

SITZUNG VOM 20. MAI 1858.

**Eingesendete Abhandlungen.**

*Über Buchentheer-Kreosot und die Destillationsproducte des Guajakharzes.*

Von H. Hlasiwetz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 25. April 1858.)

I.

Im Verlaufe einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung war ich auf eine krystallisirte Verbindung des Kreosots mit Kali aufmerksam geworden, welche es möglich zu machen schien, einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung dieses interessanten Öles, über welches die Meinungen trotz wiederholter Untersuchungen noch immer sehr aus einander gehen, zu gewinnen.

Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Ludwig Barth den Gegenstand weiter bearbeitet, und es wird nach den Thatsachen, die wir im Folgenden darlegen werden, vielleicht gelingen, das Verständniss dieses Körpers um einen Schritt weiter zu fördern. Es sei voraus bemerkt, dass das zur Untersuchung dienende Material, alle die Eigenschaften zeigte, die von dem echten Holztheer-Kreosot bisher angegeben wurden, und die eine Verwechslung mit dem jetzt so häufig im Handel vorkommenden Steinkohlentheeröl (nach Williamson der Hauptsache nach ein der Carbonsäure homologer Alkohol  $C_{18}H_{36}O_2$ ) nicht möglich machen <sup>1)</sup>).

Die nächste Aufgabe war uns, die Verbindung mit Kali in grösserer Menge und von völliger Reinheit zu erzeugen.

<sup>1)</sup> Herr Leopold Biellohlawek in Prag, der es mir lieferte, bezieht es durch gefällige Vermittelung des Herrn Dr. Wankel von der Direction der fürstl. Salm'schen Werke in Blansko (Mähren).

und man hat es durch Biegen des Kautschuks, oder durch einen zwischen dem Kolben und dem ätherhaltenden Gefässe angebrachten Quetschhahn ganz in seiner Gewalt, die Flüssigkeit von dem Kalium abfliessen zu lassen, und dieses zurückzubehalten. — Der Äther geräth durch die heisse hineinlaufende Flüssigkeit sofort ins Sieden, die Dämpfe condensiren sich im Kühlapparate, fliessen zurück und in dem kochenden Lösungsmittel löst sich das Ganze mit Leichtigkeit zu einer dunkel goldgelb gefärbten Flüssigkeit.

Man verstopft nun die Flasche sorgfältig, und lässt sie in einem Kältegemische stehen. — Es dauert selten länger als eine halbe Stunde, so ist das Ganze zu einem schönen weissen Krystallbrei erstarrt.

Man bringt diesen schnell mit einem Spatel auf Leinwand, presst ihn Anfangs mit der Hand, und setzt ihn dann sogleich einem sehr beträchtlichen Druck zwischen dicken Lagen Fliesspapier in einer Schraubenpresse aus.

So erhält man eine völlig weisse Krystallmasse, die von den letzten Resten Mutterlauge dadurch befreit wird, dass man sie in einem weitmündigen, mit einem Glasstüpsel verschliessbaren Gefässe mit wenig absolutem Äther übergiesst, aufweichen lässt, mit einem Glasstabe zerrührt, neuerdings auf Leinwand bringt und in der Presse scharf abpresst.

Dann wird sie sofort unter der Luftpumpe über Stücken von Ätzkali getrocknet, oder zuvor nochmals aus absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Es ist zweckmässig, zu diesem Verfahren nicht zu wenig Substanz anzuwenden, denn die Ausbeute wird durch die Löslichkeit der Verbindung unter diesen Umständen beträchtlich verringert. — Meistens wurden 6 Loth Kreosot auf einmal verarbeitet. Die von der Verbindung abgepressten ätherhaltigen Laugen hebt man auf. — Nach dem Abdestilliren des Äthers und Zersetzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man viel kreosothaltiges Öl wieder, das mit demselben Erfolge dieser Behandlung unterworfen werden kann. — Das so gewonnene Salz ist blendend weiss, atlasglänzend und besteht aus dünnen weichen Prismen oder Schuppen.

