

wenn sich durch sie das Chlorid des Aluminiums in derselben Weise zu einer Chlorürverbindung reduciren liesse.

Ein Aluminiumchlorür ist noch nicht bekannt, seine Existenz aber steht gewiss nicht ausser Frage

Ich beabsichtige, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

176. J. Kachler: Ueber den Perubalsam.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Hlasiwetz in Wien.)

Die nicht ganz übereinstimmenden Resultate der über den Perubalsam vorliegenden Untersuchungen sind zuletzt von Kraut*) zusammengestellt und mit grosser Wahrscheinlichkeit dahin gedeutet worden, dass der Balsam neben seinen harzigen Bestandtheilen vornehmlich zimmtsaurer Benzilalkohol enthalte.

Diese Zusammensetzung habe das Oel, Cinnamëin oder zimmtsaurer Peruvian genannt, welches Fremy, Plantamour und E. Kopp mehr oder weniger rein daraus dargestellt haben, aus welchen zuletzt Scharling das Peruvian abschied und als Benzilalkohol erkannte.

Als Zersetzungsproducte dieser Körper finde man noch etwas Toluol und Benzoësäure. Scharling hatte auch Styracin nachgewiesen.

Das Cinnamëin ist schon wegen des natürlichen Vorkommens des Benzilalkohols, den man sonst noch nirgends gefunden hat, ein interessanter Körper, und es schien der Mühe werth, zu versuchen, ob die Gewinnung desselben auch vor der aus Bittermandelöl Vortheile bietet.

Eine Veranlassung die ich hatte, grössere Mengen Benzilalkohol für eine andere Untersuchung darzustellen, führte zur Anstellung der hier zu beschreibenden Versuche. Sie haben die Frage günstig beantwortet und lassen über die Zusammensetzung des Balsams selbst, wie ich glaube, keinen Zweifel mehr.

Der Balsam (gewöhnliche braune Sorte) war ganz verlässlichen Bezugsquellen entnommen und befand sich noch in der Original-Verpackung. Zwei von verschiedenen Handlungen erhaltene Proben verhielten sich gleich.

Das einfachste und beste Verfahren, ihn zu verarbeiten, ist folgendes:

In einer geräumigen Flasche wird er mit dem doppelten Volumen Kalilauge von 1.2 spec. Gew. tüchtig durchgeschüttelt und die erhaltene emulsionartige Lösung in demselben Gefäss mit Aether so lange behandelt, als dieser noch etwas aufnimmt.

*) Annal. d. Chem. 107. 208.

Mittelst eines Scheidetrichters getrennt, wird der ganze ätherische Auszug, der nur schwach gelblich gefärbt ist, abdestillirt und der Rückstand auf einer Schale im Wasserbade so lange erwärmt, als zur Verjagung des letzten Aetherantheils nöthig ist. So erhält man eine ansehnliche Menge eines gelblich gefärbten Oels, von sehr angenehmen narcissenartigem Geruche, welches durch Destillation zu reinigen versucht wurde.

Die Thermometerbeobachtungen und andere Erscheinungen zeigten bald, dass dies ohne Zersetzung eines Theils desselben nicht möglich ist. Das Sieden begann wenig über 100° und das Thermometer stieg ununterbrochen, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit, bevor noch die Hälfte abdestillirt war, so hoch wurde, dass es entfernt werden musste.

Als die Temperatur bis 290° gestiegen war, destillirten Partien, aus denen sich Krystallblättchen abschieden, ein Beweis, dass eine entschiedene Zersetzung eingetreten war. Die Fraction von 290 bis 295° erstarrte geradezu breiig.

Es musste also von einer Reinigung dieses rohen Oels durch Destillation abgesehen und seine Zusammensetzung durch seine Spaltungsproducte zu bestätigen gesucht werden.

Robes, nicht destillirtes Oel sowohl, wie rectificirtes erstarrt bald zu einer seifenartigen Masse, wenn man es in einem weithalsigen verschliessbaren Gefäss mit concentrirter alkoholischer Kalilösung (1 Vol. Oel: 2 Vol. Kalilösung) mischt. Die Anfangs trübe Mischung klärt sich beim Umschütteln und bald darauf erstarrt die Masse.

Das Kalisalz von nicht destillirtem Oel nach 24 Stunden abgepresst und in siedendem Alkohol gelöst, schießt aus der filtrirten Lösung in kleinen, undeutlichen, krümlichen Krystallen an.

Von der Lauge getrennt und an der Luft getrocknet, erschien es matt und kreideweiss.

Es löste sich in Wasser vollkommen klar auf und gab, mit Salzsäure zersetzt, einen krystallinischen Brei, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wurde.

