

säure, die alkylsubstituirten Aether aber gaben ein Molekül Essigsäure und ein Molekül der entsprechenden alkylsubstituirten Säure.

Nach Conrads Angabe findet nun bei der Verseifung des Acetdichloressigäthers mit Kalilauge gar keine Kohlensäure-Ketonspaltung statt, sondern lediglich die Spaltung in organische Säuren.

Es war zu erwarten, dass der Acetmonochloressigäther ein analoges Verhalten zeigen würde. Setzt man zu demselben alkoholische Kalilauge hinzu, so tritt sogleich eine beträchtliche Erwärmung des Gemisches ein, und nach einiger Zeit ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Bei dessen Auflösung in heissem Alkohol bleibt nur ein geringer Rückstand, welcher aus kohlenurem Kalium und Chlorkalium besteht. Von der beim Erkalten ausgeschiedenen Salzmasse wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine Kaliumbestimmung und eine Verbrennung gemacht.

Kaliumbestimmung: 0.1785 Gr. Substanz gaben 0.1175 Gr.  $K_2SO_4$ , entspr. 29.5 pCt. K,

Verbrennung: 0.1630 Gr. Substanz gaben 0.0275 Gr.  $H_2O$ , entspr. 1.8 pCt. H und 0.1110 Gr.  $CO_2$ , entspr. 18.5 pCt. C.

Diese Zahlen passen auf die Formel des monochloressigsäuren Kaliums. Dieselbe verlangt 29.5 pCt. K, 18.1 pCt. C und 1.5 pCt. H.

Es bestätigt sich mithin, dass der Acetmonochloressigäther bei der Verseifung gleichfalls eine abweichende Erscheinung zeigt, indem er fast ausschliesslich der Spaltung in organische Säuren unterliegt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das Verhalten des Acetmonochloressigäthers auch nach anderen Richtungen zu untersuchen und hoffe in nächster Zeit hierüber weitere Mittheilungen vorlegen zu können.

Leipzig, den 18. März 1878.

Physikalisch-chemisches Laboratorium.

### 138. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

#### II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich am Schluss meiner letzten Mittheilung angab, bildet sich aus dem Paraxylenol bei anhaltendem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei  $174^0$  (uncorrig.) schmelzende Oxytoluylsäure und Oxyterephthalsäure.

Die Reindarstellung dieser Säuren lässt sich ganz in derselben Weise durchführen, wie diejenige der aus dem flüssigen Metaxylenol entstandenen, nur verflüchtigt sich die hier zu beschreibende Oxytoluylsäure mit den Wasserdämpfen viel langsamer, als die bei  $151^0$  schmel-

zende, so dass nur durch sehr langwieriges Destilliren die letzten Spuren derselben von der Oxyterephthalsäure entfernt werden können.

Die letztere Säure stimmte, wie vorauszusehen war, ganz mit der von Burkhardt<sup>1)</sup> beschriebenen überein. Es wurde zu ihrer Identificirung der bei 94° schmelzende Dimethyläther dargestellt und durch Erhitzen mit Salzsäure die Spaltung der Säure in Kohlensäure und Metaoxybenzoëssäure bewirkt.

Die gleichzeitig entstandene Oxytoluylsäure krystallisirt beim Erkalten ihrer heissen wässerigen Lösung in ziemlich langen Nadeln, indess bei Weitem nicht so schön, wie die in der Hitze erheblich leichter lösliche Oxytoluylsäure aus Metaxylenol. Aus verdünntem Weingeist scheidet sie sich in sehr langen, spiessigen Nadeln ab, aus starkem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in grossen, wohlausgebildeten monoklinen Säulen (Combination von Prisma und Basis.) Chloroform löst die Säure schon in der Kälte sehr reichlich und hinterlässt sie beim freiwilligen Verdunsten in langen, rhombischen Blättchen.

Die Lösungen der Säure oder ihrer Salze geben mit Eisenchlorid eine intensiv violette, mit Eisenoxydulsalzen eine gelbrothe Farbe.

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei 174° (corrigirt 177°). Bei der Verbrennung gaben 0.2217 Gr. der Säure 0.5118 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.1135 Gr. H<sub>2</sub>O, entsprechend 62.96 pCt. Kohlenstoff und 5.69 pCt. Wasserstoff (statt 63.16 und 5.26 pCt.)