Aus Weingeist umkrystallisirt erhält man es in längeren weissen Nadeln. Abgepresst und getrocknet erscheint es als feste zerreibliche Masse, ist geruchlos und lässt sich ohne Veränderung aufbewahren. Hat man es nicht umkrystallisirt, oder gut mit Äther gewaschen, so wird es an der Luft allmählich bläulichgrau und gibt ein backen-

des Pulver. Diese Farbenveränderung schreitet, wenn das Salz grössere Mengen von Mutterlauge enthält, sehr rasch fort, und die Masse wird endlich ganz braun.

Das Umkrystallisiren aus Alkohol ist, wenn dieser nicht der stärkste ist, mit einigem Substanzverlust verbunden. Die Mutterlauge färben sich dann und liefern wenig reines Product mehr. Das Salz löst sich in heissem Äther vollkommen. Nach dem Trocknen löst es sich in Wasser nicht ohne theilweise Zersetzung und Ausscheidung von Öltröpfchen. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Auf Säurezusatz scheidet sich alles Öl ab, das es enthält.

Das Salz enthält Wasser, welches beim Erwärmen bis auf 80—90° C. in einem Wasserstoffströme leicht entweicht.

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf reine umkrystallisirte oder gut mit Äther gewaschene, unter der Luftpumpe über Kali getrocknete Substanz von verschiedener Bereitung.

I.	0·3040	Gr. Subst.	gaben	0·6440	Gr. Kohlens.	und	0·1784	Gr. Wasser.
II.	0·2520	„	„	0·5296	„	„	0·1509	„
III.	0·3000	„	„	0·6310	„	„	0·1794	„
IV.	0·2141	„	„	0·4500	„	„	0·1320	„
V.	0·2500	„	„	0·5291	„	„	0·1508	„
VI.	0·2267	„	„	0·0600	„	schwefelsaures		Kali.
VII.	0·2313	„	„	0·0603	„	„		„
VIII.	0·1365	„	„	0·0363	„	„		„
IX.	0·2799	„	„	0·0726	„	„		„
X.	0·2206	„	„	0·0576	„	„		„
XI.	0·3110	„	„	0·0810	„	„		„

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	— 57·77	— 57·32	— 57·36	— 57·35	— 57·72
H	— 6·32	— 6·65	— 6·64	— 6·85	— 6·70

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
K O	— 14·31	— 14·09	— 14·38	— 14·03	— 14·12	— 14·09

Hierauf lässt sich berechnen :

	berechnet		Mittel der Versuche	
C <sub>32</sub>	— 192	— 57·80	— 57·50	
H <sub>21</sub>	— 21	— 6·33	— 6·67	
O <sub>9</sub>	— 72	— 21·70	—	
K O	— 47·2	— 14·13	— 14·17	
	332·2		100·00	

Die richtige Bestimmung der Wassermenge des Salzes ist sehr schwierig, weil die Temperatur, bei der die letzten Antheile des-

selben ausgetrieben werden, auch schon die ist, bei der es sich theilweise zersetzt.

Deshalb fallen die Bestimmungen leicht zu hoch aus. —

Das Trocknen muss durchaus in einem Strome Wasserstoff vorgenommen werden. Das Salz befand sich in einer U-förmigen Röhre, die im Wasserbade auf 70°—80° C. erwärmt wurde, wo man alsbald das Wasser dampfförmig entweichen sieht. Bald aber empfindet man auch den Geruch des sich zersetzenden Salzes, und die Wasserdämpfe reissen kleine Öltropfen mit, die durch ihren brennenden Geschmack, wenn man das Röhrendende mit Papier auswischt, wahrgenommen werden können.

