

ungsverhältnisse beider Gase nicht die nämlichen sind, so ist es nicht wahrscheinlich, daß sie in ihren festen krystallisirten Verbindungen isomorph sind.

Hr. H. Rose hatte vor länger als 8 Jahren eine Quantität des Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoffs bereitet, und dasselbe in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt. Durch die Flamme einer Spirituslampe war der Körper von einer Stelle zur andern getrieben, und an der einen möglichst concentrirt. Durch locale Umstände begünstigt, hatten sich nach langer Zeit Krystalle des Körpers von ausgezeichnete Schönheit angesetzt, die vollkommen klar und durchsichtig waren, und einen starken Diamantglanz hatten. Die Seiten der Krystalle hatten eine Länge von einer, auch bei vielen von einigen Linien. Aber obgleich die größten Krystalle nur durch das Glas bemerkt werden konnten, und kleinere sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zur Messung eigneten, so konnte man sich doch deutlich überzeugen, daß sie keine Würfel bildeten, sondern daß sie, wie sich auch Herr G. Rose überzeugte, zum viergliedrigen Krystallisationssysteme gehörten.

Da nun der Salmiak bestimmt zum regulären Krystallisationssysteme gehört, so ergibt sich hieraus unzweideutig, daß Ammoniak und Phosphorwasserstoff in ihren Verbindungen nicht isomorph seyn können.

---

## Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Balsame;

von *Edmund Fremy.*

---

Die verschiedenen bis jetzt über die Balsame bekannt gewordenen Arbeiten hatten immer den Zweck ihren Ursprung, die Zahl der darin enthaltenen eigenthümlichen Stoffe und

die Mittel, diese von einander zu scheiden, kennen zu lehren; im Allgemeinen aber beschäftigten sie sich wenig mit den chemischen Eigenschaften dieser Körper, die von so zusammengesetzter Natur sind.

Jedermann weiß, daß die Balsame im allgemeinen durch die darin fertig gebildete Benzoesäure characterisirt sind. Um zu zeigen, wie unvollkommen unsere Kenntnisse über die Balsame waren, will ich hier nur anführen, daß der Peru- und Tolu-Balsam keine Benzoesäure enthalten, welche man darin vermuthet hatte. Ich glaube übrigens, daß die von mir vorzüglichen Thatsachen auf genügende Weise die Stelle bezeichnen werden, welche man den Balsamen in der Reihe der organischen Verbindungen anweisen muß.

Ein Balsam ist im Allgemeinen ein Gemenge mehrerer Körper. Wenn man die von Guibourt publicirten interessanten Analysen zu Rathe zieht, so wird man bemerken, daß die Balsame Benzoesäure, ein flüchtiges Oel und Harze von wechselnder Consistenz enthalten; aber die Balsame sind keine Körper von bleibender Beschaffenheit; ihre Eigenschaften ändern sich von Tag zu Tag, sie verdicken sich nach und nach und einige werden endlich ganz fest. Diese Modificationen sind ohne Zweifel von Wichtigkeit für die Untersuchung; ich habe in dieser Abhandlung dahin gestrebt, aufzufinden unter welchen Umständen sich die in den Balsamen präexistirende Säure erzeugt, aus welchem Körper sie entsteht und wie sich das Harz bildet, welchem man in fast allen Balsamen begegnet.

Zur Untersuchung und Verfolgung der Modificationen der Balsame mußte ich einen wählen, welcher noch nicht zu seinem vollkommenen Zustand der Organisation gelangt war. Indem ich eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung des Perubalsams mit der anderer Balsame voraussetzte, ließ mich der flüssige Zustand des ersteren hoffen, daß das Studium seiner Reactionen einiges Licht auf die Bildung der

Balsame werfen würde. Ich habe deshalb zuerst den flüssigen Perubalsam der Untersuchung unterworfen.

