sup>1)</sup> Böttinger, Annal. d. Chemie 202, 278.

das Resinotannol mit tief braunroter Farbe in dem geschmolzenen Phenol löste, konnte der Erstarrungspunkt nicht genau beobachtet werden.

**Resinotannol-Kaliumverbindung.** Um die Kaliumverbindung aus Resinotannol rein darzustellen, löste ich dasselbe in möglichst wenig konzentriertem Alkohol und fällte die filtrierte Lösung mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge. Der braune, amorphe Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltriert und so lange mit konzentriertem Alkohol gewaschen, bis derselbe nicht mehr braun abfloß. Der braune Niederschlag wurde dann bei sehr gelinder Wärme getrocknet, wobei er sich schwarzbraun färbte.

In Alkohol und Äther ist diese Kaliumverbindung unlöslich; frisch bereitete ist sie in Wasser sehr leicht löslich, zersetzt sich aber schon beim Trocknen und nach längerem Aufbewahren in freies Resinotannol. Aus der wässerigen Lösung wird durch verdünnte Säuren das Resinotannol leicht wieder abgeschieden. Erhitzt bläht es sich auf und verkohlt.

Um das Kalium zu bestimmen, wurde die Substanz in der Platinschale verbrannt, mit verdünnter Schwefelsäure in Kaliumsulfat umgewandelt und als solches gewogen.

- I. 0,5284 g Substanz, bei 130° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,1274 g  $K_2SO_4$   
 II. 0,6226 g Substanz, bei 120 bis 130° C. getrocknet, ergaben 0,2026 g  $K_2SO_4$ .  
 III. 1,0366 g Substanz, bei 120 bis 130° C. getrocknet, ergaben 0,2536 g  $K_2SO_4$ .

|     | Gefunden |         |        | Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4K$ . |
|-----|----------|---------|--------|------------------------------------|
|     | I        | II      | III    |                                    |
| K = | 10,8 %   | 11,04 % | 10,9 % | 11,53 %                            |

Daß das gefundene Kalium nicht besser mit der theoretisch berechneten Menge übereinstimmt, kommt daher, daß diese Kaliumverbindung sich nach und nach zersetzt und Resinotannol abspaltet. Immerhin stimmen die Analysen doch so, daß danach unzweifelhaft eine Monokalium-Verbindung nachgewiesen ist.

Um das Wasser zu bestimmen, erhitze ich das Resinotannolkalium im Trockenschrank auf 110° C. bis zum konstanten Gewichte.

- I. 0,7644 g Substanz verloren 0,0408 g Wasser.  
 II. 0,7790 " " " 0,0399 " "  
 oder in Prozenten

| I            | II           | Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4K + H_2O$ . |
|--------------|--------------|---|
| 5,3 % $H_2O$ | 5,1 % $H_2O$ | 5,05 % $H_2O$ .                           |

Dem Resinotannolkalium kommt somit die Formel  $C_{18}H_{19}O_4K + H_2O$  zu.

**Bromierungsversuch des Resinotannols.** Resinotannol wurde in Essigsäure, der einige Tropfen Wasser zugefügt waren, gelöst, dann tropfenweise Brom zugegeben, wodurch sich das Gemisch stark erwärmte und Ströme von Bromwasserstoff entwickelte. Nachdem man so lange erwärmt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen und in Wasser gegossen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erhält man einen rotbraunen, amorphen Rückstand, der in Alkohol leicht löslich, in Chloroform, Essigsäure und Äther nur teilweise löslich ist. Krystallisiert konnte er nicht erhalten werden. Mit Kalk geglüht, liefs sich mit Silbernitrat ein starker Gehalt von Brom nachweisen.

**Resinotannol-Aethyläther.** Zur Darstellung dieses Aethers wurde Resinotannol in Alkohol gelöst und mit Jodäthyl und etwas Kali drei Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Reaktionsgemenge krystallisierte beim Erkalten Jodkalium aus. Zur Trockne verdampft, versuchte ich den Rückstand in Alkohol zu lösen; er war jedoch nur noch teilweise löslich, leicht dagegen in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. In Wasser gegossen, schieden sich braune Flocken aus, die abfiltriert, gewaschen und noch einige Male in ähnlicher Weise aus einer Alkohol-Chloroformlösung gefällt wurden.

Getrocknet stellt der Resinotannoläther ein leichtes, hellbraunes Pulver dar, das sich in Alkohol, Aether, Ammoniak und Kalilauge nur in geringer Menge löst, leicht dagegen in Chloroform und Essigsäure löslich ist. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden. Erhitzt, verhält es sich ähnlich wie das Resinotannol.

Im Sauerstoffstrom verbrannt, ergab die Elementaranalyse, der bei 100° getrockneten Substanz folgende Zahlen:

|   |  |
|---|--|
| 0,0897 g Substanz gaben 0,2413 g $CO_2$ und 0,0603 g $H_2O$ |  |
| Gefunden:   | Berechnet für $C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$ . |
| C. 73,3 %   | 73,17 %  |
| H. 7,46 %   | 7,31 %   |

Sowohl obige Analyse, als auch diejenige des Resinotannolkalium, beweist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Dafs das Resino-



tannol unzweifelhaft ein Alkohol ist, soll später durch die Verseifung seines Zimtsäureesters nachgewiesen werden.

Verhalten von Resinotannol gegen konz. Salpetersäure. Circa 10 g Resinotannol wurden mit konz. Salpetersäure in einem Kolben übergossen und schwach erwärmt; unter Entwicklung von Stickstoffoxyden löste es sich bald zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit, die in Wasser gegossen in hellgelben Flocken ausfielen, sich aber beim Erwärmen vollständig lösten. Die filtrierte intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, von Neuem der Rückstand mit Wasser versetzt und eingedampft, bis alle Salpetersäure sich verflüchtigt hatte. Der Rückstand löst sich in heißem Wasser mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung färbt Wolle gelb, reagiert sauer und schmeckt stark bitter. Wird die heiße Lösung mit einer heißen Lösung von Cyankalium versetzt, so färbt sie sich zunächst dunkelrot und scheidet beim Erkalten braunrote Schuppen aus. Wird die konzentrierte gelbe Lösung mit Kali neutralisiert, so fallen glänzende Blättchen aus, die mit Alkohol gewaschen wurden und sich als pikrinsaures Kalium erwiesen. Aus sämtlichen angeführten Reaktionen geht mit Sicherheit hervor, daß Resinotannol durch konz. Salpetersäure glatt in Pikrinsäure übergeführt wird.

Oxydationsversuch des Resinotannols. Da die Phlobaphene Oxydationsprodukte der Gerbstoffe sind, das Resinotannol aber Gerbstoffcharakter zeigt, so war vorauszusehen, daß bei der Oxydation desselben ein Phlobaphen resultieren würde. Zuerst versuchte ich, Resinotannol in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydieren. Ich löste es in verdünntem Kali und setzte von Zeit zu Zeit Kaliumpermanganatlösung zu, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Die Flüssigkeit erwärmte sich, sie wurde filtriert, und der Rückstand ausgewaschen und getrocknet. Doch konnte weder durch Alkohol noch durch Chloroform demselben irgend etwas entzogen werden.