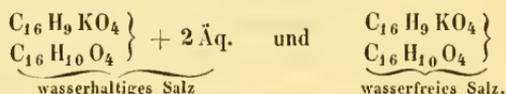
Die Formel  $C_{32}(H_{19}K)O_8 + 2\text{Äq.}$  verlangt 5.42 Procent Wasser. Gefunden wurde 6—7 Procent.

Das getrocknete Salz gab ferner bei mehreren Versuchen:

I.	0.3134	Gr. Substanz	gaben	0.0870	Gr. schwefelsaures Kali.
II.	0.3090	„	„	0.0865	„
III.	0.3780	„	„	0.1070	„

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
$C_{32}H_{19}O_7$	— 267			
KO . . . . .	— 47.2 — 14.96	— 15.03	— 15.14	— 15.31
	314.2			

In Übereinstimmung mit den folgenden Verbindungen kann man die Formel dieses Kalisalzes schreiben:



## 2. Neutrales Kallsalz.

Diese Verbindung wird erhalten wenn man in dem oben beschriebenen Apparate festes Ätzkali in Kreosot auflöst, die Lösung in Äther fliessen lässt, und ganz wie vorhin durch Pressen und Umkrystallisiren reinigt.

Man nimmt auf 2 Theile Kreosot 1 Theil Kalihydrat, und erwärmt allmählich bis auf 130° C. Die Wände des Kolbens beschlagen sich mit Wasser, das Kali löst sich auf, und man hat endlich zwei Schichten; von der untern geringeren, die eine Lösung von Ätzkali und den allfallsigen Nebenbestandtheilen des letzteren in Wasser darstellt, kann vorsichtig in den Äther abgossen werden. Erhitzt

man höher, so geräth die Flüssigkeit in ein schwaches Sieden, welches aber bald so stürmisch werden kann, dass die Masse leicht übersteigt, wobei eine Menge Wasserdampf entbunden wird, und von dem Kali noch viel in Lösung geht. Wenn man durch ein geräumiges Gefäss vor dem Übersteigen geschützt ist, so kann man diese Reaction bei behutsamster Regulirung des Feuers herbeiführen. Die Ausbeute an Salz wird dadurch vergrößert. Die ätherische Lösung erstarrt meistens schon beim Umschütteln zu einem Krystallbrei, und wird später ganz fest. Ohne Äther erkalten gelassen gesteht auch diese Kalilösung bald zu einer seifenartigen Masse. Die Ausbeute ist grösser als bei der vorigen Verbindung.

Dieses zweite Kalisalz bildet sich übrigens auch wenn man bei der Einwirkung von Kalium auf Kreosot die Temperatur steigert und bei 130—140 so lange Kalium einträgt, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Dieser Umstand dass sich bei längerer Kaliumeinwirkung leicht etwas von dieser zweiten Verbindung bilden kann, muss berücksichtigt werden, wenn man die erstere darstellt, und es rechtfertigen, dass die analytischen Bestimmungen dieser Salze nicht ganz so genau sind, als man sonst wohl verlangen kann.

Auch entsteht dieses Salz, wenn man Kreosot in etwa dem halben Volum Äther löst und die Lösung in einem gut verschliessbaren Gefässe, mit einer sehr concentrirten Lösung von Ätzkali in Alkohol versetzt. In kurzer Zeit ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nadeln geworden.

Die Ausbeute ist aber geringer und die Darstellung auf diese Weise nicht empfehlenswerth, wenn auch das Product dabei schnell rein erhalten werden kann.

Im Äussern haben diese Salze die grösste Ähnlichkeit, und auch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Äther und Alkohol sind sich sehr gleich. Während aber das erstere (saure) im getrockneten Zustande von Wasser theilweise zersetzt wird, löst sich dieses (neutrale) völlig als solches. Die Lösung ist auch bei dem reinsten Salz etwas gefärbt.

Die Lösung in absolutem Weingeist krystallisirt schnell nach dem Erkalten. Auch eine sehr concentrirte wässerige Lösung ist krystallisationsfähig. Es schießt das Salz in weichen verfilzten Nadeln an.

