

Benzoësäure, *Acidum benzoicum*, $\text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ oder $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, findet sich in vielen harzigen Absonderungen des Pflanzenreiches, in grösster Menge im Benzoëharz, ferner im Tolubalsam, Drachenblut, in dem Harz von *Xanthorrhoea hastilis*, sodann im frischen und im gefaulten Harn der Tiere. Sie ist ein häufiges Zersetzungsprodukt organischer Körper und entsteht unter anderem durch Oxydation des Bittermandelöls. Sie krystallisiert sowohl aus Lösungen, als auch auf dem Wege der Sublimation und bildet biegsame, farblose, seidenglänzende Tafeln oder Blättchen oder auch lange zarte Nadeln. Die krystallisierte Säure löst sich bei 0° in 600 Teilen, bei 15° schon in 200 Teilen und in der Siedehitze in 20 Teilen Wasser, ferner in drei Teilen kaltem und in seinem gleichen Gewicht kochendem Weingeist, in 25 Teilen Äther und 6,5 Teilen Chloroform, sowie auch in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Die Lösungen reagieren stark sauer. In trockenem Zustande erhitzt, schmilzt sie bei 121° (unter Wasser schon bei 102°) und ihr Siedepunkt liegt bei 240° , bei welcher Temperatur sie sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Trotz des hohen Siedepunktes lässt sie sich mit den Wasserdämpfen destillieren. Wenn sie mit überschüssigen Alkalien der trockenen Destillation unterworfen wird, so liefert sie Benzol unter gleichzeitiger Bildung von Alkalikarbonat.

Verhalten der Benzoësäure gegen Reagentien. Ferrichlorid ruft in einer gesättigten Lösung der Benzoësäure einen isabellfarbigen Niederschlag hervor. — Silbernitrat giebt in einer verdünnten Lösung von freier Benzoësäure keine Fällung, dagegen in den Lösungen der benzoësauren Salze einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten wieder krystallinisch anschießt. — Bleiacetat bewirkt eine im Überschuss des Fällungsmittels etwas lösliche Ausscheidung, die erst nach längerem Stehen vollständig ist. Dieser Bleiniederschlag ist in ausgewaschenem Zustande in Ammoniak nicht löslich, derselbe löst sich aber in Ammoniumacetat, noch leichter in freier Essigsäure, sowie unter Abspaltung von Benzoësäure auch in Salpetersäure. — Kaliumpermanganat wirkt bei mittlerer Temperatur auf Benzoësäure (aus Harz) nicht ein, jedoch beim Kochen der Lösungen, wobei aber (zum Unterschied von der Zimtsäure) kein Geruch nach Bittermandelöl auftritt. — Wird Benzoësäure mit konz. Salpetersäure gekocht und damit auf ein geringes Volumen eingedampft, der Rückstand dann in einem Probierglase stärker erhitzt, so entwickelt sich der bittermandelähnliche Geruch des Nitrobenzols. — Verdünnte Salpetersäure, auch konz. Salzsäure verändern oder zersetzen die Benzoësäure selbst beim Erhitzen nicht. Konz. Schwefelsäure löst sie ohne Färbung und ohne Gasentwicklung auf und die Lösung lässt auf Zusatz von Wasser wieder unveränderte Benzoësäure fallen. — Auch kalische Cuprilösung ist ohne Einwirkung auf sie. — Durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) wird sie zu Bittermandelöl reduziert.

Die Salze der Benzoësäure (oder Benzoate) sind in Wasser meist löslich; die Benzoate des Kaliums, Natriums und Calciums sind in Weingeist besonders in der Wärme löslich. Ammoniumbenzoat verliert beim Abdampfen Ammoniak. Das Bleisalz ist im kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser mehr löslich, in Weingeist nahezu unlöslich; das Silber- und das Baryumsalz sind in Wasser schwer, aber in kochendem Weingeist leicht löslich; das Magnesiumsalz ist in Wasser und Weingeist löslich (Magnesiumsuccinat ist in Weingeist unlöslich). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung von freier Benzoësäure geht stets etwas hiervon mit den Wasserdämpfen fort, dieselben röten aus diesem Grunde blaues Lakmuspapier. Die Salze der auf künstlichem Wege erhaltenen Benzoësäure, weichen in ihren Löslichkeitsverhältnissen etwas ab von denen der Harz-Benzoësäure. So ist z. B. das Kaliumsalz der letzteren in Weingeist schwer löslich, während sich das gleiche Salz der durch Oxydation aus Bittermandelöl entstandenen leicht darin löst. Der Umstand, dass die Benzoësäure mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, macht es erforderlich, dass man Lösungen von freier Benzoësäure beim Eindampfen mittelst Natriumkarbonat schwach alkalisch machen muss. Man kann die Säure nachher durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit setzen. Die freie Benzoësäure lässt sich aus einer wässerigen Flüssigkeit mit Äther oder besser noch mit Chloroform ausschütteln (Hippursäure und Bernsteinsäure bleiben im Wasser). Sättigt man eine Benzoësäure-Lösung mit Barytwasser und verdampft zur Trockne, so erhält man einen Rückstand von Baryumbenzoat, welches in kochendem Weingeist löslich ist (Hippursäure verhält sich bei der gleichen Behandlung ebenso, Baryumsuccinat ist dagegen in Weingeist unlöslich). Die Form, in welcher die Benzoësäure behufs quantitativer Bestimmung aus Lösungen ausgeschieden und zur Wage gebracht wird, ist das Bleibenzoat. Es wird aus der neutralen Lösung mittelst Bleiacetats gefällt, mit möglichst kaltem Wasser oder Weingeist, dem man $\frac{1}{2}$ Proz. Essigsäure zugesetzt hat, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das Gewicht des Bleibenzoats wird durch Multiplikation mit 0,50334 in Benzoësäureanhydrid, mit 0,54343 in krystallisierte Benzoësäure umgerechnet.