Bevor ich zu der chemischen Untersuchung des Perubalsams übergehe, muß ich hier eine Thatsache erwähnen, welche aus den in dieser Arbeit mitgetheilten Erfahrungen hervorgeht, daß nämlich die Balsame in zwei wohl unterschiedene Klassen eingetheilt werden müssen; zur ersteren gehören diejenigen, welche, wie das Benzoecharz, ein harzartiges Princip und Benzoesäure enthalten, in die zweite reihen sich diejenigen ein, welche, wie der Peru- und Tolu-Balsam, dasselbe harzartige Princip, aber keine Benzoesäure mehr, sondern Zimmtsäure zu ihren Bestandtheilen zählen.

Es ist gerade nicht auffallend, daß man bis jetzt die im Peru- und Tolu-Balsam enthaltene Säure für Benzoesäure genommen hat, denn man weiß, daß die Zimmtsäure damit die größte Analogie besitzt; die Elementaranalyse beider Säuren läßt sie aber nicht mit einander verwechseln. Bonastre hat übrigens schon angegeben, daß gewisse Balsame eine Säure fertig gebildet enthielten, welche keine Benzoesäure wäre.

#### *Perubalsam.*

Im Handel kommen zwei Sorten von Perubalsam vor, ein flüssiger und ein fester. Ich werde mich zuerst mit dem flüssigen Balsam beschäftigen, da der feste nur eine Veränderung des ersteren ist.

Der schwarze Perubalsam ist ein sehr zusammengesetzter Körper; er enthält Zimmtsäure, ein oder mehrere Harze und eine örtartige Materie, zu deren Trennung ich folgenden Weg einschlug:

Man löst den flüssigen Balsam in Alkohol von 36°, behandelt dann die Flüssigkeit mit einer weingeistigen Auflösung von Kali, wo das sich in diesem Falle bildende zimmtsaure Kali in Auflösung bleibt, während die in Alkohol unlösliche

Verbindung des Harzes mit Kali niederfallen muß. Die alkoholische Flüssigkeit ist alsdann eine Auflösung von Perubalsamöl und von zimmtsauerm Kali; beim Vermischen mit Wasser fällt bloß das erstere nieder, da das zimmtsäure Salz in Wasser löslich ist.

Ich betrachte dieses Oel nicht als völlig rein; es hält noch Spuren von Harz zurück, welche das Kali ihm nicht entzogen hat. Man muß es in frisch rectificirtem Steinöl auflösen, welches nur das Oel aufnimmt; beim Verdampfen der Flüssigkeit läßt sich das Steinöl leicht verflüchtigen, während das Perubalsamöl, bei der Temperatur, wo das Steinöl destillirt, nicht flüchtig ist; man bringt es zuletzt mehrere Tage unter die Luftpumpe. Ich habe öfters versucht, den Perubalsam unmittelbar mit Steinöl zu behandeln; die Materien, welche ich erhielt, waren aber nicht so rein, wie die nach dem angegebenen Verfahren dargestellten. Die von den beigemengten Körpern befreite ölartige Materie ist noch nicht ganz rein; sie enthält immer eine gewisse Quantität einer krystallinischen Substanz aufgelöst, deren Menge je nach den Balsamen wechselt, und welche nur sehr schwierig zu entfernen ist.

Diese Substanz ist in allen, das Perubalsamöl auflösenden Flüssigkeiten löslich; sie kann davon nur getrennt werden, indem man sie um einige Grade unter den Gefrierpunkt erkaltet und gleichzeitig die ungleiche Löslichkeit beider Körper in Alkohol benützt. Schwacher Alkohol löst vorzugsweise die ölartige Materie auf und läßt die krystallisirbare Substanz zurück. Ich halte diese Reinigung für viel schwieriger als die des Oleins, da die krystallisirbare Substanz der Balsame bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar ist als das Stearin, folglich auch mehr Neigung besitzt in dem flüssigen Theil aufgelöst zu bleiben.

Die flüssige Materie, mit welcher ich meine Untersuchungen anstellte, war mehrmals mit Alkohol gereinigt und

mehrere Tage einer Kältemischung ausgesetzt gewesen. Ich werde sie, um einen Namen zu haben, der an einige ihrer Eigenschaften erinnert, *Cinnamein* nennen.

