

Umlösen war das Salz weiss. Es zeigte die von v. Pechmann<sup>1)</sup> dem sulfonphenylhydrazinmonosulfonsauren Kalium zugeschriebenen Eigenschaften, reducirte Fehling's Lösung schon in der Kälte und lieferte, mit Salzsäure gekocht, kein Phenylhydrazin, sondern dessen so leicht krystallisirende *p*-Sulfonsäure, welche an ihren bekannten Eigenschaften unschwer zu erkennen war.

Versuche, die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lediglich durch Kochen der wässrigen Lösung unseres Salzes oder durch Erhitzen des trockenen Präparats herbeizuführen, waren erfolglos.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

### 67. J. Herzig und F. Schiff: Zur Kenntniss des Guajakharzes.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Eine Publication von Doebner und Luecker<sup>2)</sup> über das Guajakharz veranlasst uns behufs Wahrung unseres Rechtes auf dieses Arbeitsgebiet folgende Bemerkungen zu machen.

Schon vor Jahren hat der Eine von uns<sup>3)</sup> die Bestandtheile des Guajakharzes und seiner Destillationsproducte studirt und dabei unter Anderem das Guajol als Tiglinaldehyd charakterisirt.

Seit einiger Zeit wieder mit dem Guajakharz beschäftigt, haben wir bei der Guajakharzsäure ein Resultat erhalten, welches mit den Ergebnissen von Doebner im Widerspruch steht. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar, da sich wahrscheinlich beide Beobachtungen in Einklang werden bringen lassen. Durch Acetylierung konnten wir in der Guajakharzsäure zwei freie Hydroxylgruppen nachweisen, während die Benzoylverbindung von Doebner nur eine derartige Gruppe indicirt. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen wir die Darstellung und Analyse der Benzoylverbindung wiederholen. Wenn dieselbe in der That ein Monobenzoylderivat ist, so ist trotzdem noch immer die Möglichkeit vorhanden, dass sich diese Verbindung weiter acetyliren lässt. Letzters halten wir sogar für wahrscheinlich, weil die Benzoylierung nach Schotten-Baumann vor sich ging, und es bekannt ist, dass sich bei der Guajakharzsäure mit grosser Vorliebe das saure Salz  $C_{18}H_{25}KO_4$  bildet. Es wären übrigens ausserdem andere Möglichkeiten zu erwägen, wodurch eine Uebereinstimmung beider Beobachtungen hergestellt werden könnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 866.

<sup>2)</sup> Archiv. d. Pharmac. 234, 593. — Ref.: Centralblatt 1897 I, 167.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 118, 822, 825.

Die Analyse der Acetylguajakharzsäure gab uns folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{19}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)$	Ber. für $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(O C_2H_3O)_2$
C	69.62	70.96	69.56 pCt.
H	6.95	7.53	7.24 »
CH <sub>3</sub> O	15.20	16.67	14.97 »
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	30.46	16.12	28.98 »

Eine zweite Darstellung dieser Verbindung lieferte einen Körper, welcher bei der Methoxylbestimmung die Zahl 15.19 pCt. CH<sub>3</sub>O ergab. Die kryoskopische Bestimmung der Molekulargröße ergab 391.3 resp. 414.9 (berechnet 414 für  $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(O C_2H_3O)_2$ ).

Diese Analysen lassen es als sehr wahrscheinlich annehmen, dass in der Guajakharzsäure zwei Hydroxyl- und zwei Methoxyl-Gruppen vorhanden sind. Damit wäre dann weiterhin erwiesen, dass die nächsten Bestandtheile der Guajakharzsäure nicht durch Sauerstoffbindung verknüpft sind.

Die in der Acetylguajakharzsäure bestimmten zwei Methoxylgruppen konnten wir übrigens auch in der Guajakharzsäure selbst quantitativ nachweisen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_2(OCH_3)_2$ .

Procente: C 72.73, H 7.87, CH<sub>3</sub>O 18.78.

Gef. » » 72.86, » 7.93, » 18.86.

Den Schmelzpunkt der Guajakharzsäure fanden wir bei 83–85° C. (Doebner und Luecker 86°).