Ich versuchte nun die Oxydation in saurer Lösung mit verd. Salpetersäure vorzunehmen. Resinotannol wurde zu diesem Zwecke in Essigsäure gelöst; der filtrierten Flüssigkeit setzte ich einige

Tropfen verdünnte Salpetersäure zu. Die vorher klare Lösung trübte sich sofort und schied einen rötlich gelben Niederschlag ab. Nachdem noch circa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt worden war, goß ich die Flüssigkeit in kaltes Wasser und filtrierte den sich ausscheidenden Niederschlag ab. Der noch feuchte Niederschlag wurde nun mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten setzte sich der Niederschlag gut ab, wurde filtriert und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser die Diphenylaminreaktion nicht mehr gab.

Getrocknet stellte dieses Produkt ein braunschwarzes Pulver dar, welches erhitzt verpuffte und mit Natrium geglüht, starke Stickstoffreaktion gab. Da dieses Pulver nur noch zum Teil in Alkohol löslich war, so versuchte ich die Bestandteile desselben von einander zu trennen. Durch tagelanges Kochen am Rückflusskühler mit Alkohol gelang es mir, diesen Körper in einen stark Stickstoffhaltigen und einen nur Spuren von Stickstoff haltenden zu zerlegen, von denen der erstere in Alkohol löslich war, der letztere nicht. Es hatte also die stark verdünnte Salpetersäure genügt, um neben einer Oxydation noch eine Nitrierung zu bewirken. Trotz tagelangem Kochen mit Alkohol wollte es mir jedoch nicht gelingen, den Spuren von Stickstoff haltenden Körper völlig von der andern Verbindung zu befreien.

Dieser Spuren von Stickstoff haltende Körper, der als Oxydationsprodukt des Resinotannols anzusehen ist, hat eine dunkelrote Farbe und verhält sich gegen Lösungsmittel anders, als das Resinotannol; er ist nur noch spurenweise löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, leicht dagegen löslich in fixen Alkalien und Ammoniak, in welchen er sich mit dunkelrotbrauner Farbe löst und durch Säuren sich in rötlichen Flocken wieder abscheidet. Da das Oxydationsprodukt in Alkohol und Chloroform nicht löslich ist, so war leicht begreiflich, weshalb ich dem mit Kaliumpermanganat behandelten Resinotannol mit diesen Lösungsmitteln nichts entziehen konnte; es wäre daher bei einer Wiederholung des Versuches mit Permanganat das Reaktionsprodukt mit Alkalien auszuziehen. Dem äußern Aussehen, sowie den Löslichkeitsverhältnissen nach zu schließen, verhält sich dieses Oxydationsprodukt vollständig wie ein Phlo-

baphen.<sup>1)</sup> Sobald, es mir gelungen sein wird, dasselbe vollständig Stickstoff frei zu erhalten, werde ich es behufs weiterer Vergleichung mit den Phlobaphenen der Elementaranalyse unterwerfen.

Reduktionsversuch des Resinotannols. Diese Versuche wurden zuerst in alkalischer Lösung ausgeführt; ich löste Resinotannol in Alkohol und setzte metallisches Na. in kleinen Stücken zu, wobei sich sofort ein dicker Niederschlag von Resinotannolnatrium ausschied. Ich versuchte daher in saurer Lösung eine Reduktion vorzunehmen. Resinotannol wurde in Essigsäure gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit etwas Zinkstaub zugegeben; 8 Tage lang wurde diese Behandlung fortgesetzt. Die anfangs tief rotbraune Lösung färbte sich allmählig heller. Auf Zusatz von

---

<sup>1)</sup> Über „die Bildung von Phlobaphenen“ äußert sich Tschirch in der Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie (No. 7, 1891) wie folgt:

„Die Gerbstoffe kommen mit wenigen, noch näher zu untersuchenden Ausnahmen in der lebenden Pflanze stets im Zellsafte gelöst vor. Beim Absterben der Pflanze, z. B. beim Trocknen der Drogen, imbibirt sich stets die Zellmembran mit der Gerbstofflösung, indem der Plasmasclauch für die Lösung permeabel wird.

Die im Zellsafte gelösten Gerbstoffe oxydieren sich direkt, oder, wenn sie Glykosidcharakter tragen, nach erfolgter Spaltung, an der Luft bald rasch, bald langsam, bald gar nicht zu rotbraunen Phlobaphenen. Wo die Bildung von Phlobaphenen stattfindet, und das geschieht in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, imbibirt also das Phlobaphen die Zellmembranen des abgestorbenen Pflanzenteils, und dieselben erscheinen rotbraun gefärbt. Diesem Verhalten verdanken z. B. die Chinarinden, die Zimtrinden, die Sassafraswurzel, altes Filixrhizom und viele andere ihre braune Farbe. Der Farbstoff des abgestorbenen Pflanzenteils hat hier seinen Sitz stets in der Membran.

Zu den Phlobaphenen gehören Chinarot, das Oxydationsprodukt der Chinagerbsäure, das Tormentillrot (im Rhizom von *Potentilla Tormentilla*), das Filixrot (in alter *Rhizoma Filicis*), das Ratanhiarot (in *Rad. Ratanhiae*), das Eichenrot (in *Cort. Querc.*), das Illiciumrot (in den Fruchtschalen von *Illicium anisatum*), das Nelkenrot (in den *Caryophylli*), das Zimtröt (in *Cort. cinnamomi*), das Kinorot, Catechuröt u. a. Die Phlobaphene sind also nicht auf die Rinden beschränkt.

Die Gerbstoffe der Eichen und Rhusgallen, wie überhaupt alle oder doch die Mehrzahl der sog. „pathologischen“ Gerbstoffe oxydieren sich an der Luft gar nicht oder nur sehr langsam, es tritt also eine Phlobaphenbildung nicht ein, der Gerbstoff des Rhizomes von *Aspidium Filix Mas* geht langsam in das Filixrot, der Gerbstoff der Chinarinden dagegen sehr rasch in Chinarot über. Ich habe bei *Cinchona succirubra* in Java mit der Uhr in der Hand den Übergang verfolgt. Schon nach 15 Sekunden beginnt die unmittelbar nach dem Loslösen farblose Rinde sich zu röten.“

Wasser fielen fast weiße Flocken aus, die möglichst rasch abfiltriert und ausgewaschen wurden. Da der Niederschlag sich aber nicht vollständig aschefrei erwies, so löste ich ihn in Alkohol auf und fällte ihn mit salzsäurehaltigem Wasser. Der Niederschlag fiel aber schon etwas gelblich gefärbt aus; er wurde rasch abfiltriert, gewaschen und ein Teil bei gelinder Wärme, der andere über Schwefelsäure getrocknet. Leider färbten sich aber beim Trocknen beide wieder braungelb. Es war offenbar hierbei eine Reduktion eingetreten, was aus der Entfärbung der Resinotannollösung hervorgeht. Das Reduktionsprodukt wurde jedoch, trotz aller Vorsicht, durch den Luftsauerstoff wieder zu Resinotannol oxydiert.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Resinotannol. Circa 30 g Resinotannol wurden in einer Nickelschale mit der vierfachen Menge Kalihydrat verschmolzen; es blähte sich anfangs in dem schmelzenden Kali sehr stark auf, die Schmelze fing bald an sich gelb zu färben. Ich erhitze so lange weiter, bis Alles gleichmäßig verteilt war und ließ circa 15 Minuten im ruhigen Flusse. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es schied sich eine schwarze schmierige Masse ab, von welcher abfiltriert wurde. Die klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit hatte einen penetranten, fäkalartigen (Skatol, Indol) Geruch. Die Hälfte der Lösung wurde behufs Gewinnung etwa vorhandener Fettsäuren auf dem Sandbade destilliert. Ein schwach sauer reagierendes, stinkendes Destillat ging über, welches mit Soda neutralisiert und eingedampft wurde. Die zurückbleibende Lauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten wenig ölige Fettsäure, die dem Geruch nach zu schließen Buttersäure war, leider sich aber als zu wenig erwies, um die Säure näher zu identifizieren.