*Cinnamein.* Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schwach gefärbt, fast geruchlos; von scharfem Geschmack; kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; etwas schwacher Alkohol löst es indessen nicht in allen Verhältnissen. Auf Papier bewirkt es einen Fettfleck; verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur und erleidet alsdann, wie die fetten Körper, eine partielle Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser, entzündlich und mit rufsender Flamme verbrennend. Seine Analyse gab die folgenden Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substanz . . .	0,339	— 0,222	— 0,236	— 0,218	— 0,228
Wasser . . .	0,187	— 0,130	— 0,135	— 0,122	— 0,128
Kohlensäure .	0,083	— 0,036	— 0,079	— 0,012	— 0,040.

Dies gibt als procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	berechn.
C	78,70	— 79,2	— 79,5	— 78,88	— 78,7	— 54	— 78,60
H	6,10	— 6,5	— 6,3	— 6,20	— 6,2	— 52	— 6,17
O	15,20	— 14,3	— 14,2	— 14,92	— 15,1	— 8	— 15,23
	100,00	100,0	100,0	100,00	100,0		100,00.

Ich habe oben erwähnt, daß das Cinnamein bei der Destillation eine Veränderung erfährt. Um mich hiervon zu überzeugen unterwarf ich eine gewisse Quantität der Destillation und fand, daß sich dabei eine kleine Menge theerartiger Produkte bilde, welche immer die Zersetzung organischer Produkte durch Feuer begleiten; das Uebergelassene wurde fractionirt, wo ich mich dann durch die Analyse überzeugen konnte, daß die destillirten Producte nicht mehr dieselbe Zusammensetzung besäßen, wie dies der Fall hätte seyn müssen, wenn das Oel keiner Zersetzung unterlegen wäre; man könnte gleichwohl vermuthen, daß durch die Destillation zwei

Körper von verschiedener Zusammensetzung, welche in dem Cinnamein präexistirten, geschieden worden seyen, ich habe mich aber durch directe Versuche überzeugt, daß die in der Zusammensetzung gefundene Differenz von der Gegenwart eines eigenthümlichen Körpers herrührt, der sich bei der Destillation gebildet hat. Es geht übrigens bei der Destillation eine sehr große Menge unverändertes Cinnamein über.

Die Einwirkung des Kali's auf Zimmtöl ist sehr merkwürdig und verdient eine um so speciellere Untersuchung, als ich, nach den von mir gemachten Erfahrungen, zu glauben geneigt bin, daß mehrere andere Körper unter demselben Einflusse Reactionen von derselben Art darbieten können.

Das Kali kann das Cinnamein bei seiner Einwirkung zersetzen mit oder ohne Entwicklung von Wasserstoff; diese ist ein sehr zu beachtender Umstand, da er nothwendig auf die Natur der Produkte influiren muß.

Die Wasserstoffentwicklung hängt von der Concentration des Kali's und vorzugsweise von der Temperatur ab, bei welcher man die Zersetzung bewirkt. Bringt man das Cinnamein mit einer sehr concentrirten Kalilösung zusammen, so verändert es bald das Ansehen, verdickt sich und wird nach und nach fest. Die Reaction geht in diesem Fall ohne Gasentwicklung und ohne Sauerstoffabsorption vor sich. Zur völligen Zersetzung muß die Berührung beider Körper 24 Stunden währen; behandelt man, nach dieser Zeit, die Masse mit Wasser, so löst sich der größte Theil auf; auf der Flüssigkeit schwimmt eine ölarartige Materie.

Der in Wasser gelöste Theil ist ein Kalisalz, das beim Vermischen mit einer Säure, Schwefelsäure z. B., eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol dagegen leicht lösliche Säure fallen läßt und welche daraus in ansehnlichen Prismen krystallisiren kann.