Von den normalen Salzen ist das Bariumsalz einigermaßen schwer löslich, wenigstens im Vergleich mit dem entsprechenden Salz der bei 151° schmelzenden Oxytoluylsäure. Es scheidet sich beim Erkalten seiner wässrigen Lösung ohne Krystallwasser in harten Krusten aus, welche aus kleinen, derben, lang zugespitzten Prismen bestehen.

Das Ammoniaksalz bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als grossstrahlig krystallisirte Masse zurück. Seine concentrirte Lösung fällt Barium- und Kaliumsalze erst nach Zusatz von Ammoniak und Erwärmen.

Aus Kupfersulfatlösung fällt sie das gelbgrüne, flockige, allmählig krystallinisch werdende Kupfersalz.

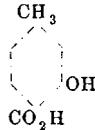
Das Silbersalz erhält man durch Fällung als weissen, in viel heissem Wasser löslichen und beim Erkalten in rhombischen Blättchen sich wieder ausscheidenden Niederschlag, das Bleisalz als weissen, flockigen Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich reichlich löst.

Nach ihrem Schmelzpunkt und diesen Reactionen ist die Säure zweifellos identisch mit derjenigen, welche Engelhardt und Lat-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 144.

chinoff<sup>1)</sup> und später Oppenheim und Pfaff<sup>2)</sup> durch die Kolbe'sche Reaction aus Metakresol gewonnen haben, und welche kürzlich C. Schotten<sup>3)</sup> durch Oxydation seiner metahomosalicyligen Säure, also indirect ebenfalls aus Metakresol, erhielt.

Einer Oxytoluylsäure, welche einerseits durch Einführung der Carboxylgruppe in Metakresol, andererseits durch Oxydation einer Methylgruppe aus Paraxylenol erhalten werden kann, muss die folgende Formel beigelegt werden:



Um jene Identität und damit diese Formel zu bestätigen, habe ich die Säure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Kohlensäure und das betreffende Kresol zerlegt. (Als secundäres Nebenprodukt entsteht hier, ähnlich wie bei der Spaltung der  $\alpha$ Oxyisophtalsäure, ein dem Aurin ähnlicher Farbstoff, der sich mit Alkalien prachtvoll purpurroth färbt.)

Das gereinigte Kresol bildete eine farblose, bei ungefähr 200° siedende Flüssigkeit von starkem Phenolgeruch, welche sich in Wasser merklich löste und in dieser Lösung mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung gab.

Bei — 20° wurde es nicht fest und erwies sich schon dadurch als Metakresol. Durch langes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liess es sich oxydiren, und wenn auch die dabei entstandene, schliesslich durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Säure durch eine schwach röthlich violette Färbung mit Eisenchlorid eine geringe Verunreinigung mit Salicylsäure verrieth, so gab sie sich doch durch ihren zwischen 190 und 195° gefundenen Schmelzpunkt als wesentlich aus Metaoxybenzoësäure bestehend zu erkennen.

Schotten hat in seiner verdienstlichen Arbeit für seine „Meta-homosalicylsäure“ nicht die obige Formel, sondern, durch vorliegende Angaben irregeleitet, die zweite der hier gezeichneten als die wahrscheinlichere aufgestellt:



Er hat sich hierzu dadurch bestimmen lassen, dass die Formel I

1) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 623.

2) Diese Berichte VIII, S. 889.

3) Inaug.-Dissertation. Berlin, 1878, S. 37.

bereits von einer der beiden aus Cymolderivaten erhaltenen Oxytoluylsäuren in Anspruch genommen werde.

Es kann aber jetzt wohl nicht bezweifelt werden, dass die von Fittica<sup>1)</sup> beschriebene, bei 183—184° schmelzende, Eisenchlorid nicht färbende Säure aus der Reihe der Oxytoluylsäuren zu streichen ist. Jedenfalls gehört sie wieder zu denjenigen Verbindungen, welche entweder die Unzulänglichkeit unsrer Benzoltheorie, oder die der betreffenden Beobachtungen darthun.

Ganz wie aus dem Paraxylenol kann die hier beschriebene, bei 177° schmelzende Oxytoluylsäure auch aus dem Thymol durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhalten werden. Die Schmelze färbt sich in diesem Falle auch bei vorsichtigem Erhitzen intensiv braun, während sie bei den Xylenolen fast farblos bleibt. Es wird indess selbst bei starkem, schliesslich bis zur Schwarzfärbung oder gar bis zur Entflammung der entweichenden Gase getriebenen Erhitzung eine gute Ausbeute erhalten und in keinem Falle die Bildung von Isomeren, also eine Atomumlagerung bewirkt. Die Schmelze enthält stets nur jene eine Oxytoluylsäure neben Oxyterephthalsäure und einer reichlichen Menge von Essigsäure. Durch Destillation der angesäuerten Lösung mit Wasserdämpfen, Eindampfen des alkalisch gemachten Destillats und Fällern mit Salzsäure lässt sich die Oxytoluylsäure leicht rein gewinnen.