Die andere Hälfte der Lösung, sowie das bei der Destillation in der Retorte Zurückbleibende wurden vereinigt, verschiedene Male mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und versucht, Krystalle daraus zu erhalten. Da nach einigen Wochen sich aus der stark eingeeengten Lauge keine Krystalle ausschieden, versetzte ich die vorher etwas [mit Wasser

verdünnte Flüssigkeit mit einer Lösung von essigsauerm Blei und filtrierte.

Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten einen gelben, öligen Rückstand, der sich als Phenol erwies, was leicht am charakteristischen Geruch, an der Bildung von Tribromphenol durch Bromwasser und an der Farbenreaktion mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat nachgewiesen werden konnte. Phloroglucin und Resorcin dagegen konnten nicht nachgewiesen werden.

Der oben durch Fällen mit essigsauerm Blei erhaltene Niederschlag wurde gut ausgewaschen, noch feucht in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die klare, vom schwarzen Schwefelblei abfließende Flüssigkeit hinterließ nach vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbad eine braune amorphe Masse, die behufs weiterer Reinigung in Wasser gelöst und tropfenweise so lange mit Bleiacetat versetzt wurde, bis die in die Flüssigkeit hineinfallenden Tropfen nicht mehr einen braunen, sondern einen weißen Niederschlag hervorriefen. Die so durch fraktionierte Fällung gereinigte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert und eingedampft. Der zurückbleibende, bedeutend heller gefärbte Rückstand krystallisierte aus der wässrigen Lösung in Nadeln aus, die durch Behandeln mit Tierkohle weiter gereinigt wurden. Die so durch wiederholtes Umkrystallisieren erhaltenen weißen Nadeln, zeigten einen Schmelzpunkt von  $198^{\circ}\text{C}$  (unkorr.). Die Lösung derselben in Wasser wurde durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; auf Zusatz von wenig Sodalösung ging die Färbung in Blau auf weiteren Zusatz in Rot über.

Die Elementaranalyse des bei  $105^{\circ}\text{C}$  getrockneten Körpers ergab:

0,1192 g Substanz gaben 0,2396 g  $\text{CO}_2$  u. 0,0472 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:

54,8% C

4,3% H

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$

54,5% C

3,9% H

Vorliegende Substanz war also Protocatechusäure.

Zimtsäureresinotannol- und Zimtsäurebenzoesinolester. Ich hatte die Beobachtung gemacht, daß, wenn ich das Rohharz der Benzoë mit gespannten Wasserdämpfen behandelte, das anfangs in der Wärme seidenglänzende, weiche Harz nach und nach

spröder wurde, und die weiße Farbe mehr und mehr in braun überging. Jeden Morgen waren aus dem erkalteten Wasser, in welchem tags vorher das Benzoëharz gekocht worden war, weiße Nadeln auskrystallisiert, die sich als Zimtsäure erwiesen. Aus diesem Verhalten schloß ich, daß in dem Harze irgend ein Ester vorhanden sein mußte, der durch die Wasserdämpfe verseift, Zimtsäure lieferte. Um diesen eventuell vorhandenen Ester aus der Benzoë zu isolieren, verfuhr ich wie folgt:

Da der Ester möglicherweise sehr leicht verseifbar war, mußte ich vor Allem auf Anwendung ätzender Alkalien bei der Darstellung verzichten. Benzoë wurde in Äther gelöst und filtriert; die Lösung reagierte stark sauer von den darin vorhandenen freien Säuren. Die ätherische Benzoëlösung wurde nun mit Petroläther versetzt; in diesem ist Styracin und Benzoëssäure löslich; auf den Boden setzte sich ein gelbliches Harz ab. Die Flüssigkeit wurde einige Zeit stehen gelassen und das abgeschiedene Harz noch einmal in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Um die letzten Spuren freier Säure diesem harzartigen Körper zu entziehen, löste ich denselben in Äther und schüttelte ihn in der Kälte 5 Minuten lang mit 1 Proz. Sodalösung.

Die so resultierende ätherische Lösung reagierte vollständig neutral und wurde bei sehr gelinder Wärme vom Äther befreit. Es hinterblieb ein hellgelb gefärbtes colophoniumartiges Harz, das vollständig geschmack- und geruchlos war, und wie nachstehende Untersuchung lehrt, aus einem Gemisch von Zimtsäureresinotannolester und Zimtsäurebenzoresinolester bestand.

In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem erweicht es dagegen zu einer seidenartigen, weißen, weichen, lange Faden ziehenden Masse. Getrocknet ist es bei gewöhnlicher Temperatur äußerst spröde und läßt sich leicht zu einem weißen Pulver verreiben. In Alkohol und Äther löst es sich sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, ferner ist es löslich in Eisessig. In heißem Benzol und Chloroform ist es ebenfalls löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten teilweise wieder aus. Unlöslich ist es in Petroläther, auf welcher Eigenschaft auch die Darstellung beruht. Kalilauge löst es mit gelber Farbe auf. Aus keinem seiner Lösungsmittel konnte es krystallisiert erhalten werden. Es schmilzt unter starkem Schäumen bei 76 ° C. (unkorr.). Frisch bereitet und gepulvert ist es fast weiß,

(Fortsetzung in Heft 2.)

wird aber am Licht nach und nach brűnlich gefűrbt. Beim Zerreiben ist es elektrisch. Eine alkoholische Auflűsung fűrbt sich mit Eisenchlorid grűn, mit Bleiacetat giebt sie einen weisűlichen, dicken Niederschlag.

War vorliegender Kűrper ein Ester, so műűten bei der Verseifung desselben ein Alkohol und eine Sűure als Spaltungsprodukte resultieren.

Einige Gramme dieses Kűrpers wurden mit Kalilauge daher einige Stunden auf dem Wasserbad am Rűckflusűkűhler erwűrmt und die gelb gewordene Flűssigkeit alsdann mit verdűnnter Salzsűure schwach angesűuert; es schieden sich beim Erkalten gelbgefűrkte Krystallnadeln ab, die sich in kochendem Wasser auflűsten und so von dem ebenfalls ausgeschiedenen braunen Harz, das in heisűem Wasser unlűslich ist, leicht durch Filtrieren getrennt werden konnten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heisűem Wasser und unter Zuhűlfenahme von Thierkohle gelang es, diese Krystalle ganz weisű zu erhalten. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 133<sup>o</sup> C. und gaben, mit Kaliumpermanganat erwűrmt, intensiven Bittermandelűlgeruch.

Die Elementaranalyse ergab :

0,1862 g Substanz gaben 0,4986 g CO<sub>2</sub> u. 0,0968 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden:

73,02 % C

5,7 % H

Berechnet fűr C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

72,9 % C

5,4 % H

Die durch Spaltung des Esters erhaltene Sűure erwies sich somit als Zimtsűure.