Es ist dies die von Dumas und Peligot in dem der

Luft ausgesetzten Zimmtöl entdeckte Zimmtsäure; ich erhielt bei der Analyse auch dieselben Resultate, nämlich:

I. 0,2105 gaben 0,104 Wasser und 0,558 Kohlensäure.

II. 0,2085 „ 0,110 „ „ 0,557 „

Dies entspricht in 100 Th.:

	I.	II.	At.	berechnet
Kohlenstoff	73,30	73,5	78	73,4
Wasserstoff	5,48	5,8	16	5,3
Sauerstoff	21,22	20,4	4	21,3
	100,00	100,0		100,0.

Zur Ausmittlung der Zusammensetzung dieser Säure in ihren Salzen fällte ich eine Auflösung von krystallisirtem zimmtsäurem Kali mit salpetersäurem Silberoxyd.

0,3445 bei 120° getrocknetes zimmtsäures Silberoxyd hinterließen 0,1465 Silber.

Es enthält also:

Silberoxyd . . . . . 45,6

Zimmtsäure . . . . . 54,4

100,0.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab folgende Resultate:

0,519 Silbersalz gaben 0,137 Wasser u. 0,796 Kohlensäure.

In 100 Th. also:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	78,04	18	78,0
Wasserstoff	5,30	14	4,9
Sauerstoff	16,66	3	17,1
	100,00		100,0.

Die Zimmtsäure ist ohne Veränderung flüchtig, wie ich mich durch die Analyse der destillirten, dann aus Alkohol krystallisirten und geschmolzenen Säure überzeugt habe.

Man ersieht aus den angeführten Versuchen und Analysen, daß sich das Cinnamein unter Einfluß des Kali's in zimmt-

saures Kali umwandelt; es erzeugt sich außerdem, wie schon erwähnt, eine öltartige Materie, die man, ihrer geringen Löslichkeit in Wasser wegen, leicht gewinnen kann. Ich habe diese Substanz *Peruvín* genannt; es ist bei einer viel niedrigeren Temperatur flüchtig als das Cinnamein; das auf gewöhnlichem Wege gereinigte Produkt gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,248 gaben 0,208 Wasser und 0,714 Kohlensäure.

Dies gibt in 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff . . . . .	79,6	18	79,9
Wasserstoff . . . . .	9,3	24	8,7
Sauerstoff . . . . .	11,1	2	11,4
	100,0		100,0.

Das Peruvín ist leichter als Wasser, löst sich darin in geringer Menge, ist löslich in Alkohol und Aether; von ziemlich angenehmem Geruch; Salpetersäure greift es leicht an unter Bildung von etwas Benzoylwasserstoff.

Ich habe mich überzeugt, daß das Peruvín in dem Perubalsam nicht fertig gebildet vorhanden ist, denn es ist unmöglich, durch directe Destillation des Balsams die geringste Menge zu erhalten. Es ist gewiß, daß es erst durch Kali gebildet wird.

Bei der Zersetzung des Cinnameins durch Kali entsteht also zimmtsaurer Kali und Peruvín. Die von mir angenommene Formel des Cinnamein's,  $C_{54} H_{52} O_8$ , kann zerlegt werden in  $C_{35} H_{22} O_6 + C_{18} H_{24} O_2$ , d. h. in 2 At. Zimmtsäure und 1 At. Peruvín.

Ich bedaure sehr, daß die Schwierigkeiten der Operation mich verhinderten, die angegebene Formel durch einen directen Versuch zu controliren, d. h. auszumitteln ob die beiden Körper sich in der That in dem durch die Formel angezeigten Verhältnisse bilden. Man sieht aber wenigstens, daß



die Zusammensetzung des Cinnamein's vollkommen von der Zersetzungsweise, welche es erleidet, Rechenschaft gibt.

Erinnert man sich an die Eigenschaften des Cinnamein's, welche es den fetten Körpern nahe stellen und zieht man die Reactionen, welche es mit Kali erzeugt, nebst seiner Zusammensetzung in Betracht, so ist es unmöglich, das Cinnamein nicht mit den Fetten zu vergleichen; wenn man die Einwirkung des Kali's nicht als eine wirkliche Verseifung betrachten will, so muß man doch wenigstens zugeben, daß diese Zersetzungen eine nicht zu verkennende Analogie darbieten.

