

würde ich an eine Veröffentlichung dieser vereinzelten Erfahrungen nicht gedacht haben; aber an die ausgedehntere Zöller'sche Versuchsreihe, in welcher für Thierkörper die Versuchsdauer auf nur etwa einen Monat sich erstreckt, mögen sich meine, mehrere Jahre umfassende Erfahrungen als eine erweiternde Bestätigung recht wohl anschliessen und als solche mögen auch diese Einzelerfahrungen nicht ganz ohne Interesse sein.

Florenz, Ende Mai 1876.

### 225. E. Busse: Die Bestandtheile des Tolubalsams.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Bei Reindarstellung des Harzes, welches den Hauptbestandtheil des Tolubalsams bildet, hat sich mir Gelegenheit zu einer Untersuchung der neutralen Stoffe, sowie der Säuren dieser Drogue geboten und habe ich dadurch die Widersprüche zu heben gesucht, welche frühere Untersuchungen gelassen hatten.

Nach Fremy<sup>1)</sup> enthält der Tolubalsam ausser Harzen Zimmtsäure und Cinnamein, also falls dieses Cinnamein dieselbe Zusammensetzung wie das des Perubalsams hat<sup>2)</sup>, Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther. Deville erhielt durch Destillation des Balsams mit Wasser ein in Tolen, Benzoësäure und Cinnamein zerlegbares Oel; dagegen bestreitet Kopp die Anwesenheit von Benzoësäure, Scharling die von Cinnamein im Tolubalsam<sup>1)</sup>. Nach den neuesten Versuchen von Carles<sup>3)</sup> endlich soll in dem Balsam an Säuren nur Zimmtsäure vorhanden sein.

Der Grund, weshalb so verschiedene Resultate erhalten wurden, liegt wohl theilweis darin, dass man bei der Untersuchung Methoden einschlug, welche eine Zersetzung der ursprünglich vorhandenen Produkte herbeiführen mussten. Ich verfuhr daher nach der Methode, welche Kraut bei seiner Untersuchung über den Perubalsam angewandt hat und welche eine solche Zersetzung möglichst vermeidet.

1 Kilo schon stark verharzter Tolubalsam wurde in 2 Liter Aether gelöst, die Lösung von einem geringen Rückstand abfiltrirt und mit 2 Liter Natronlauge (100 Gr. Na<sup>2</sup>O enth.) anhaltend geschüttelt. Der abgehobene Aether wurde wiederholt mit neuen Mengen Natronlauge und hierauf mit Wasser gewaschen, bis alle Lauge entfernt war. Nachdem von der so erhaltenen klaren Lösung der Aether im Wasser-

<sup>1)</sup> Gmelin's Handbuch 4. Aufl. VII, 1802.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 44, 304.

<sup>3)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 19, 112.

bade abdestillirt war, blieben 85 Gr. flüssige neutrale Verbindungen zurück, welche, nachdem sie durch längeres Erhitzen im Wasserbade von anhängendem Aether befreit waren, der gebrochenen Destillation unterworfen wurden. Hierbei ging ein sehr kleiner Theil mit Wasser gemengt unter  $200^{\circ}$  über, ein grösserer zwischen  $250^{\circ}$  und  $300^{\circ}$ , die Hauptmenge über  $320^{\circ}$ . Dieses letzte Produkt setzte beim Stehen in der Kälte eine krystallinische Masse ab, die abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisiert, den Schmelzpunkt der Zimmtsäure zeigte. Um dieses vermutlich durch Gegenwart von Wasser entstandene Zersetzungprodukt zu entfernen, löste ich die einzelnen Destillate nochmals in Aether, entsäuerte durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, wusch und entwässerte, nachdem der Aether abdestillirt war, völlig mit Chlorcalcium. Jedes Produkt wurde dann nochmals rectificirt und sofort der Analyse unterworfen. Der Siedepunkt liess sich für das erste Destillat nicht feststellen, bei dem zweiten lag er bei  $300^{\circ}$ , bei dem dritten über  $320^{\circ}$ .

1. Destillat. Siedepunkt bis  $200^{\circ}$ .

0.2125 Gr. gaben 0.1925 Gr.  $H_2O$  und 0.659 Gr.  $CO_2$  entsprechend 10.06 pCt. H und 84.57 pCt. C,

woraus sich keine bestimmte Formel ableiten lässt. Das Produkt bildete, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, Benzoësäure und Bittermandelöl und war also vermutlich verunreinigter Benzylalkohol. Zu einer weiteren Reinigung war die Menge nicht ausreichend.

2. Destillat. Siedepunkt bei  $300^{\circ}$ .

0.196 Gr. gaben 0.1135 Gr.  $H_2O$  und 0.57 Gr.  $CO_2$  was mit der Formel des Benzoësäurebenzyläthers übereinstimmt.

	Berechnet.	Gefunden.
$C^{14}$	168	79.24
$H^{12}$	12	5.66
$O^2$	32	15.10
	212	100.00

Ein Theil dieser Flüssigkeit mit kaltem, weingeistigen Kali behandelt, schied beim Verdünnen mit Wasser Benzylalkohol ab. Das gebildete Kalisalz liess auf Zusatz von Schwefelsäure eine Säure fallen welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $121^{\circ}$  zeigte, also unzweifelhaft Benzoësäure war.