Um den braunen, harzartigen Kűrper, der sich nach dem Ansűuern mit Salzsűure aus der alkalischen Lauge ausgeschieden hatte, zu untersuchen, wurde er in verdűnnter Kalilauge gelűst und unter Kochen mit konz. Kalilauge versetzt; nach dem Erkalten schieden sich aus der Lauge Krystallnadeln ab, die mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Zur Reinigung wurden dieselben in heisűem Wasser gelűst und heisű von Neuem mit konz. Kali ausgefűllt, was so oft wiederholt wurde, bis die sich ausscheidenden Nadeln vűllig weisű waren. Diese Krystalle erwiesen sich als Benzoresinolkalium. In Wasser gelűst und mit Salzsűure angesűuert, fűllt das reine Benzoresinol aus, das ausgewaschen und getrocknet sűmtlűche

früher angegebenen Reaktionen des Benzoëresinols giebt. Der Schmelzpunkt wurde bei  $273^{\circ}\text{C}$ . gefunden.

Die Elementaranalyse des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Körpers ergab:

0,1009 g Substanz gaben 0,283 g  $\text{CO}_2$  u. 0,0962 g  $\text{H}_2\text{O}$

Gefunden:                      Berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$

76,49 % C                      76,8 % C

10,59 % H                      10,6 % H

Die vom Benzoëresinolkalium abfiltrirte, alkalische, braune Lauge wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf sich ein braunes Harz abschied, das abfiltrirt und so lange gewaschen wurde, bis das abfließende Wasser nicht mehr sauer reagierte. Das bei gelinder Wärme getrocknete Pulver löste sich in konzentriertem Alkohol; mit alkoholischem Kali versetzt, fiel ein körniger, amorpher Niederschlag aus, der nach 24 stündigem Stehenlassen an der Kälte abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen wurde. Aus der abfließenden Lauge konnte, durch Versetzen mit salzsäurehaltigem Wasser und Lösen des ausgeschiedenen Harzes in Alkohol, durch Fällen mit alkoholischem Kali eine neue Menge von dem sich als Resinotannolkalium erweisenden Körper erhalten werden. Durch Lösen dieser Kaliverbindung in Wasser und Fällen mit Salzsäure fiel das Resinotannol als amorpher, brauner Niederschlag aus, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde, und in seinen Eigenschaften vollständig mit dem früher beschriebenen Resinotannol übereinstimmte.

Die Elementaranalyse des bei  $120^{\circ}\text{C}$  getrockneten Körpers ergab:

0,1327 g Substanz gaben 0,3502 g  $\text{CO}_2$  und 0,087 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:                      Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$

71,9 % C.                      72,0 % C.

7,2 % H.                      6,66 % H.

Aus obigen Thatsachen geht also klar hervor, daß jener in der Benzoë vorhandene Ester aus einem Gemisch von Zimtsäureresinotannolester und Zimtsäurebenzoëresinolester besteht; der erstere ist in weitaus vorherrschender Menge darin vorhanden.

Früher schon habe ich durch die Darstellung von Aethern bewiesen, daß die beiden Körper Resinotannol und Benzoëresinol eine Hydroxylgruppe enthalten; dadurch, daß es mir gelungen ist, durch Spaltung des in der Benzoë vorgebildeten Esters zu Zimtsäure einerseits, und Resinotannol und Benzoëresinol andererseits, zu gelangen, geht mit Sicherheit hervor, daß sowohl Resinotannol, als auch Benzoë-



resinol zwei Alkohole sein müssen, die mit Zimtsäure gepaart, jenen in großer Menge in der Benzoë vorhandenen Ester bilden.

Durch eine quantitative Verseifung und Bestimmung des, in der Benzoë in ziemlich bedeutender Menge vorkommenden Resinotannol- und Benzoresinolzimtsäureesters erhielt ich vollständig übereinstimmende Zahlen; doch behalte ich mir vor, nähere Untersuchungen darüber anzustellen, deren Resultate ich mir erlauben werde in einer demnächst erscheinenden Publikation zu veröffentlichen.

Aus Obigem geht hervor, daß die drei Harze der früheren Autoren,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  genannt, nichts anderes waren, als Gemische von mehr oder weniger stark verseiften Zimtsäureresinotannol- und Zimtsäurebenzoresinolester, und zwar ist das weiße  $\alpha$  Harz, als in Äther leicht löslich, der weniger stark verseifte Ester, während das  $\gamma$  Harz, durch Behandeln mit Soda erhalten, am meisten gespalten ist. Es ist daher auch leicht erklärlich, daß man durch anhaltendes Kochen mit Sodalösung die drei Harze  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  vollständig in  $\gamma$  Harz überführen konnte, ebenso verständlich ist es auch, warum die drei Harze mit Kalilauge und Kaliumpermanganat erhitzt, alle Bittermandelölreaktion gaben.

Um einen weiteren Beleg für vorstehende Anschauung beizubringen, habe ich versucht, die Zimtsäureester des Resinotannols und Benzoresinols künstlich darzustellen.

Um vorerst den Zimtsäurebenzoresinolester zu erhalten, löste ich Benzoresinol in reinem Äther, setzte Zimtsäure, ebenfalls in Äther gelöst, zu, leitete trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung ein, verjagte dann durch gelindes Erwärmen den größten Teil des Salzsäuregases und schüttelte die etwas gelb gefärbte ätherische Lösung mit ganz verdünnter Sodalösung, um den Zimtsäureüberschuß und die Salzsäure wegzuschaffen. Die ätherische Flüssigkeit wurde nun wiederholt, aber möglichst rasch, so lange mit ganz verdünnter Sodalaugé geschüttelt, bis sie völlig neutral reagiert, dann wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt und die sorgfältig davon befreite ätherische Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunstet. Es blieb eine weiße, schwach gelblich gefärbte, amorphe Masse zurück, die sehr angenehm fruchtartig roch, was sehr wahrscheinlich von Spuren von Zimtsäureäthylester herrührt, bedingt durch den geringen Alkoholgehalt des angewandten Äthers.

Bei 100° getrocknet ist der gebildete Ester vollständig geruchlos, löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigsäure und Benzol, ist dagegen unlöslich in Petroläther und Wasser. Erhitzt, schmilzt er bei 206° C, nachdem er schon bei 192° C anfängt zu erweichen.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Esters ergab:

0,1186 g Substanz gaben 0,3402 g CO<sub>2</sub> u. 0,094 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden:                      Berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> · C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>

78,2% C                              78,8% C

8,8% H                                8,4% H

Als Verseifungsprodukte dieses Esters erhielt ich Zimtsäure und Benzoresinol.

Um auch den Zimtsäureresinotannolester darzustellen, versuchte ich, da Resitannol in Äther nicht löslich ist, dasselbe einfach darin zu suspendieren und trockenes Salzsäuregas einzuleiten. Ich erhielt eine braunschwarz gefärbte, schmierige Masse, die ebenfalls aromatisch roch, aus der es mir aber nicht gelang einen reinen Ester zu solieren.

Von verschiedenen Autoren ist das Vorkommen der freien Benzoëssäure in der Sumatrabenzoë beobachtet worden; es schien mir von Interesse zu sein, zu konstatieren, ob auch die Zimtsäure frei darin vorkomme, oder ob sie nur als Ester darin gebunden sei. Ich stellte dartüber 2 Versuche an.