Die wässerige Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Chlorbaryum, Chlorkalium und schwefelsaure Magnesia geben in sehr concentrirten Lösungen weisse flockige Niederschläge, die in Wasser löslich sind, und in verdünnter Lösung daher gar nicht erscheinen. Ähnlich verhält sich essigsäures Zinkoxyd. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt in sehr verdünnter Lösung eine Trübung, beim Erhitzen scheiden sich grüne Flocken ab. In concentrirter Lösung entsteht vorübergehend eine rothbraune Färbung, dann ein apfelgrüner Niederschlag.

Eisenchlorid trübt in verdünnter Lösung gelblichbraun, in concentrirter entsteht eine rothbraune, bald violett werdende Ausscheidung. Quecksilberchlorid gibt eine gelbrothe Fällung. Bei Überschuss des Reagens verbleicht sie und löst sich bis auf einen geringen Rückstand. Bleizuckerlösung gibt einen voluminösen weissen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd wird fast momentan reducirt.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes hat ergeben:

I.	0·2226	Gr. Subst. gaben	0·3750	Gr. Kohlens. und	0·1301	Gr. Wasser.
II.	0·2260	„	0·3753	„	0·1250	„
III.	0·2336	„	0·3923	„	0·1295	„
IV.	0·3190	„	0·1290	„	schwefelsaures Kali.	
V.	0·2380	„	0·0998	„	„	
VI.	0·2352	„	0·0956	„	„	
VII.	0·3285	„	0·1350	„	„	
VIII.	0·2565	„	0·1144	„	„	
IX.	0·3170	„	0·1290	„	„	
X.	0·3203	„	0·1303	„	„	

	I.	II.	III.
C	— 45·94	— 45·31	— 45·82
H	— 6·49	— 6·14	— 6·16

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
KO	— 21·87	— 22·26	— 22·10	— 22·22	— 21·60	— 22·00	— 22·01

Diesen Zahlen entspricht die Formel:

	berechnet		Mittel der Versuche	
C <sub>16</sub>	— 96	— 45·28	— 45·69	
H <sub>13</sub>	— 13	— 6·13	— 6·26	
O <sub>7</sub>	— 56	— 26·42	— 27·06	
KO	— 47·2	— 22·17	— 21·99	
		212·2	— 100·00	— 100·00

Beim Trocknen bei 80—90° im Wasserstoffstrome verloren:

- I. 0·6664 Gr. Substanz 0·1120 Wasser = 16·67 Procent.  
 II. 0·7050 „ „ 0·1356 „ = 17·20 „

Auch bei diesem Salze müssen diese Bestimmungen sehr vorsichtig ausgeführt werden. Wenn das Wasser ausgetrieben ist, färbt sich das Salz meistens etwas bläulich und es dunsten Spuren von Öl ab. Erwärmt man das Salz im Wasserbade in einer Röhre und leitet Luft darüber, so wird es bald durch die ganze Masse blau und entwickelt den Geruch des Öles, das es enthält.

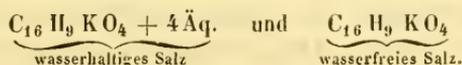
Berechnet	Gefunden im Mittel
$C_{16}H_9O_3KO$ — 176·2	
$4HO$ . . . . . — 36	— 16·97
212·2	16·98

Das getrocknete Salz hat ergeben:

- I. 0·2230 Gr. Subst. gaben 0·4445 Gr. Kohlens. und 0·111 Gr. Wasser.  
 II. 0·2060 „ „ „ 0·1010 „ schwefelsaures Kali.  
 III. 0·3950 „ „ „ 0·1930 „ „ „

Berechnet	I.	II.	III.
$C_{16}$ — 96	— 54·54	— 54·36	—
$H_9$ — 9	— 5·11	— 5·53	—
$O_3$ — 24	— 13·67	—	—
$KO$ — 47·2	— 26·68	26·51	26·42
176·2	100·00		

Sonach hat man die Formeln:



### 3. Natronverbindung.

Das Kreosot verhält sich gegen Natron und Natronhydrat fast genau so wie gegen Kalium und Kali, nur ist die Einwirkung des Natriums beinahe noch etwas lebhafter und von einigem Schäumen begleitet.