Dieser Methoxylgehalt der Guajakharzsäure lässt auch einen weiteren Schluss in Bezug auf die Natur des Pyroguajacins zu. Nach Hlasiwetz liefert die Guajakharzsäure bei der trockenen Destillation Guajakol und Pyroguajacin, nach Doebner Guajol (Tiglinaldehyd), Guajakol und Pyroguajacin. In dem einen wie in dem anderen Falle muss das Pyroguajacin noch mindestens eine Methoxylgruppe enthalten, wenn man nicht annehmen will, dass eine methoxylhaltige Verbindung bei der trockenen Destillation übersehen wurde oder dass zwei Moleküle Guajakol sich abspalten. Beide Annahmen sind aber ziemlich unwahrscheinlich. Wir sind jetzt gerade im Begriffe, uns eine grössere Menge Pyroguajacins darzustellen, um dasselbe einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Wir wollen aber schon jetzt bemerken, dass ein in unserem Besitz befindliches, wahrscheinlich von Hlasiwetz herrührendes Pyroguajacin einen deutlichen Methoxylgehalt, 15 pCt., zeigte. Für Analyse und Methoxylbestimmung reichte das Präparat nicht aus und wir konnten nur noch constatiren, dass es den für das Pyroguajacin angegebenen Schmelzpunkt besass.

Diese Thatsache ist nicht unwichtig, weil Wieser<sup>1)</sup> in seiner Arbeit über das Pyroguajacin diese naheliegende Möglichkeit ganz

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chemie 1, 594.

ausser Acht gelassen hat. Sollte nun der Methoxylgehalt des Pyroguajacins in Zukunft sich als eine absolut sichere Thatsache ergeben, so würde damit ein grosser Theil der Versuche Wieser's als nicht einwurfsfrei a priori wegfallen. So z. B. hat er die Acetylverbindung mit Acetylchlorid, die Benzoylverbindung mittels Benzoylchlorid unter deutlicher Entwicklung von Salzsäure dargestellt.

Die Trennung der Bestandtheile des Harzes mittels Benzol haben wir ebenfalls versucht, doch schien sie uns nicht scharf genug, um ihr einen besonderen Vorzug vor der alten Methode einräumen zu können, was übrigens auch Doebner nicht gethan hat. In wie weit es Doebner und Luecker gelungen ist, auf diesem Wege zu chemischen Individuen zu gelangen, können wir aus der Abhandlung nicht ersehen. Uebrigens glauben wir, dass uns, von der Guajakharzsäure abgesehen, bisher eigentlich jedes untrügliche exacte Kriterium für die Reinheit und die Individualität der anderen Verbindungen ganz abgeht. Wir wollen auch in Folge dessen auf diese Körper vorläufig hier noch gar nicht eingehen und hoffen darüber in einiger Zeit ausführlich in den Monatsheften für Chemie berichten zu können.

Wien, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

---

**68. N. Zuntz und J. Frentzel: Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hilfe der Berthelot'schen Bombe.**

[Aus dem thierphysiologischen Institut der kgl. landw. Hochschule zu Berlin]  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. N. Zuntz).

Die Mittheilung von W. Hempel über »Elementaranalyse unter Druck in der Antoclave« in No. 2 dieser Verhandlungen veranlasst uns über unsere bisherigen Bemühungen auf diesem Gebiete, welche seit dem Sommer 1895 datiren, kurz zu berichten. Die naheliegende Idee, mit der calorimetrischen Untersuchung einer Substanz eine quantitative Bestimmung der aus der Verbrennung resultirenden Gase zu verbinden, wurde schon von Berthelot selbst<sup>1)</sup> ausgesprochen, und zugleich gezeigt, wie man die Kohlensäure zur Wägung in Kalilauge oder Natronkalk aufzufangen habe.

Uns schien die besondere Bedeutung der Verbrennung in der Bombe darin zu liegen, dass sie eine directe Messung des Sauerstoffverbrauchs, deren Wichtigkeit, namentlich bei der Analyse unbekannter Verbindungen, hier nicht weiter auseinandergesetzt zu werden braucht,

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et d. phys. VI, 26, S. 555.