Zuerst schüttelte ich in Äther gelöste Benzoë eine Minute lang mit 1 Proz. Sodalösung. Die daraus mit Salzsäure abgeschiedene Säure zeigte nach dem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 125° C, gab, mit Kaliumpermanganat erhitzt, starken Benzaldehydgeruch und erwies sich auch ihren übrigen Eigenschaften nach als ein Gemisch von Benzoëssäure und Zimtsäure. Da man einwerfen könnte, die verdünnte Sodalösung hätte schon genügt, um die Zimtsäureester zu verseifen, so stellte ich noch einen zweiten Versuch an, indem ich in Äther gelöste Benzoë in zirka 20 Liter Wasser von 50° goß und sofort die Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden Harz abfiltrierte. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten keine Säuren aus, obgleich das Wasser sauer reagierte. Ich neutralisierte mit Soda und dampfte auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, worauf Salzsäure einen weißen Niederschlag fällte, der aus

heißem Wasser umkrystallisiert sich ebenfalls als ein Gemisch von Zimtsäure und Benzoëssäure erwies und einen Schmelzpunkt von  $125^{\circ}\text{C}$  zeigte.

Durch diese beiden Versuche glaube ich zur genüge bewiesen zu haben, daß in der Benzoë neben freier Benzoëssäure auch freie Zimtsäure vorkommt, daß letztere aber zum weitaus größten Teil als Ester an Resinotannol und Benzoresinol gebunden ist, in geringer Menge aber auch, wie schon oben angeführt, als Zimtsäurezimtester und Zimtsäurephenylpropylester darin vorkommt.

## B. Chemische Untersuchung der Rinde von *Styrax Benzoin Dryander*.

Durch die vorangegangene Untersuchung der Sumatrabenzoë war es von höchstem Interesse, die Inhaltsbestandteile der vollständig geruch- und geschmacklosen Rinde des Benzoëbaumes kennen zu lernen. Die mir von Herrn Prof. Tschirch zur Verfügung gestellte Rinde stammte von jungen Stämmchen, die, wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden war, noch nie angeschnitten waren und infolgedessen auch noch nicht geharzt hatten; außen war sie weiß-längsrissig, innen rotbraun.

Die gröblich gepulverte Rinde wog 570 g, wurde bei gelinder Wärme getrocknet, um möglichst jede Feuchtigkeit fern zu halten, und dann zweimal mit Äther ausgezogen. Ist Benzoë in der Rinde vorgebildet, so muß dieselbe als in Äther löslich sich darin vorfinden. Ein weiterer Vorteil der Ätherextraktion besteht darin, daß die Phlobaphene, an denen, dem Aussehen nach zu schließen, die Rinde reich zu sein scheint, in Äther unlöslich sind. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbes, dickes Extrakt, das ca. 5 g wog. Ein Teil davon wurde mit Kali und Kaliumpermanganat erwärmt, wobei aber keine Spur von Benzaldehyd entwickelt wurde, wodurch die Abwesenheit von Zimtsäure bewiesen ist. Ein anderer Teil des Extraktes wurde mit Wasser erwärmt und filtriert; das Filtrat reagierte schwach sauer und gab mit Eisenchlorid sehr schwache Gerbstoffreaktion, mit Kaliumbichromat dagegen reagierte es nicht, ebenso verlief ein Phloroglucinnachweis negativ. Um event. Spuren von Benzoëssäure nachzuweisen, neutralisierte ich die Lösung

mit Soda, dampfte auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein und versetzte mit verdünnter Salzsäure. Wohl schieden sich einige amorphe, braunschwarze Flocken aus, aber keine Spur von Benzoë-säure.

Um event. in dem mit Äther aus der Rinde erhaltenen Extrakt esterartige Körper nachzuweisen, erwärmte ich einen Teil desselben am Rückflusskühler einige Stunden lang mit Kalilauge; nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch aus der vorher klaren, braunen Lauge eine schwarze, amorphe, klebrige Masse ausgefällt wurde; im Filtrat konnte jedoch weder Benzoësäure noch Zimtsäure nachgewiesen werden.

Der klebrige Rückstand löste sich in heißem Alkohol und in Chloroform, setzte sich beim Erkalten jedoch in Flocken wieder ab. Obschon dieser wachsartige Körper die Gerbstoffreaktion nur sehr schwach gab, roch er doch merkwürdig intensiv und charakteristisch „loheartig“. Durch wiederholtes Ausfällen mit Wasser konnte dieses sehr wahrscheinlich aus dem Kork der Rinde stammende Wachs ziemlich weiß erhalten werden, bräunte sich aber an der Luft bald. Den Schmelzpunkt fand ich bei 76° C., in Wasser war es unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Chloroform.

Aus der Untersuchung des ätherischen Auszuges geht somit hervor, daß kein in der Benzoë vorhandener Körper in der unverletzten Rinde des Benzoë liefernden Baumes enthalten ist.

Die von Äther befreite Rinde wurde behufs weiterer Untersuchung mit 95° Alkohol ausgezogen. Der Alkohol färbte sich bald tiefrot, wurde abfiltriert, bei gelinder Wärme abdestilliert und die Rinde wiederholt mit frischem Alkohol übergossen. Trotzdem die Rinde wochenlang mit Alkohol behandelt wurde, gelang es dennoch nicht, dieselbe völlig zu erschöpfen. Sämtliche weingeistige Auszüge wurden nach dem Abziehen des Alkoholes vereinigt und zur Trockene eingedampft; es resultierten ca. 200 g eines prachtvoll rotgefärbten Extraktes.

Dieses Extrakt wurde vorläufig auf seinen Gehalt an Zucker geprüft, indem ein Teil davon mit Wasser angerührt wurde. Das Filtrat reduzierte Fehling'sche Lösung intensiv; mit einem andern Teil des Filtrats wurde die Gährungsprobe mit Hefe ausgeführt,

welche ebenfalls gährungsfähigen Zucker, und zwar in erheblicher Menge, anzeigte. Ebenso konnte im Filtrat leicht Phloroglucin nachgewiesen werden, sowohl durch die intensive Rotfärbung beim Behandeln mit konz. Salzsäure und Vanillin, als auch an der violetten Ligninreaktion.<sup>1)</sup>

Um die in der Rinde in großer Menge vorhandene Gerbsäure darzustellen, behandelte ich das aus den alkoholischen Auszügen zurückbleibende Extrakt mit warmem Wasser, filtrierte von dem sich ausscheidenden Phlobaphen ab und dampfte ein; die konzentrierte Flüssigkeit scheidet nach einigen Tagen wieder neue Mengen von Phlobaphen aus, die nach Zusatz von kaltem Wasser durch Filtrieren getrennt wurden. Nachdem die Gerbsäurelösung noch einige Male in ähnlicher Weise behandelt worden war, wurde die Lösung mit Bleiessig gefällt und filtriert. Im Filtrat konnte durch Fehling'sche Lösung leicht wieder die reduzierende Zuckerart nachgewiesen werden; der Niederschlag wurde, nach vollständigem Auswaschen, in Wasser aufgeschlemmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei abfiltriert. Die nunmehr klare, eisengrünende Gerbsäurelösung wurde vorsichtig eingedampft; sie schied aber fortwährend neue Mengen von Phlobaphen aus, gehörte also zu denjenigen Gerbstoffen, die leicht oxydiert werden.