Die Säure fiel aus der heissen Lösung in glänzenden kleinen benzoessäureartigen Blättchen heraus.

Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in einem Becherglase oder Kolben entstehen grössere wohlausgebildete Tafeln des monoklinoëdrischen Systems. Sie schmelzen bei 132° C.

Das Kalisalz gab ferner mit Silbersalpeter versetzt einen voluminösen weissen Niederschlag des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, ziemlich lichtbeständigen Silbersalzes.

Die Analysen dieser Producte bewiesen ihre Identität mit der Zimmtsäure und ihren Salzen.

Löst man die mit alkoholischer Kalilösung aus dem nicht destil-

lirten Oel entstandene Seife in warmem Wasser, statt wie vorhin sie zu pressen, so scheidet sich ein Oel aus, welches mit der Bürette getrennt werden kann. Es ist inzwischen keine reine Substanz und enthält immer noch viel unzersetzte frühere Verbindung, denn es wird bei neuem Zusammenschütteln mit alkoholischer Kalilösung wieder, wenn auch nicht fest, doch breiig, butterartig.

Den Benzilalkohol erhält man aus dem nicht destillirten Oel rein, wenn man dasselbe mit etwa dem 4fachen Volum wässriger Kalilauge von 1.3 spec. Gew. so lange erhitzt, bis die früher getrennten Schichten sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst haben. Diese ist meistens noch stark gefärbt und erstarrt beim Ausgießen in eine Schale zu einem weichen Brei perlmutterartig glänzender Krystalle des Kalisalzes.

Dies wurde zwischen Leinwand in einer Presse abgepresst, und die abgelaufrne Flüssigkeit gab nun verdünnt und so lange in einem Destillirapparat gekocht, als das Destillat noch milchig trübe übergang, den Alkohol, welcher zum Theil mit der Bürette von der Flüssigkeit getrennt, zum andern aus der letzteren mit Aether ausgeschüttelt werden konnte.

Die ätherische Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einer Schale erwärmt, bis er ätherfrei war. Dann wurde alles vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Schon ursprünglich nur sehr schwach gefärbt, destillirte jetzt der Benzilalkohol fast bis zum letzten Tropfen zwischen 202 und 205⁰ völlig wasserklar über (der Siedepunkt des reinen Alkohols ist 204⁰) und ergab die von der Formel C_7H_8O verlangte Zusammensetzung.

Untersucht man aber die Säure aus dem beim Erhitzen des rohen Oels mit wässriger Aetzlauge gleichzeitig gebildeten Kalisalz, so findet man nicht mehr den Schmelzpunkt, die Zusammensetzung und die äusseren Eigenschaften der reinen Zimmtsäure, trotz eines täuschend reinen Aussehens der Substanz. Nur sind die Blättchen der Säure oft kleiner ausgebildet, weniger glänzend, und verworrener krystallisirt.

Da ich im Anfang mich des so eben beschriebenen Verfahrens bediente, das zimmtsäure Benziloxyd zu zersetzen, so war ich nicht gleich über die Natur dieser Säure im Klaren, die sich fast genau so wie die der Zimmtsäure isomere Atropasäure verhielt.

Die Verschiedenheit derselben von der reinen Zimmtsäure ist aber nur bedingt durch eine, je nach der Dauer des Kochens des Oels mit der Lauge wechselnde kleine Menge von Benzoesäure, die sich aus dem Benzilalkohol bildet und zu deren vollständiger Abtrennung es kein Mittel giebt.

Der Nachweis der Benzoesäure liess sich dadurch liefern, dass zunächst eine grössere Partie der gemischten Säure in Alkohol ge-

löst, und die Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde.

Hiebei schießt im Anfange nur Zimmtsäure in den schönst ausgebildeten Krystallen an, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen. Die davon abgegossene alkoholische Mutterlauge wurde mit Salzsäure ätherificirt, der Aether mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt.

Die Fraction, deren Siedepunkt dem des Benzoeäthers am nächsten kam (zwischen 200 und 215^o C.) wurde mit Kalilauge zersetzt, aus der alkalischen Lösung die Säure abgeschieden, und diese nun anhaltend mit viel Wasser destillirt.