Erhitzt man das Cinnamein rasch mit einer sehr concentrirten Kalilösung, oder besser, behandelt man es mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat, so entwickelt sich immer Wasserstoffgas. Es bildet sich in diesem Falle ebenfalls zimmtsäures Kali, aber nur sehr unbedeutende Mengen von Peruvins.

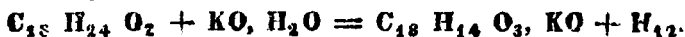
Zum Beweis, daß die gebildete Säure wirklich Zimmtsäure ist, habe ich die vom Kalisalz abgeschiedene und gereinigte Säure analysirt. Sie gab von:

0,2515 Substanz 0,128 Wasser und 0,666 Kohlensäure.

In 100 Th.:

		berechnet
Kohlenstoff . . . . .	73,6	— 73,4
Wasserstoff . . . . .	5,6	— 5,3
Sauerstoff . . . . .	20,8	— 21,3
	100,0	— 100,0.

Es ist hiernach klar, daß sich der Wasserstoff auf Kosten des Peruvins bildet. Es entsteht, nach der Formel des Peruvins,  $C_{18} H_{24} O_2$ , bei Gegenwart von Kalihydrat, 1 At. zimmtsäures Kali und es entwickeln sich 12 At. Wasserstoff, nach folgender Gleichung:



Es ist klar, daß die Reaction nicht so vollkommen vor sich geht, wie dieß die Formel angibt, denn es bildet sich,

wie schon erwähnt, immer etwas Peruvín; ich wollte nur zeigen, woher die Entwicklung des Wasserstoffs rühren könne, und wie sie auf die Quantität des gebildeten Peruvins influiren müsse.

Die angeführte Formel will nicht sagen, daß das Peruvín in gewisser Art in dem Cinnamein präexistire und daß es das erstere sey, welches bei Behandlung mit concentrirtem Kali den Wasserstoff abgebe; diese Erklärung würde mit den von mir beobachteten Thatsachen nicht im Einklang stehen; denn ich habe gefunden, daß das einmal abgeschiedene Peruvín durch Kali nicht mehr zersetzbar ist. Ich habe bloß zeigen wollen, wie die Elemente des Peruvins sich unter Einfluß des Kali's, in zimmtsaurer Kali, unter Wasserstoffentwicklung, umsetzen können.

Chlor wird von dem Cinnamein nur langsam absorbirt; man muß zur Erleichterung der Absorption schwach erwärmen; das Cinnamein färbt und verdickt sich und liefert endlich bei der Destillation eine sehr flüssige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch; es ist dieser Körper nichts anderes als Chlorbenzoyl. Da es sich von einer innig beigemengten ölartigen Materie nicht befreien ließ, so unterblieb die Analyse; das Studium seiner Reactionen erlaubte aber keinen Zweifel über seine Zusammensetzung. Beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und in krystallisirte Benzoesäure. Letztere gab bei der Analyse:

0,260 gaben 0,118 Wasser und 0,647 Kohlensäure

In 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	68,7	14	69,25
Wasserstoff	5,0	12	4,86
Sauerstoff	26,3	4	25,89
	100,0		100,00

Es ist hiernach evident, daß sich bei der Einwirkung des Chlors auf das Cinnamein Chlorbenzoyl bildet.

Dieses Resultat war mir unerwartet, denn da sich das Cinnamein mit Leichtigkeit in Zimmtsäure umwandelt, so glaubte ich, daß sich in diesem Falle Chlorcinnamyl und kein Chlorbenzoyl bilden würde. Das Cinnamein gibt indessen mit Chlor keine so deutliche Reaction, wie der Benzoylwasserstoff; das Chlorbenzoyl, ist ein Produkt dieser Reaction, es ist aber nicht das einzige.