Diese leichte Zersetzlichkeit der Gerbsäure bewog mich, das Oxydationsprodukt und Endprodukt derselben, das Phlobaphen, darzustellen und näher zu studieren. Zur Darstellung desselben erwärmte ich die Gerbsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso behandelte ich den Rest des aus der Rinde mit Alkohol erhaltenen Extraktes. Das Phlobaphen setzte sich als rotes Pulver zu Boden, das leicht abfiltriert und gewaschen werden konnte. Aus dem sauren Filtrat gelang es durch Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben, einen rötlich gefärbten Syrup zu erhalten, welcher sämtliche Reaktionen auf Phloroglucin gab, leider aber zu gering war zur näheren Charakterisierung.

Um das Phlobaphen zu reinigen, wurde dasselbe in verdünnter Kalilauge gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt, und zwar wiederholte ich dieses Lösen und Ausfällen so oft, bis das

---

<sup>1)</sup> Phloroglucin ist nach Tschirch (Pringsch. Jahrb. 1885) in den Rinden sehr verbreitet.

Phlobaphen ausgewaschen, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterließ. Das so erhaltene Phlobaphen aus dem Benzoëbaum belege ich mit dem Namen Benzophlobaphen.

Getrocknet stellt es ein glänzendes, rötlich schwarzes Pulver dar; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigsäure, Petroläther und Benzol; es löst sich dagegen leicht in verdünnten Alkalien mit tief roter Farbe auf und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Mit metallischem Natrium geglüht, erweist es sich als Stickstoff frei. Die Elementaranalyse des bei 100° C. getrockneten Phlobaphens ergab folgende Zahlen:

- I. 0,2110 g Substanz gaben 0,4782 g CO<sub>2</sub> und 0,0931 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1587 g Substanz gaben 0,3564 g CO<sub>2</sub> und 0,0733 g H<sub>2</sub>O.

Aus diesen Werten läßt sich für das Benzophlobaphen die Formel aufstellen: C<sub>51</sub>H<sub>50</sub>O<sub>21</sub>.

| Gefunden      |            | Berechnet   |
|---------------|------------|---|
| I.            | II.        | für C <sub>51</sub> H <sub>50</sub> O <sub>21</sub> |
| C. 61,3 Proz. | 61,2 Proz. | 61,3 Proz.  |
| H. 4,9 „      | 5,1 „      | 5,01 „  |

Das erhaltene Benzophlobaphen suchte ich zu reduzieren; da dasselbe aber in Essigsäure nicht löslich war, so blieb mir nichts anderes übrig, als in alkalischer Lösung die Reduktion vorzunehmen. Benzophlobaphen wurde daher in alkoholischer Kalilauge gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt und von Zeit zu Zeit Zinkstaub, der mit ganz wenig Eisenfeile vermischt war, zugesetzt. Die früher tiefrote Lösung war nach circa 8tägigem Einwirken zwar heller, aber nicht arbl = s geworden. Durch Salzsäure fiel ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus, statt wie früher dunkelrot. Es scheint also eine teilweise Reduktion stattgefunden zu haben; ich behalte mir vor, nähere Versuche besonders darüber anzustellen, ob das Reduktionsprodukt mit dem Resinotannol identisch ist.

Aus vorstehender Untersuchung geht hervor, daß in der unverletzten Rinde des Benzoëbaumes kein in der Benzoë vorhandener Bestandteil enthalten ist und daß dieselbe außer Spuren von Wachs, das aus dem Kork stammt, wenig Phloroglucin und Zucker, die in den meisten Rinden vorkommen, keinen Körper in größerer Menge enthält, als einen Gerbstoff, der beim Trocknen sehr leicht in das

Benzophlobaphen übergeht, denn wie ich erfuhr, ist die frische Rinde nicht braun gefärbt, sondern (ebenso wie Chinarinde) farblos.<sup>1)</sup>

Da nun, wie aus dem nachfolgenden botanischen Teil der Arbeit hervorgeht, der Baum ursprünglich weder Sekretbehälter, noch ein Sekret enthält, in der Rinde chemisch aber nur Gerbstoff in größerer Menge vorkommt, aus dem beim Trocknen das Benzophlobaphen entsteht, in der Benzoë aber als Hauptbestandteil das gerbstoffartige Resinotannol sich findet, so glaube ich mit ziemlicher Sicherheit annehmen zu dürfen, daß die Benzoë, sobald der Baum verletzt wird, aus dem Gerbstoff derselben gebildet wird, und daß durch rückschreitende Metamorphose nach und nach die den Gerbstoff führenden Zellen zunächst liegenden Partien aufgelöst und in Benzoë übergeführt werden.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß die Benzoë aus dem Gerbstoff gebildet wird, spricht, daß das Resinotannol, das in der Benzoë in vorwiegender Menge enthalten ist, gerbstoffartige Eigenschaften hat; ferner gelang es mir durch Oxydation des Resinotannols zu einem phlobaphenartigen Körper zu gelangen, der sich nicht nur gegen Lösungsmittel vollständig wie ein solches verhält, sondern auch in seinen übrigen Eigenschaften einem solchen ähnlich ist; als ein ferneres Moment, das für die von mir ausgesprochene Vermutung spricht, führe ich an, daß die lysigenen Räume, in welchen das Harz zuerst auftritt, in den Rindenstrahlen ihren Anfang nehmen, also dem Sitze, wo der Gerbstoff hauptsächlich abgelagert ist, und von hier aus weiter fortschreiten. (Vergl. die Fig.).

In einer schönen mir zur Verfügung stehenden Siambenzoë gelang es mir nicht, Zimtsäure nachzuweisen; auch nachdem ich die Benzoë verseift hatte, erwies sich die daraus resultierende Säure als reine Benzoëssäure. Da es von Interesse ist, auch über die Zusammensetzung der Siambenzoë, die von der Sumatra vollständig verschieden zu sein scheint, ins Klare zu kommen, so habe ich eine Untersuchung derselben vorgenommen und hoffe bald näheres darüber berichten zu können.

---

<sup>1)</sup> Tschirch, Ind. Heil- und Nutzpflanzen p. 20.

## II. Botanischer Teil.

Durch die chemische Untersuchung der Rinde des Benzoëbaumes habe ich den Beweis geliefert, daß kein in der Sumatrabenzoë nachgewiesener Körper in der Rinde von noch nicht verwundeten und in Folge dessen auch noch nicht harzenden Bäumen von *Styrax Benzoin Dryand.* vorhanden ist. Der botanische Teil dieser Arbeit beschränkt sich deshalb hauptsächlich auf eine Beschreibung der anatomischen Verhältnisse der Rinde, sowie auf die Aufsuchung der hauptsächlich Gerbstoff enthaltenden Zellen.

An der Hand von Rindenstücken, die er aus Siambenzoë hatte auslesen lassen, beschreibt Prof. Tschirch in seiner Pflanzenanatomie den Bau der Rinde, einer Rinde, die sicher einem Baum entstammt, der schon geharzt hatte.

Für die anatomische Untersuchung stellte mir Herr Prof. Tschirch in liebenswürdigster Weise sein auf Java gesammeltes und sicher bestimmtes, von noch nicht harzenden Bäumen von *Styrax Benzoin Dryander* stammendes, Material zur Verfügung, bestehend aus einem Stammstück; herrührend von einem circa 10 jährigen Baume, ferner Rinde von älteren, ebenfalls unverletzten Stämmen in wässriger Sublimatlösung aufbewahrt, und endlich vollständig trockenes, ebenfalls von älteren Bäumen stammendes Rindenmaterial, mit welchem übrigens auch die chemische Untersuchung der Rinde vorgenommen worden war.

