

Die hier beschriebenen Versuche zeigen also an, entweder dafs die inactive Valeriansäure von Wurtz, wie diefs Frankland und Duppa vermuthet haben, aus inactivem Amylalkohol dargestellt war, oder dafs die aus einem Gemische von activem und inactivem Alkohol bereitete Säure hinlänglich lange mit dem heifsen oxydirenden Gemische in Berührung geblieben war, um die ganze Menge der weniger beständigen activen Säure zerstören zu lassen.

Ich hoffe später eine detaillirtere Beschreibung der Oxydationsproducte der beiden Alkohole so wie auch eine Vergleichung der Eigenschaften der Salze der beiden Säuren geben zu können.

Synthese des Guajacols;

von *E. v. Gorup-Besanes.*

Bei der Behandlung mit Jod und Phosphor liefert die vorzugsweise aus *Guajacol* bestehende Sorte des rheinischen Buchenholztheerkreosots, wie ich gezeigt (Sitzungsber. d. Münchn. Acad., Sitzung vom 12. Januar 1867, und diese Annalen CXLIII. 166), *Jodmethyl* und *Brenzcatechin*. Die von Kekulé in seinem Lehrbuche der organischen Chemie ausgesprochene Vermuthung, das Guajacol sei als der saure *Methyläther des Brenzcatechins* $C_6H_4 \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{Bmatrix}$ aufzufassen, steht mit diesem Befunde in völliger Uebereinstimmung, und war auch von mir in meiner Abhandlung (S. 170) bereits angedeutet. War diese Auffassung der Constitution des Guajacols richtig, so durfte man erwarten, dafs es gelingen werde, durch Einführung von Methyl in das Molecul des Brenz-

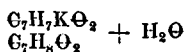
catechins Guajacol synthetisch zu erhalten. Wie ich vor Kurzem gefunden habe, gelingt diese Synthese in der That sehr leicht.

Wenn man gleiche Molecule Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsaures Kali innig gemischt im zugeschmolzenen Rohre 8 bis 10 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt, so verwandelt sich der Röhreninhalt in eine braune, ölige, mit harten weissen Krystallen durchsetzte Masse. Beim Oeffnen des Rohres macht sich nur schwacher Gasdruck bemerklich, dagegen aber unverkennbar der mild aromatische, an den des *Balsamum peruvianum* erinnernde Geruch des Guajacols. Behandelt man den Röhreninhalt mit Wasser, so fällt ein braunes Oel zu Boden, dem der aromatische Geruch entstammt, während sich die weissen Krystalle, die nichts anderes sind wie neutrales schwefelsaures Kali, bei fortgesetzter Einwirkung des Wassers allmählig auflösen. Das Oel zur Trennung von etwas unzersetztem Brenzcatechin wiederholt mit Wasser erwärmt, von diesem getrennt, und im Wasserstoffgasstrome getrocknet, begann bei 199° zu sieden und destillirte farblos über. Es besafs den reinen Geruch des Guajacols, schmeckte brennend, gab in Weingeist gelöst mit Eisenchlorid die für das Guajacol charakteristische smaragdgrüne Färbung und erstarrte, in ätherischer Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung vermischt, zu einem Krystallbrei, genau so wie Guajacol.

Leider war die Menge des erhaltenen Oels (ich hatte nur 8 Grm. Brenzcatechin zu verwenden) zu einer genauen Siedepunktsbestimmung und Rectification, so wie zu einer Analyse zu geringfügig. Allein eine Kaliumbestimmung des auf oben erwähnte Weise dargestellten Kaliumsalzes läfst nicht bezweifeln, dafs das erhaltene Oel wirklich Guajacol war.

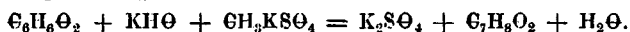
2,086 Grm. des durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigten Salzes gaben 0,0596 schwefelsaures Kali = 0,0268 Kalium.

Dies entspricht 12,84 pC. Kalium, während die Berechnung für das nach obiger Methode sich stets bildende *saure Guajacol-Kalium*



12,88 pC. verlangt.

Die Synthese erfolgt sehr wahrscheinlich glatt nach der Formelgleichung :



Vor Kurzem hat Herr Dr. Biecheler in meinem Laboratorium gefunden, dafs das rheinische Buchenholztheerkreosot einer späteren Sendung nicht mit jenem der ersten Sendung, welches zu meinen neueren Versuchen gedient hatte, sondern mit dem von Hugo Müller untersuchten englischen und dem von *mir* und Hlasiwetz vor Jahren untersuchten mährischen Kreosot übereinstimmt. Es besteht nämlich nicht wie jenes der ersten Sendung hauptsächlich aus Guajacol mit wenig Kreosol, sondern das Mengenverhältnifs ist hier das umgekehrte; es enthält viel Kreosol und wenig Guajacol. Dadurch hat die von mir bereits ausgesprochene Vermuthung, dafs auch der rheinische Buchenholztheer bald Kreosol, bald Guajacol in vorwiegender Menge enthalten werde, rascher als zu erwarten war, Bestätigung erfahren.

Erlangen, 14. Juni 1868.

Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylalkohol;

von *A. Bauer* und *E. Klein* *).

Von der Reaction des Zinnchlorids auf Amylalkohol wissen wir nur durch Gerhardt, dafs sich der Amylalkohol

*) Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Acad. der Wissenschaften, II. Abth., Februar 1868 mitgetheilt.