

nons mit über, während die grösste Menge im Destillirgefäss zurückbleibt. Denn wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, destillirt aus einer Lösung von Hydrocörulignon in Essigsäure dasselbe in grösserer Menge erst dann über, wenn ein Theil der Retortenwandungen überhitzt ist; aber in Folge der Unlöslichkeit des Oxydationsprodukts sammeln sich dennoch in der Fabrikation so bedeutende Mengen Cörulignons an, dass es unbedingt centnerweise gewonnen werden kann.

Die Analysen, sowie das Verhalten des Cörulignons und Hydrocörulignons zeigen, dass Letzteres eine zu den höheren Phenolen gehörende Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$ ist, deren „grünes Hydrochinon“ $C_{30}H_{30}O_{12}$ oder Chiron $C_{15}H_{14}O_6$ das Cörulignon ist. Zwischen beiden letzteren Formeln kann die Analyse kaum mehr entscheiden. Ich gebe aber auch diese Formeln nur als empirische, der procentischen Zusammensetzung entsprechende. Bei der Formulirung ist hier um so mehr Vorsicht geboten, als das Cörulignon beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure unter schwacher Selbsterwärmung in eine Verbindung übergeht, die aus Alkohol in schönen braunrothen, äusserlich dem Isatin ähnlichen Krystallen erhalten wird, welche dieselbe Zusammensetzung wie Cörulignon zeigen, und bei denen dennoch eine glatte Reduction zu Hydrocörulignon nicht gelingt. Dagegen berechtigen die zahlreichen Derivate dieser reactionsfähigen Verbindungen zu der Hoffnung, dass es bald glücken dürfte, den rationellen Formeln und der Natur dieser interessanten Körpergruppe näher zu treten.

Es scheint mir übrigens schon jetzt unzweifelhaft, dass man es hier mit einem weniger entfernten Zersetzungsprodukt der Holzfaser oder der inkrustirenden Substanz als in den bisher bekannten Destillationsprodukten des Holzes zu thun hat.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

203. M. Nencki und E. Ziegler: Die Oxydation des Campher-cymols im Thierkörper.

(Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

In einer in Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv*) bereits vor 2 Jahren gedruckten Arbeit, hat der Eine von uns das bemerkenswerthe Verhalten der aromatischen Verbindungen im Thierleibe hervorgehoben. Man konnte nämlich auf Grund der bis dahin

*) M. v. Nencki: Die Oxydation der aromatischen Verbindungen im Thierkörper. Archiv vom Jahre 1870, S. 399.

vorhandenen Versuche die Thatsache konstatiren, dass in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Säuren nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette in Carboxyl oxydirt wird, während der Benzolkern im Organismus der Oxydation vollständig zu entgehen scheint. Wir wollen in Folgendem einen von uns ausgeführten Versuch mittheilen, der wenigstens in diesem Punkte mit den bisherigen Beobachtungen in vollem Einklange steht. —

Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, die kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, sind bis jetzt nur 2 einem exacten Versuche unterworfen worden: 1) das Toluol, welches im Organismus zu Benzoëssäure und 2) das Xylol, welches zu Toluylsäure oxydirt wird. Um diese Thatsachen zu vervollständigen und die etwa vorhandene Gesetzmässigkeit zu constatiren, haben wir mit dem Camphercymol Fütterungsversuche sowohl am Menschen als wie auch an Hunden angestellt. — Das käuflich von Hrn. Marquardt in Bonn unter dem Namen Cymol *e Camphore*, Siedp. 174° aufgeführte Präparat wurde nach dem von Linnemann empfohlenen Verfahren der fractionirten Destillation unterworfen — der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes ging dann zwischen 165 — 170° über. — Er bestand demnach aus einem Gemenge von Pseudocumol und Cymol. — Nach Fittig siedet das reine Pseudocumol bei 166° . Es gelang uns nur einen kleinen Theil des Präparates (etwa den fünften) von constantem Siedepunkte 173° bei 720^{mm} Barometerstand zu isoliren, dessen Analyse gut mit der Formel des Cymols übereinstimmte.