Anders verhält sich beim Schmelzen mit Alkalien das Carvacrol. Die Schmelze färbt sich kaum. Es entsteht keine Essigsäure, sondern ausser der Oxyterephthalsäure nur eine mit Wasserdämpfen flüchtige, krystallisirbare Säure, die im reinen Zustande bei 93° schmilzt und sich mit Eisenchlorid intensiv rothviolett färbt.

Diese Säure ist nicht, wie zunächst vermuthet werden konnte, und wie auch Kekulé und Fleischer<sup>2)</sup> es für wahrscheinlich gehalten haben, eine Oxytoluylsäure, sondern eine Isooxycuminsäure, d. h. es wird hier nicht die Propylgruppe, sondern die Methylgruppe durch das schmelzende Alkali oxydirt. Es ist also für diese Oxydation nur die Stellung der Hydroxylgruppe zu den Alkylseitenketten, und nicht die Länge der letzteren entscheidend.

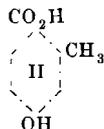
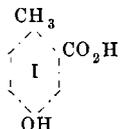
Ich werde über diese Säure demnächst weitere Mittheilung machen.

Wirft man einen Blick auf die Reihe der nunmehr bekannten Oxytoluylsäuren, so besteht dieselbe nach Beseitigung der Fittica'schen Säure und nach Aufnahme der von mir aus Orthoxylenol erhaltenen (Schmelzp. 198° uncorr.) wieder aus sieben Isomeren, während die Theorie zehn vorhersehen lässt.

1) Diese Berichte VII, 927.

2) Ebendasselbst VI, 1089.

Für jene Säure aus dem 1, 2, 4 Orthoxylenol waren bisher die beiden folgenden Formeln möglich:



Wenn die zweite Formel der von Schotten aus Metakresol erhaltenen „Metahomoparaoxybenzoesäure“ zukommt, so bleibt für meine mit Eisenchlorid sich violett färbende Säure aus Orthoxylenol nur die Formel I übrig.

Wegen Mangels an Material habe ich dieselbe bisher noch nicht durch weitere Reactionen bestätigen können.

### 139. Georg Salomon: Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss durch Pancreasverdauung.

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anknüpfend an eine Reihe von Untersuchungen über die Verbreitung des Hypoxanthins im thierischen Organismus <sup>1)</sup> habe ich mich neuerdings mit der Frage nach seiner Herkunft vom Eiweiss beschäftigt. Bekanntlich basirt die gebräuchliche Anschauung, welche die in den thierischen Geweben so vielfach verbreiteten Xanthinkörper als unmittelbare Abkömmlinge des Eiweisses auffasst, vor der Hand nur auf theoretischen Erwägungen. Directe Versuche, durch die dem Organismus zu Gebote stehenden, zersetzenden Agentien aus Eiweiss Xanthinkörper darzustellen, liegen nicht vor. Aus der Literatur sind mir nur zwei hierhergehörige Beobachtungen bekannt, die von Frerichs und von Bender herrühren. Der Erstere fand Harnsäure in einem ulcerirenden Lippencarcinom, der Letztere auf der Haut und verschiedenen innern Organen einer verwesenden Leiche. Für beide Fälle kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Zersetzung von Eiweiss als Quelle der Harnsäurebildung ansprechen. Eine Bildung von Xanthin, Hypoxanthin oder Guanin ist unter ähnlichen Verhältnissen nie beobachtet worden.

Ich habe durch eine Reihe während des letzten Winters angestellter Versuche Resultate erhalten, welche die directe Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss auf das Unzweideutigste beweisen. Es gelingt durch die Einwirkung von Pancreasferment auf reines Blutfibrin Hypoxanthin und höchst wahrscheinlich auch Xanthin darzustellen. Das zur Aufhellung dieses Versuchs nöthige hypoxanthinfreie Pancreasferment gewinnt man durch mehr-

<sup>1)</sup> Arch. f. Physiol., herausg. v. E. du Bois-Reymond, Jahrg. 1877.