Das Stammstück hatte einen Durchmesser von  $4\frac{1}{2}$  cm und war mit einer sehr dünnen, rötlich braunen, ziemlich glatten, mit weißen Flecken versehenen Rinde bekleidet. Die in Sublimat liegenden Rindenstücke, von älteren Bäumen stammend, haben eine rötlich braune Farbe und zeigen gegen Außen starke Borkenbildung, gegen Innen aber ein glattes Aussehen.

Die von mir untersuchte Rinde entspricht in ihrem anatomischen Bau vollständig den von Prof. Tschirch beschriebenen, aus Siambenzoë ausgelesenen Rindenstücken, ebenso fand ich in den aus Sumatrabenzoë ausgelesenen Rindenstücken, die folglich von Bäumen stammen, die schon geharzt haben, die erste Bildung der lysigenen Harzkanäle ganz analog der von Tschirch in Siamrinde beobachteten und lasse ich seine Beschreibung<sup>1)</sup> folgen:

---

<sup>1)</sup> Berichte d. deutsch. botanischen Gesellschaft Bd. VI. I.

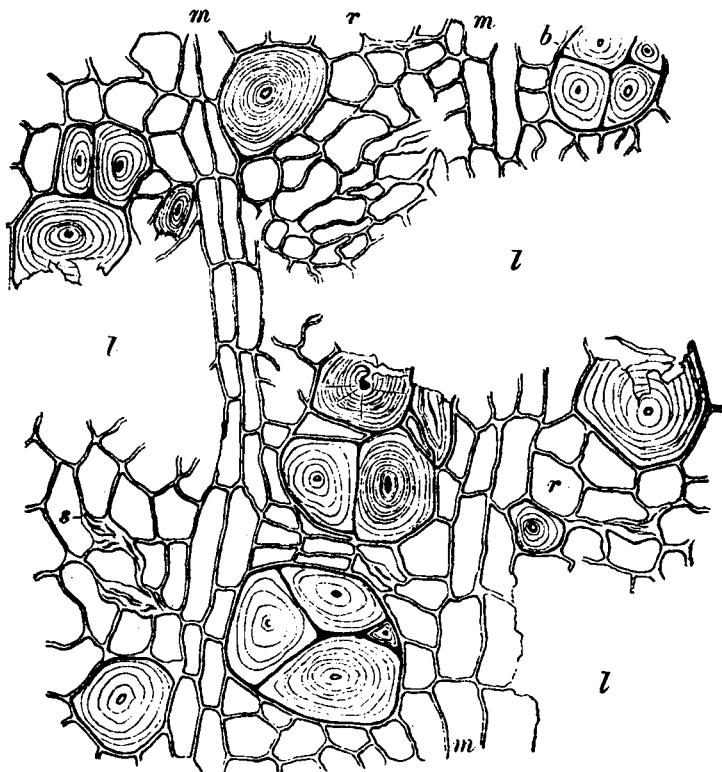


„Die Anatomie der Rinde ist einfach. Auf eine schmale Korkzone folgt die ebenfalls schmale primäre Rinde; dann folgt die breite, von Markstrahlen durchzogene sekundäre Rinde. Dieselbe besteht hier der Hauptsache nach aus Rindenparenchym (Phloëmparenchym), dessen Zellen im Querschnitte viereckig-rundlich sind und die in der Achse nicht eben stark gestreckt erscheinen. Ihre Querwände sind entweder horizontal oder mehr oder weniger geneigt — nicht selten sind sie außerordentlich stark schief gestellt. Sie sind ebenso wie die übrige Wandung der Zellen grob getüpfelt. Das Phloëmparenchym bildet radiale Reihen. Mit diesem Phloëmparenchymbändern wechseln in der sekundären Rinde in unregelmäßiger Alternanz, Gruppen von mechanischen Elementen ab, die die von mir als „Nesterbildung“ charakterisierte Erscheinung darbieten, d. h. rundliche oder längliche, sich leicht aus dem Gewebeverbande lösende, in scharfer Kontur sich gegen Markstrahlen und Phloëmparenchym absetzende Gruppen bilden. Diese Nester bestehen aus Brachysclereiden und Bastzellen. Brachysclereiden fehlen der primären Rinde ganz. Dort finden sich nun Bastzellen einzeln oder in anastomosierenden Gruppen, oft zu „federnden“ Verbänden vereinigt. Die Sclereiden der sekundären Rinde sind sehr verschieden, meist 40 bis 70  $\mu$  dick, stets aber außerordentlich stark, oft bis fast zum Verschwinden des Lumens verdickt. Die sehr stark lichtbrechende Membran zeigt Ligninreaktion. Zarte Tüpfel konnte ich nur in der primären Membran finden, dagegen zeigen die sekundären Verdickungsschichten eine sehr zarte, dichte, radiale Streifung. Die Schichten sind bisweilen undeutlich, nur gegen das Lumen zu sieht man sie stets gut. Nach Behandlung mit sehr verdünntem Kali und Alkohol treten die Schichten sehr deutlich hervor, wenn man den Schnitt in Glycerin betrachtet. Neben den kurzen Sclereiden mit abgestutzten Enden finden sich auch in großer Zahl lange bastzellartig gestreckte und lang zugespitzte Elemente (Stereiden). Begleitet werden diese Nester oder Streifen von Krystallfasern, die zahlreiche, vortrefflich ausgebildete Kalkoxalat-Krystalle enthalten. Sekretbehälter fehlen.

Die Markstrahlen sind ein- oder mehrreihig. In ihnen nimmt die Harzbildung ihren Anfang. Verfolgt man dieselbe nämlich entwicklungsgeschichtlich, d. h. untersucht man zunächst jugendliche Rindenstücke, so sieht man, wie in den Markstrahlen zunächst im Inhalt der Zellen ein bräunlicher Körper auftritt und erst dann die Zellmembranen der Verharzung anheimfallen.

Nach und nach schreitet dieselbe weiter fort, erfasst das umgebende Phloëmparenchym und endlich sogar Bastzellen und Sclereiden. Besonders an letzteren kann man, wenn der Schnitt zuvor mit Alkohol und verd. Kali behandelt wurde, sehr schön alle Stadien der Auflösung erkennen. Zuerst tritt die Schichtung deutlich hervor, dann sondern sich die Schichten schalenartig, und von außen nach innen her erfolgt

die Auflösung. Da die Auflösung immer nur an der dem lysigenen Harzkanal zugekehrten Seite erfolgt, so geht daraus hervor, daß auch hier die Auflösung der Membranen in Harz keine Erscheinung ist, die der Membran selbst eigen ist, sondern eine Erscheinung, die unter dem Einflusse von in dem lysigenen Kanal enthaltenen und wohl zunächst in den Markstrahlzellen gebildeten lösenden Agentien erfolgt. Thatsächlich schreitet die Auflösung von dem lysigenen Kanale aus in zentrifugaler Richtung fort. So entstehen im Innern der Rinde große lysigene Kanäle etc. . . . . — Wenn in der Rinde die Verharzung stark ist, wird auch der Holzkörper in Mitleidenschaft gezogen. Die Verharzung beginnt auch hier in den Markstrahlzellen. Auch hier tritt zuerst ein bräunlicher Körper im Inhalte auf, dann verharzen die Membranen, und ist erst der lysigene Kanal gebildet, so fallen der Verharzung auch die umgebenden Elemente, Gefäße, Libriform und Holzparenchym anheim.“ (Vgl. Fig.).