Das Destillat wurde mit Soda gesättigt, eingedampft und wieder mit Salzsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren völlig die Eigenschaften der Benzoessäure, deren Schmelzpunkt und Zusammensetzung. Sie gab C = 69.0, H = 4.9; berechnet C = 68.9, H = 4.9. Nach diesem Verfahren haben Beilstein und Reichenbach*) die Salylsäure als Benzoessäure erkannt, und es ist seitdem öfters beobachtet worden, wie solche kleine Verunreinigungen über die Natur ähnlicher Verbindungen täuschen können. Besonders trügerisch sind in solchen Fällen die Schmelzpunkte, und die nachstehende Tabelle der (uncorrigirten) Schmelzpunkte von Gemischen aus Zimmtsäure und Benzoessäure, die ich bestimmt habe, mag das noch näher aufweisen:

Zimmtsäure.	Benzoessäure.	Schmelzpunkt.
100%	0%	133.3 ^o C.
99	1	131.8
90	10	126.6
80	20	118.0
70	30	108.2
60	40	98.7
50	50	84.3
40	60	87.1
30	70	101.4
20	80	106.4
10	90	111.5
1	99	118.2
0	100	123.3

Die benzoessäurereichsten Partien der Zimmtsäure sind begrifflicherweise diejenigen, welche aus der, von der ersten Krystallisation des

*) Annal. d. Chem. 132. 315.

Kalisalzes abgepressten Mutterlauge gewonnen werden, nachdem von dieser der Benzilalkohol abdestillirt wurde. Sie sind zugleich die gefärbtesten, lassen sich jedoch mit Thierkohle leicht reinigen. Ihrem Schmelzpunkt nach enthalten sie etwa 40% Benzoësäure.

Da die hier auftretende Benzoësäure offenbar erst durch eine theilweise Oxydation des Benzilalkohols entstanden ist, und nicht etwa als benzoësaurer Benziläther schon in dem, der Zersetzung unterworfenen Oel enthalten war (denn zersetzt man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte, so erhält man reine Zimmtsäure), so könnte es vortheilhafter erscheinen, den Benzilalkohol nicht durch Destillation mit den Wasserdämpfen überzutreiben, sondern sofort nach der Zersetzung des zusammengesetzten Aethers durch die Lauge, mit Aether auszuschütteln.

So erhält man allerdings reine Zimmtsäure, allein das Ausschütteln dieser alkalischen Flüssigkeit ist darum misslich, weil der Aether sich so in die Flüssigkeit vertheilt, dass er erst nach sehr langem Stehen sich trennt. Ueberdiess nimmt er Färbendes mit und liefert weiterhin bei der Rectification nicht so völlig farblosen Benzilalkohol wie nach dem andern Verfahren.

Es ist oben gesagt, dass sich das rohe Oel, welches so in Benzilalkohol und Zimmtsäure zerlegt wurde, für sich beim Destilliren zersetzt.

Als das Product dieser Destillation mit Kalilauge gekocht wurde, verschwand es zunächst viel träger.

Nachdem das Kalisalz auskrystallisirt war, wurde abgepresst und die Mutterlauge destillirt, um, wie vorhin, den Benzilalkohol abzuschcheiden.

Hierbei erschienen nach einiger Zeit Oeltröpfchen, die schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrten. Das ganze Destillat bestand aus einem, in Wasser untersinkendem Oel (Benzilalkohol) und milchiger Flüssigkeit mit solchen halberstarrten butterigen Krystallmassen.

Es konnte von den Krystallen so viel erhalten werden, dass sie näher untersucht werden konnten. Sie sind nicht, wie man hätte vermuthen können, Benzoësäure, sondern Stilben.

Sie liessen sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren, und es genügt zu sagen, dass alle ihre Eigenschaften auf Stilben passten und bei der Analyse die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{14}H_{12}$ gefunden wurde. Schmelzpunkt 120.7, Fittig fand 119.5°.

Das aus dem Kalisalz abgeschiedene Säuregemisch war sehr reich an Benzoësäure und auch an Zimmtsäure.

Auch als das durch Destillation theilweise zersetzte Oel mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte verseift wurde, wurde ein sehr benzoësäurereiches Gemisch, einmal geradezu nur Benzoësäure erhalten.

In diesem Falle scheint die Benzoessäure aus der Zersetzung der Zimmtsäure hervorgegangen zu sein.

Das Harz des Perubalsams. Die alkalische Lösung des Perubalsams, aus der man mit Aether den zimmtsäuren Benziläther ausgelöst hat, lässt, nachdem die Aetherreste verjagt wurden, auf Zusatz von Salzsäure ein weiches braunes Harz fallen, etwas durchsetzt mit Krystallen gleichzeitig sich ausscheidender, roher, wenig benzoëssäurehaltiger Zimmtsäure, die mit der sauren Flüssigkeit abgegossen und für sich gereinigt werden kann.

Das Harz von schwachem Vanillegeruch wurde mit Wasser ausgekocht und erschien dann in der Kälte fest, spröde und glanzlos. Seine concentrirte alkoholische Lösung mischte sich mit concentrirter alkoholischer Kalilösung ohne Ausscheidung eines Kalisalzes.

Mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine Probe, in Wasser gelöst und abgesättigt, nicht viel Ausscheidung mehr gab, dann die ganze Masse so behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wurde nach dem Abdestilliren des letzteren ein krystallisirbarer Rückstand erhalten, aus dem sich mit Schwefelkohlenstoff etwas Benzoëssäure ausziehen liess.

Was der Schwefelkohlenstoff ungelöst gelassen hatte, betrug an zwei Drittel des Ganzen und erwies sich nach dem Reinigen mit Thierkohle allen Eigenschaften und der Analyse nach als Protokatechusäure.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab $C = 54.2$, $H = 4.1$ berechnet ist $C = 54.5$, $H = 3.9$.

Die Ausbeute an Benzilalkohol aus dem Perubalsam ist so beträchtlich, dass bei der leichten Ausführbarkeit des Verfahrens ihn abzuschneiden, und der Reinheit in der man ihn sofort erhält, der Balsam als ein sehr gutes Material für seine Gewinnung empfohlen werden kann.

Im Mittel mehrerer Versuche gaben 100 Theile Balsam 20 Theile Benzilalkohol, 46 Theile rohe Zimmtsäure und 32 Theile Harz.

Nachschrift.

Marc Delafontaine theilt in einer während des Druckes dieser Mittheilung (welche der Wiener Akademie am 11. März vorgelegt wurde) erschienenen Arbeit über denselben Gegenstand mit (Zeitschrift für Chemie, 1869, 156), das aus dem Balsam durch Kali abscheidbare rohe Oel enthalte ausser Zimmtsäure-Benziläther auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) und es zerlege sich beim Verseifen mit Kali in zimmtsäures Kali und ein Gemisch von Benzilalkohol und Zimmtalkohol, welche beide Alkohole er durch Destillation trennt.

Demnach müssen die Balsamsorten des Handels von wechselnder Zusammensetzung sein, denn ich meinestheils habe die mitgetheilten Operationen mehrmals ausgeführt und stets nur Benzilalkohol erhalten, der sich gerade durch seine Reinheit und Constanz des Siedepunktes auszeichnete, so dass das, was ich als „rohes Oel“ bezeichnete (nach dem Mischen des Balsams mit Kali durch Ausziehen mit Aether erhalten), nur ein Gemenge von Zimmtsäure-Benziläther und Benzilalkohol gewesen sein kann.

Reiner Zimmtsäure-Benziläther ist nach der kürzlich erschienenen Untersuchung von E. Grimaux (Chem. Zeitschrift, 1869, 157) eine krystallisirende, bei 39° schmelzende Substanz.

Befremdlich ist nur, dass Delafontaine angiebt, der von ihm aus dem Balsam erhaltene Zimmtalkohol sei ein farbloses Oel vom Siedepunkt 222°, während man weiss, dass der Zimmtalkohol (Styron) krystallisirt und bei 250° siedet.

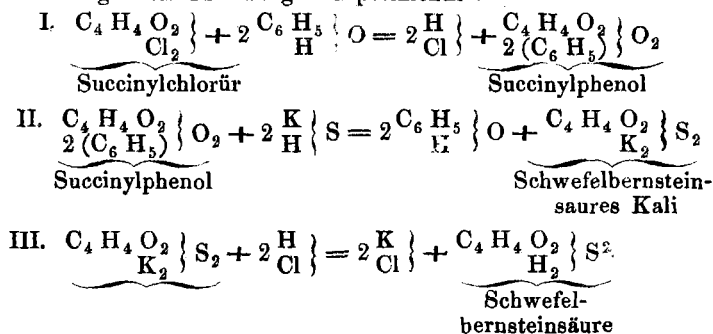
177. P. Weselsky: Ueber einige Succinylderivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Hlasiwetz in Wien.)

Nach einer Beobachtung von Kekulé setzen sich essigsäures Phenol und Kaliumsulfhydrat nicht, wie man erwarten könnte, in essigsäures Kali und Sulfophenylalkohol, sondern in Phenol und thiacet-säures Kali um. *)

Diese zunächst zur Charakterisirung der chemischen Natur des sogenannten Phenylalkohols von Kekulé ausgeführte Reaction zeigt auch zugleich einen Weg zur Darstellung schwefelhaltiger Säuren, von denen bis jetzt nur einige und zwar nur einbasische bekannt sind.

Ich habe versucht, auf demselben Wege zu der der zweibasischen Bernsteinsäure entsprechenden Schwefelbernteinsäure zu gelangen, und nach folgenden Gleichungen experimentirt:



*) Zeitschrift für Chemie, Jahrg. 1867, S. 196.