Handelssorten der Benzoësäure. Die Benzoësäure kommt vorzugsweise in vier Sorten im Handel vor. Man kann dieselben nach ihrer Abstammung in zwei Gruppen klassifizieren: in Harzbenzoësäure und in künstliche Benzoësäure. Die erstere ist entweder durch Sublimation aus Benzoëharz bereitet und mehr oder weniger mit brenzlichen Produkten behaftet und führt den Namen *Acidum benzoicum sublimatum e resina* oder *Flores Benzoës*. Ausser ihr hat man noch eine auf nassem Wege durch Auskochen des Harzes mit Kalkmilch oder schwacher Sodalösung und nachträgliches Übersättigen mit Säure dargestellte Benzoësäure im Handel, die man als *Acidum benzoicum via humida paratum* oder auch als *praecipitatum e gummi* bezeichnet findet. — Auch von künstlicher Benzoësäure giebt es ver-

schiedene Sorten: die sogenannte Harnbenzoëssäure, *Acidum benzoicum ex urina*, die man nach der Abstammung des zu ihrer Darstellung dienenden Harns bisweilen als Tauri- und Equiharnbenzoëssäure unterscheidet. Eine weitere Sorte der künstlichen Benzoëssäure bildet das aus Toluol bereitete *Acidum benzoicum e toluolo*.

Die Preislage der verschiedenen Sorten von Benzoëssäure ist eine so sehr verschiedene, dass eine Verfälschung resp. eine Substituierung der wertvolleren durch eine minderwertige nahe liegt und auch nur zu häufig stattfindet. Für technische Zwecke und zwar vorzugsweise bei der Anilinfarbenfabrikation, kommt selbstverständlich ausschliesslich die künstliche, aus Hippursäure bereitete Benzoëssäure zur Verwendung. Sie ist selten ganz rein, sondern meistens noch mit stickstoffhaltigen organischen Körpern behaftet (Glycocoll), was sich beim Übergiessen mit Kalilauge durch die Ammoniakentwicklung zu erkennen giebt. Toluolbenzoëssäure findet man selten ganz rein, sie enthält mitunter noch Spuren von Chlor, Schwefelsäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und kennezeichnet sich durch den Geruch nach dem letzteren. Sie wird vorzugsweise zur Darstellung der in den Arzneischatz aufgenommenen Benzoate verwendet, da ihr von vielen Ärzten eine kräftigere, antipyretische Wirkung nachgerühmt wird. Als freie Säure hat die Pharm. Germ. nur die teuerste, sublimierte Benzoëssäure aus Siamharz aufgenommen und ein sehr ausführliches Prüfungsverfahren für dieselbe vorgeschrieben. Dieselbe soll gelbliche, oder gelblich braune, seidenglänzende Blättchen oder nadelähnliche Krystalle von charakteristisch benzoëartigem und dabei empyreumatischem Geruch bilden, die beim Erhitzen in einem Glasröhrchen anfangs zu einer gelben oder schwachbräunlichen Flüssigkeit schmelzen und sich entweder vollständig oder nur mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes verflüchtigen lassen sollen. Als Identitätsreaktion giebt sie an, dass die wässrige Lösung mit Ferrichlorid einen bedeutenden, bräunlich gelben Niederschlag giebt, der von Schwefelsäure unter Abscheidung von Benzoëssäure gelöst wird. Auf einen Gehalt von Zimtsäure, durch den sich eine aus Penang- oder Sumatra-Benzoëharz sublimierte Säure kennzeichnet, lässt die Pharm. Germ. prüfen, indem sie die Benzoëssäure in einem leicht verschlossenen Reagiercylinder mit dem gleichen Gewicht Kaliumpermanganat und dem zehnfachen Wasser kurze Zeit schwach erwärmt, wobei sich, wenn man das Röhrchen öffnet, beim Erkalten kein Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen lassen darf. Zur Prüfung, ob die Benzoëssäure wirklich aus Harz sublimiert sei, giebt die Pharm. Germ. an, man solle 1 dg derselben in 5 com kochenden Wassers lösen und nach dem Erkalten 16 Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung 1:200 dazumischen; bei einem probenhaltigen Präparat soll nach 8 Stunden die Flüssigkeit nahezu farblos erscheinen. Über den Wert gerade dieser Reaktion gehen die Meinungen sehr auseinander und man thut recht, auf dieselbe keinen zu grossen Wert zu legen, da ja die reduzierende Wirkung nur den der

Benzo
benz
sich
subli
liehen
noch
geda
kryst
Körp
Äthe
schon
blech

finde
Brau
Wer
gerin
dure
krys
dure
weis
weis
Die
der
stein
25
koel
Wei
aus
Ben
reiz
und
subl

Sel
Säu
mit
Sch
Lös
Son
Lös
ch
Nie
Säu