Schwefelsäure wirkt selbst in der Kälte auf das Cinnamein und verwandelt es in eine harzartige Materie, welche leicht durch Kochen mit Wasser rein erhalten werden kann. Diese Materie ist nur deshalb von Interesse, weil sie in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften sich mit dem in den Balsamen vorkommenden Harze vergleichen läßt; es besteht übrigens zwischen seiner Zusammensetzung und der des Cinnameins eine sehr einfache Beziehung.

0,250 gaben 0,147 Wasser und 0,049 Kohlensäure.

Dies gibt in 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff . . . . .	71,9	— 54	— 72,4
Wasserstoff . . . . .	6,5	— 60	— 6,5
Sauerstoff . . . . .	21,6	— 12	— 21,1
	100,0		100,0.

Man sieht, daß die Schwefelsäure, indem sie das Cinnamein in Harz umwandelte, die Aufnahme der Elemente des Wassers bedingt hat, denn das Cinnamein hat, wie schon angeführt, die Formel  $C_{14}H_{12}O_8$ .

Die Bildung eines Harzes durch Wasseraufnahme des Cinnameins könnte zur Erklärung der wahrscheinlichen Bildung der Harze in den Balsamen dienen.

Salpetersäure wirkt beim Erwärmen sehr lebhaft auf das Cinnamein ein und erzeugt in diesem Fall eine gelbe harz-

artige Materie und eine sehr beträchtliche Menge Bittermandelöl.

Braunes Bleioxyd gibt beim Erhitzen mit Cinnamein beinahe dieselben Reactionen wie Salpetersäure. Das Cinnamein absorbirt endlich feuchtes Sauerstoffgas langsam.

Dies sind die Eigenschaften des Cinnameins. Bevor ich zeige, wie sich daraus die verschiedenen, in den Balsamen enthaltenen Substanzen bilden können, muß ich den krystallisirten Körper beschreiben, der öfters in Auflösung bleibt und der sich, wie schon früher erwähnt, absetzt, wenn man das Cinnamein mit schwachem Alkohol behandelt und darauf bis auf mehrere Grade unter 0° erkältet.

Ich habe diesen Körper *Metacinnamein* genannt. Es ist fest bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt aber sehr leicht; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und vollkommen neutral.

Die mit einem gut krystallisirten Produkte ausgeführte Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,211 gaben 0,115 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

In 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	81,9	18	82,1
Wasserstoff	6,0	6	5,9
Sauerstoff	12,1	2	12,0
	100,0		100,0.

Man ersieht hieraus, daß dieser Körper genau die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs besitzt; auch besitzt er alle Reactionen eines solchen. So verwandelt er sich beim Erhitzen mit Kalihydrat, unter Wasserstoffentwicklung, in zimtsaures Kali. Ich habe die bei dieser Reaction gebildete Säure analysirt und dafür die Zusammensetzung der Zimmtsäure gefunden.

Mit Chlor behandelt liefert das Metacinnamein ein Pro-

dukt, welches alle Eigenschaften eines Chlorcinnamyls zu besitzen scheint; ich würde keinen Augenblick gezögert haben, dem Metacinnamein den Namen Cinnamylwasserstoff zu geben, wenn ich mir hätte davon hinreichend verschaffen können, um die Chlorverbindung zu analysiren. Dieser Körper, den außerdem nicht alle Balsame enthalten, ist sehr schwierig darzustellen.

Nachdem wir die in den Balsamen fertig gebildet vorhandenen Körper betrachtet haben, muß ich nothwendig zur Ausmittlung der Rolle übergehen, welche sie bei der Bildung der Balsame spielen müssen. Es ist nun zuvörderst evident, daß die für Benzoesäure gehaltene Säure, nur Zimmtsäure seyn konnte. Ich habe in der That die in dem Perubalsam präexistirende Säure ausgezogen und nach dem Umkrystallisiren analysirt.

0,201 gaben 0,107 Wasser und 0,532 Kohlensäure.

In 100 Th.:

Kohlenstoff . . . . .	73,1
Wasserstoff . . . . .	5,9
Sauerstoff . . . . .	21,0.