So gaben $0,0928$ der Substanz $0,3042 \text{ CO}_2$ und $0,0884 \text{ H}_2\text{O}$

	Versuch.	Theorie.
C	$89,40 \text{ pCt.}$	$\text{C}_{10} \quad 89,55 \text{ pCt.}$
H	$10,58$	$\text{H}_{14} \quad 10,45 \text{ -}$

Bei der Oxydation unseres Cymols mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhielten wir hauptsächlich Terephtalsäure, daneben aber auch in kleinen Quantitäten Toluylsäure; eine Beobachtung, die bereits von Kekulé und Dittmar*) gemacht wurde. —

Die Fütterungsversuche wurden zuerst an Hunden, später am Menschen und zwar mit gleichem Resultate angestellt. Dosen von 3 Grm. pro die konnten ohne Nachtheil vertragen werden. Der nach Aufnahme von Cymol gelassene Harn wurde mit kleinen zur vollständigen Fällung ungenügenden Quantitäten basischen Bleiacetats versetzt, wodurch mit den Phosphaten auch ein grosser Theil des Pigmentes sich entfernen liess. Der abfiltrirte und zum Syrup eingedampfte Harn wurde mit Alkohol gefällt, das Filtrat verdunstet mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 162, S. 340.

Aether hinterlässt ein braunes Oel von eigenthümlich widrigem Geruche und saurer Reaction, das in diesem Zustande erst nach wochenlangem Stehen krystallinisch erstarrt. Die Reinigung der Säure geschieht am besten durch Auskochen des Oeles mit Bariumcarbonat unter Zusatz von Thierkohle und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure, wodurch ein Filz von Krystallen, die aus feinen rhombischen Säulen bestehen, gefällt wird. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin die Säure reichlich löslich ist, kann sie alsbald völlig rein in kleinen weissen Nadeln erhalten werden.

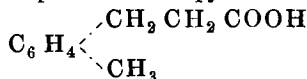
Die Analysen der freien Säure und des Silbersalzes ergaben Zahlen, welche mit der Formel $C_{10} H_{12} O_2$ gut übereinstimmen. — 0,1818 der im Vacuo getrockneten Substanz gaben 0,5006 CO_2 und 0,1264 H_2O

	Versuch.		Theorie.
C	73,07 pCt.	C_{10}	73,17 pCt.
H	7,51 -	H_{12}	7,31 -
		O_2	19,51 -

0,105 des bei 130° getrockneten Silbersalzes enthielten 0,0416 Grm. Ag oder 39,62 pCt. Die Formel $C_{10} H_{11} Ag O_2$ verlangt 39,85 pCt. Ag.

Die Säure ist leicht flüchtig und unzersetzt sublimirbar. Sie schmilzt bei 115° und erstarrt bei 109° wieder. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich und wird durch Zusatz von Wasser aus letzterem Lösungsmittel gefällt, sie ist sehr wenig in kaltem und viel leichter in heissem Wasser löslich. In nicht ganz reinem Zustande schmilzt sie auf dem Wasser zu Oeltropfen, bevor sie sich darin auflöst. Beim trocknen Erhitzen ihrer Salze entweicht ein Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem, dem Kümmelöl ähnlichem Geruch. — Im Organismus scheint sie mit dem Glycocoll keine Verbindung einzugehen — es ist uns wenigstens nicht gelungen trotz aller Sorgfalt eine stickstoffhaltige Säure zu erhalten. —

In Bezug auf ihre Constitution kann man nur zwei Annahmen berücksichtigen und sie entweder als $C_6 H_4$ $\begin{matrix} \nearrow C_3 H_7 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ also die der Terephtalsäurereihe entsprechende Propylbenzoësäure oder



als die Toluolpropionsäure auffassen. Die physikalischen Eigenschaften dieser aus dem Harn erhaltenen Säure stimmen indessen so sehr mit denen der aus Cuminaldehyd von Gerhardt und Cahours erhaltenen Cuminsäure überein, dass an der Identität beider ein Zweifel kaum bestehen kann.

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.