3. Destillat. Siedepunkt über  $320^{\circ}$ .

Dasselbe hatte ein specif. Gewicht von 1.1145 bei  $16^{\circ}$ . 0.2081 Gr. gaben 0.1127 Gr.  $H_2O$  und 0.6151 Gr.  $CO_2$ , was mit der Formel des Zimmtsäurebenzyläthers übereinstimmt.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sup>16</sup>	192	80.67
H <sup>14</sup>	14	5.88
O <sup>2</sup>	32	13.45
	—	—
	238	100.00.

Mit weingeistigem Kali wurde Benzylalkohol erhalten und auf Zusatz von Schwefelsäure fiel eine Säure aus, welche gereinigt, den Schmelzpunkt 133° zeigte, also Zimmtsäure war.

Ich fand demnach im Tolubalsam dieselben neutralen Körper, welche Kraut im Perubalsam nachwies, nur in geringer Menge und in anderen Verhältnissen, denn dort wurde hauptsächlich Benzoësäure-benzyläther erhalten, hier bildete die Hauptmenge der Zimmtsäure Benzyläther.

Aus der zum Ausschütteln angewandten Natronlauge wurde das noch gelöste Harz durch Kohlensäure gefällt und abfiltrirt. Die Lösung wurde durch Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Säuregemisch in zwei Hälften getheilt.

Der eine Theil wurde durch Kochen mit Kalkmilch an das Kalksalz verwandelt, aus welcher Lösung sich beim Erkalten eine reichliche Menge Salz abschied. Dieses wurde durch Umkristallisiren gereinigt und ergab eine Kalkbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes 10.26 pCt. Ca (Rechn. f. zimmts. Calcium 10.30 pCt. Ca). Die daraus abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 133°, war also Zimmtsäure.

Die von dem schwer löslichen zimmtsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Eindampfen warzenförmige Krystallmassen ab, die durch öfteres Umkristallisiren gereinigt wurden.

0.3142 Gr. des Salzes verloren bei 100° 0.0507 Gr. H<sup>2</sup>O und gaben beim Glühen 0.0522 Gr. CaO.

Berechnet für (C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Ca . 3 H <sup>2</sup> O	Gefunden.
H <sup>2</sup> O      16.07	16.04
Ca            11.90	11.85

Die daraus abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 120°.5, war also Benzoësäure.

Die Anwesenheit beider Säuren habe ich noch dadurch bewiesen, dass ich die andere Hälfte des Säuregemisches durch Auflösen in Weingeist und Behandeln mit Salzsäuregas in die Aethyläther verwandelte und diese durch fractionirte Destillation trennte. Die Analysen ergaben:

1) bei 215° übergehender Theil

0.2825 Gr. gaben 0.1431 H<sup>2</sup>O, 0.6185 CO<sup>2</sup>

	Berechnet.		Gefunden.
C <sup>9</sup>	108	72.00	72.54
H <sup>10</sup>	10	6.66	6.84
O <sup>2</sup>	32	21.34	—
	150	100.00.	

2) bis 265° übergehender Theil

0.2009 Gr. gaben 0.1247 H<sup>2</sup>O, 0.5505 CO<sup>2</sup>.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sup>11</sup>	132	75.00	74.74
H <sup>12</sup>	12	6.81	6.88
O <sup>2</sup>	32	18.19	—
	176	100.00.	

Es ist somit die Gegenwart von Benzoësäure unzweifelhaft und enthält also der Tolubalsam nach diesen Versuchen ausser Harz, sowohl neutrale Verbindungen, bestehend aus Benzoësäure- und Zimmtsäurebenzyläther, wie auch Zimmtsäure und Benzoësäure.

Was das Harz anbetrifft, ob und in welcher Beziehung es zu den übrigen Körpern steht, vermag ich noch nicht zu sagen. Ich hoffe jedoch meine Untersuchungen, welche ich längere Zeit sistiren musste, wieder aufzunehmen und darüber später berichten zu können.

Hannover, Juni 1876.

## 226. C. Gänge: Zur Spectroskopie der Blutfarbstoffe.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Vogel hat in diesen Berichten (IX, Heft 8) die im Archiv der Pharmacie (IV. Bd., 6. Heft) von Reichardt mitgetheilte Beobachtung, dass alkalische Indigolösung und alkalische Blutlösung spectroskopisch verwechselt werden könnten, widerlegt. Dasselbe war bereits von mir (im V. Bande, 3. Heft letzgenannter Zeitschrift) geschehen, wie auch Vogel in einer Nachschrift erwähnt, indem er das von mir Beobachtete als richtig anerkennt. Es geschieht dies aber in einer Weise, als wenn ich wesentliche Unterscheidungsmerkmale zwischen alkalischen Indigo- und Blutlösungen übersehen hätte.

So fern es mir lag, von der Einwirkung des Kohlenoxyds und andern bekannten Reactionen auf Blut zu sprechen, so sehr musste mir daran gelegen sein, eine Vergleichung des Blutes mit der betreffenden rothen Flüssigkeit unter möglichst gleichen Bedingungen anzustellen und Alles zu vermeiden, was den Vergleich stören könnte. Die nach Vogel (S. 588) nicht näher geprüfte rothe Indigoflüssigkeit wird erhalten durch kurz dauernde Einwirkung von Alkalien auf