Zur Beseitigung aller Zweifel über die Präexistenz der Zimmtsäure in dem Perubalsam, will ich noch anführen, daß mir Hr. Robiquet eine Probe schöner Krystalle zu meiner Verfügung gestellt hat, welche sich aus Perubalsam langsam abgesetzt hatten. Ich habe sie analysirt, und auch dafür die Zusammensetzung der Zimmtsäure gefunden.

Ich habe erwähnt, daß man in dem Perubalsam oft einen Körper findet, der die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs hat; dieser geht nun, durch seine Oxydation an der Luft, in Zimmtsäure über, genau so, wie sich Benzoylwasserstoff bei Luftzutritt in Benzoesäure verwandelt.

Man begreift nun, woher es kommt, daß gewisse Balsame kein Metacinnamein enthalten; es hat sich dieses letztere.

unter Einfluß des Sauerstoffs der Luft völlig in Zimmtsäure umgewandelt.

Was die Bildung des harzartigen Theils der Balsame betrifft, so weiß man, daß er sich von Tag zu Tag vermehrt, bis sie öfters ganz fest werden.

Ich habe dieses Harz aus einem Perubalsam, der längere Zeit der Luft ausgesetzt war, dargestellt und analysirt.

0,200 gaben 0,125 Wasser und 0,521 Kohlensäure.

In 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff . . . . .	71,82	— 54	— 72,1
Wasserstoff . . . . .	6,78	— 60	— 6,5
Sauerstoff . . . . .	21,40	— 12	— 21,1
	100,00		100,0.

Es ergibt sich hieraus, daß dieses Harz dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus dem Cinnameln, durch Behandlung mit Schwefelsäure, unter Aufnahme von Wasser, gebildete. Es ließe sich also, nach diesem Versuch vermuthen, daß das Cinnameln sich, unter Aneignung der Elemente des Wassers, in Harz verwandelte. Es ist aber hier hervorzuheben, daß die Bildung des harzartigen Anthells nicht unmittelbar und auf einmal vor sich geht, sondern sie durchschreitet interne-däre Zustände, in welchen das Harz noch klebrig ist; und wenn man ein Harz untersuchen will, welches seine letzte Stufe der Veränderung noch nicht erreicht hat, so hat man es nothwendig mit einem Gemenge zu thun von einem Antheil, der vollständig verharzt ist, mit einem anderen, der es noch nicht ist. Ich habe gefunden, daß in diesem Falle das, noch nicht ganz ausgebildete Harz in seiner Zusammensetzung von dem anderen sich nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet.

Diese Beobachtungen erklären, wie ich glaube, woher es kommt, daß Hr. Unverdorben auf so sinnreichen Wegen die

verschiedenen Harze isolirt hat. Der harzartige Antheil bildet sich indessen in gewissen Balsamen, wie z. B. in dem Tolubalsam, sehr rasch, während die Verharzung in dem Perubalsam sehr langsam und kaum merklich ist; es ist gewiss, daß es in den organisirten Körpern oft Substanzen gibt, welche mehr oder weniger rasche Modificationen bedingen, und die wir nicht immer auffinden können.

#### *Tolubalsam.*

Dieser Balsam kommt bekanntlich im Handel in verschiedenem Zustande vor; bald ist er klebrig, bald ist er im Gegentheil fast so fest als Benzoe; behandelt man den noch klebrigen Balsam mit einer verdünnten Auflösung von Kali, so löst sich das Harz und die Säure, welche in dem Balsam präexistiren, auf, und man erhält alsdann eine gewisse Quantität einer flüssigen Materie, von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Cinnamens und das sich gleichfalls bei Einwirkung von Kali in zimmtsäures Kali umwandelt.

Die in dem Tolubalsam fertig gebildete Säure, nach dem schon erwähnten Verfahren gereinigt, gab bei der Analyse folgende Zahlenresultate:

0,274 gaben 0,138 Wasser und 0,728 Kohlensäure.

In 100 Th. gibt dies:

Kohlenstoff	73,4
Wasserstoff	6,5
Sauerstoff	21,1
	<hr/> 100,0.