Es scheint dass auch hier die Einwirkung je nach der Temperatur, bei der sie stattfindet, zwei Phasen hat. Erwärmt man blos bis auf 100° C., so kommt endlich ein Punkt, wo neue Natriumstücke das Öl nur wenig mehr zersetzen und ziemlich lange in der Flüssigkeit verweilen können, ohne nur zu schmelzen. In diesem Zeitpunkte erkalten gelassen, wird die Masse fest, vom Aussehen der mit Kalium erzeugten. Mit steigender Temperatur aber zeigt sich eine neue Einwirkung auf das Öl, und man kann bei 150—160° demselben noch

so viel Natrium imprägniren, dass es ganz dickflüssig und wenig Grade darunter schon fest wird; beim völligen Auskühlen wird die Masse ganz hart. Das Resultat ist dasselbe wenn man mit Natronhydrat arbeitet. Allein diese Verbindungen haben für die Reindarstellung den Übelstand, dass sie in allen Lösungsmitteln fast gleich zerfliesslich sind.

Es ist in der That nicht gelungen, weder bei Anwendung von absolutem Alkohol, Äther oder Steinöl, sie in der Weise krystallisirt zu erhalten, wie die Kaliverbindung, ein Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse, der auffallend genug ist.

Versetzt man eine concentrirte ätherische Lösung des Natronsalzes mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten alkoholischen Lösung von Ätzkali, so erstarrt sehr schnell das Ganze zu einer Krystallmasse der Kaliverbindung, und zwar wurde unter diesen Verhältnissen immer das zweite der angeführten Kalisalze erhalten.

#### 4. Barytverbindung.

Krystalle von Ätzbaryt lösen sich in erwärmtem Kreosot leicht auf, und die Lösung zeigt gegen den Einfluss des Sauerstoffs eine eben so grosse Empfindlichkeit, wie die mit Alkalien erzeugten.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 3 Theile Kreosot mit 2 Theilen abgetrockneter Barytkrystalle in dem anfangs beschriebenen Apparate behandelt. Es scheidet sich Wasser ab und beschlägt die Wände des Kolbens. Die Löslichkeit der Verbindung ist unter diesen Verhältnissen grösser als die der Kaliverbindung. Es wurde weniger Äther als dort angewandt. Die Lösung trübte sich, und es schien, dass Wasser die Ursache davon sei. Desshalb wurden einige Stücke geschmolzenes Chlorealcium hineingebracht und damit stehen gelassen. Sie hatte sich bald geklärt und auf dem Chlorealcium hatten sich Krystallrinden des Salzes zu bilden angefangen. Sie konnte nun klar abgegossen werden und setzte, langsamer und spärlicher zwar als bei Anwendung von Kali, schöne, ganz weisse atlasglänzende Schüppchen an den Wänden der Flasche ab, die immer sehr kalt gehalten worden war. Die Krystalle wurden schnell abgepresst, mit kaltem Äther gewaschen, wieder gepresst und unter der Luftpumpe getrocknet. Sie erschienen blendend weiss, waren trocken sehr haltbar und ganz geruchlos.