Harzgalle der Benzoë (nach Tschirch)

Wiesner<sup>1)</sup>, der ebenfalls die Anatomie der Benzoërinde studierte, sagte, daß die Entstehung des Benzoëharzes durchaus nicht an ein bestimmtes Gewebe des Stammes gebunden sei und sich sowohl Rinde als Holz an der Bildung der Benzoë beteilige.

Die Gerbstoffklumpen enthaltenden Zellen sind hauptsächlich in den Rindenstrahlen zu beobachten, und dort nimmt auch die Bildung des Harzes ihren Anfang. Diese Beobachtung ist von der größten Wichtigkeit und spricht für die von mir im chemischen Teil ausgesprochene Ansicht, daß die Benzoë durch Umwandlung des Gerbstoffes gebildet werde. Daß das Harz wirklich in lysigenen Kanälen entsteht, sah ich prachtvoll an einigen aus Siambenzoë ausgelesenen Rinden- und Holzstücken, an denen es mir gelang, mit dem Skalpel glatte Schiffe zu erhalten, welche die mit Harz ausgefüllten lysigenen Gänge, sogenannte Harzgallen, sehr schön veranschaulichen.<sup>2)</sup>

Zum Schlusse fasse ich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammen:

Die Sumatrabenzoë ist in Äther löslich und giebt, damit gereinigt, einen Aschengehalt von 0,01 Proz.; wie bereits früher nachgewiesen worden ist, enthält sie freie Benzoëssäure und Styrol. Ferner enthält sie laut vorstehenden Untersuchungen:

- 1) Spuren von Benzaldehyd  $C_6H_5.CO.H$ .
- 2) „ „ Benzol  $C_6H_6$ .
- 3) Circa 1 Proz. Vanillin  $C_8H_8O_3$ .
- 4) „ 1 „ Zimtsäurephenylpropylester  $C_{18}H_{18}O_2$ .
- 5) „ 2-3 „ Styrazin (Zimtsäurezimtester).
- 6) Ein Gemisch von wenig Zimtsäurebenzoresinolester mit viel Zimtsäureresinotannolester; dieses Gemisch bildet den Hauptbestandteil der Benzoë.

Die von mir untersuchte Handelsbenzoë enthält 14—17 Proz. holzige Verunreinigungen.

Neben freier Benzoëssäure kommt in der Sumatrabenzoë auch freie Zimtsäure vor, jedoch in geringer Menge; weitaus der größere Teil ist als Ester gebunden. Durch Verseifen des Gemisches von Zimtsäurebenzoresinolester und Zimtsäureresinotannolester resultieren neben Zimtsäure die beiden Alkohole:

<sup>1)</sup> Mikroskopische Untersuchungen, p. 90.

<sup>2)</sup> Tschirch, Anatomie S. 219.

das weisse, krystallisirende Benzoresinol  $C_{16} H_{28} O_2$ .

und das amorphe, braune Resinotannol  $C_{18} H_{20} O_4$ .

Von diesen wurden nachstehende Derivate dargestellt und untersucht :

### I. Benzoresinolderivate.

- |    |  |   |
|----|--|---|
| a) | die in weissen Nadeln krystallisirende Benzoresinolkalium- | Verbindung.                                     |
| b) | der „ „ „ „  | Monomethyläther<br>$C_{16} H_{25} O_2 CH_3$ .   |
| c) | „ „ „ „  | Monoäthyläther<br>$C_{16} H_{25} O_2 C_2 H_5$ . |
| d) | „ „ „ „  | Isobutyläther<br>$C_{16} H_{25} O_2 C_4 H_9$ .  |

Durch Behandeln von Benzoresinol mit concentrirter Salpetersäure resultirte ein stickstoffreies amorphes Oxydationsprodukt.

Acetylrungs- und Benzoylirungsversuche verliefen negativ, ebenso die Einwirkung von Hydroxylamin; Brom lieferte amorphe bromierte Derivate.

### II. Resinotannolderivate.

- a) die amorphe braune Resinotannolkaliumverb.  $C_{18} H_{19} O_4 K + H_2 O$   
 b) der „ „ Monoäthyläther  $C_{18} H_{19} O_4 C_2 H_5$ .

Durch Behandlung des Resinotannol mit concentrirter Salpetersäure resultirte glatt Pikrinsäure.

Mit verdünnter Salpetersäure tritt sowohl Oxydation, als Nitrirung ein; das erhaltene Oxydationsprodukt ist phlobaphenähnlich. Brom liefert amorphe, stark bromhaltige Derivate. Reduktionsversuche führten das Resinotannol in einen weissen Körper über, der aber wegen seiner leichten Oxydirbarkeit nicht näher untersucht werden konnte. Schmelzendes Kali zerlegt das Resinotannol in Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure.

Die von den früheren Autoren angeführten Harze der Benzoë, welche in  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Benzoresine getrennt wurden, erwiesen sich als ein Gemisch von wenig verseiftem mit stärker verseiftem Zimmtsäurebenzoresinol- und Zimmtsäureresinotannolester.

Die Rinde von noch nicht angeschnittenen Bäumen von *Styrax Benzoïn Dryand.* enthält neben Spuren von Wachs, wenig Phloroglucin und Zucker in grosser Menge eine Gerbsäure, die sehr leicht durch Oxydation in ihr Phlobaphen, das Benzophlobaphen übergeht, welches auf die Formel  $C_{51} H_{50} O_{21}$  stimmt.

Da in der unverletzten Rinde sich keine Sekretbehälter und keine Sekrete vorfinden, dagegen Gerbstoff in grosser Menge besonders in den Rindenstrahlen vorkommt, da ferner in der Benzoë in grosser Menge ein Alkohol, das Resinotannol, welches sich wie ein Gerbstoff verhält, enthalten ist, da endlich die Harzbildung ihren Anfang in den Rindenstrahlen nimmt, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Benzoë aus dem Gerbstoffe der Rinde entsteht, sich unter rückschreitender Metamorphose der Zellmembranen vermehrt, und sich dann in lysigenen Räumen befindet; wachsen diese Räume stark an, so bilden sie Harzgallen.

---

## 45. Notiz über die Bestandteile der Sumatra-Benzoë.

Von Ernst Schmidt.

In der vorstehenden lehrreichen Arbeit von F. Lüdý: Studien über die Sumatra-Benzoë und deren Entstehung, ist auch eine Untersuchung dieses Harzes erwähnt, welche vor einigen Jahren von Herrn C. Denner im Laboratorium des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts ausgeführt wurde. Über einen Teil der hierbei erzielten Resultate hat Herr Denner auf der Naturforscher-Versammlung zu Wiesbaden (1887) Mitteilungen gemacht, und sind hierüber kurze Notizen in die Pharmaceut. Centralhalle und in einige andere Zeitschriften gelangt. Detaillierte Angaben über diese umfangreiche Untersuchung, welche Herrn Denner sechs Jahre lang beschäftigte, sind leider nicht in die Öffentlichkeit gedrungen, da Herr Denner im Jahre 1888 die Assistentenstelle, welche er fast 14 Jahre lang am hiesigen pharmac.-chem. Institute bekleidete, mit einer Stellung in der chemischen Technik vertauschte. Dieser Wechsel in der Thätigkeit verzögerte zunächst die stilistische Abrundung des