Es ist diese Säure also wieder Zimmtsäure. Der harzartige Antheil besaß alle Eigenschaften des Perubalsamharzes, er färbte sich mit Schwefelsäure, was ganz characteristisch ist, sehr schön roth und aus seiner Analyse ergibt sich endlich, daß es derselbe Körper ist, nur in vollkommenerer Ausbildung, d. h. er enthält mehr Wasserstoff und Sauerstoff in dem

Verhältniß, wo sie Wasser bilden. Dieß war übrigens ein nicht unerwartetes analytisches Resultat, denn das Tolubalsambarz war viel weniger schmelzbar, als das aus dem Perubalsam. Es gaben nämlich:

0,274 Harz 0,153 Wasser und 0,703 Kohlensäure.

In 100 Th. hat man also:

Kohlenstoff . . . . .	70,8
Wasserstoff . . . . .	6,1
Sauerstoff . . . . .	23,1
	<hr/>
	100,0.

Es scheint mir hiernach erwiesen, daß der Tolubalsam dieselben Bestandtheile enthält, wie der Perubalsam, da ich darin dasselbe Harz, dieselbe Säure und dieselbe flüssige Materie (Cinnamein) wieder gefunden habe. Beide Balsame unterscheiden sich also nur durch ihre Ausbildungsstufe und besonders auch durch die Leichtigkeit, mit welcher der Tolubalsam sich verharzt, was beim Perubalsam viel langsamer von Statten geht.

Es ist diese Thatsache nicht ohne Beispiel; man weiß, daß sich gewisse vegetabilische Oele mit großer Leichtigkeit verharzen, während andere dagegen sehr lange flüssig bleiben und es schreibt ihnen die chemische Analyse dieselbe Zusammensetzung zu: die Producte ihrer Verseifung, wobei dieselben Körper entstehen, führen auf die Vermuthung, daß diese Oele auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind; auch in diesem Fall muß, wie in dem Balsam, etwas vorhanden seyn, was eine raschere oder langsamere Veränderung bedingt.

Bei der Untersuchung der Balsame, welche, wie die Benzoe, Benzoessäure enthalten, fehlte mir ein, dem Perubalsam entsprechender, primitiver Balsam. Die Benzoe muß als ein Balsam betrachtet werden, der seine vollkommene Ausbildung erreicht hat.



Ich habe das nach dem Verfahren von Unverdorben gereinigte Benzoecharz analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden:

0,201 gaben 0,119 Wasser und 0,518 Kohlensäure.

Dies entspricht in 100 Th.:

Kohlenstoff . . . . .	71,2
Wasserstoff . . . . .	6,5
Sauerstoff . . . . . : . . . .	22,3
	<hr/>
	100,0.

Man sieht, daß dieses Harz nahe dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Peru- und Tolu-Balsamharz. Man begreift wohl, daß bei der Analyse solcher Körper nur eine gewisse Annäherung zu erwarten ist; denn diese Substanzen lassen sich, da sie nicht krystallisirbar sind, nur schwierig rein darstellen.

Die angeführte Analyse läßt gleichwohl vermuthen, daß der harzartige Antheil in allen Balsamen derselbe ist. Man müßte, zur völligen Untersuchung der Balsame, diesen Körper für sich darstellen, der in der Benzoe die Benzoesäure liefert, aber hierzu hätte man Benzoe nöthig, die noch nicht fest geworden ist.

Bisweilen findet man in gewissen Sorten Benzoe eine riechende ölartige Materie, welche das Radikal der Benzoesäure zu enthalten scheint, denn sie verwandelt sich, bei Behandlung mit Chlor, in Chlorbenzoyl; wahrscheinlich entsteht aus ihr die Benzoesäure der Balsame. Die geringe mir davon zu Gehot stehende Menge erlaubte mir keine weitere Untersuchung. Ich hoffe sie in der Vanille zu finden, die bekanntlich unter gewissen Bedingungen Krystalle von Benzoesäure liefert.