- I. 0·5700 Gr. Subst. gaben 0·8640 Gr. Kohlens. und 0·222 Gr. Wasser.  
 II. 0·3055 „ „ „ 0·1512 „ schwefelsaures Baryt.  
 III. 0·2987 „ „ „ 0·1480 „ „ „  
 IV. 1·1290 „ verloren im Wasserstoffstrome bei 100° durch 8 Stunden getrocknet 0·130 Wasser.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel:

$$C_{16} H_9 Ba O_4 + 3 \text{Äq.}$$

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>16</sub>	— 96	— 41·27	— 41·34	
H <sub>9</sub>	— 9	— 3·87	— 4·32	
O <sub>3</sub>	— 24	— 10·35	—	
BaO	— 76·6	— 32·93	— 32·51	— 32·55
3HO	— 27	— 11·58	— 11·51	
	232·6		— 100·00	

Das getrocknete Salz gab:

- I. 0·234 Gr. Substanz gaben 0·130 Gr. schwefelsauren Baryt.  
 II. 0·228 „ „ „ 0·1276 „ „ „

	Berechnet		I.	II.
C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	— 129			
BaO . . . .	— 76·6	— 37·25	— 36·50	— 36·77
	205·6			

### 5. Bleiverbindung.

Eine Lösung des neutralen Kalisalzes gibt mit Bleizuckerlösung einen voluminösen weissen Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist. Er zersetzt sich beim längeren Auswaschen und es ist sehr schwer ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Unter der Luftpumpe getrocknet stellt er nach dem Zerreiben ein weisses Pulver dar, welches schon unter 100° zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse schmilzt und rissig erstarrt. Dabei nimmt man übrigens etwas den Geruch des Öles wahr. Es verlor dabei 2·5 Procent. Das unter der Luftpumpe getrocknete Präparat gab in Procenten:



Bei einer anderen Bereitung und ein wenig längerem Auswaschen wurden 52·40 Procent Bleioxyd erhalten.

Diese Procente nähern sich der Formel 2 (C<sub>16</sub> H<sub>9</sub> Pb O<sub>4</sub>) + PbO + 2 Äq., welche verlangt:

C . . . . .	31·4
H . . . . .	3·2
O . . . . .	7·8
PbO . . . .	54·7
H <sub>2</sub> O . . . .	2·9
	<hr/>
	100·0

### 6. Äthylverbindung.

Das neutrale Kalisalz zersetzt sich mit Jodäthyl beim Sieden in zugeschmolzenen Röhren leicht. Man erhält nach der Trennung vom Jodkalium, dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls, Rectificiren, Schütteln des Rectificates mit Silber, zur Entfernung der letzten Spuren Jod, und nochmaligem Destilliren, ein Öl von schwach aromatischem Geruch, lichtbrechend, mit einem schwachen gelblichen Stich.

0·2468 Gr. Substanz gaben 0·653 Gr. Kohlensäure und 0·1905 Gr. Wasser.

Nach der Formel  $C_{16}(H_9C_4H_5)O_4$  verhält sich Rechnung und Versuch wie folgt:

	Rechnung		Versuch
$C_{20}$	— 120 —	72·28	72·12
$H_{14}$	— 14 —	8·43	8·57
$O_4$	— 32 —	19·29	19·31
		<hr/>	
	166	—100·00	100·00

### 7. Benzoylverbindung.

Äquivalente Mengen von getrocknetem neutralen Kalisalz und Benzoylchlorür wurden auf einander einwirken gelassen, indem man in kleinen Antheilen das Salz in das Chlorür eintrug. Die etwas gefärbte Flüssigkeit wurde bald breiig; sie wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann destillirt.

Nachdem die letzten Spuren von Wasser entwichen waren, ging in Streifen ein schweres Öl über, in welchem sich bald Nadeln ausschieden. Sie schienen Benzoësäure zu sein und von einer theilweisen Zersetzung der Verbindung herzurühren. Der Geruch ist aromatisch, benzoëähnlich.

Diese und die vorige Verbindung geben in wenig Äther gelöst und mit concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, wieder Auscheidungen des neutralen Kalisalzes.

### 8. Das aus den Salzen abgeschiedene Öl.

Es wurde in grösserer Menge aus dem neutralen Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure abgeschieden, mit Wasser wiederholt gewaschen und rectificirt. Zuvor wurde es so getrocknet, dass es, während ein Strom von Wasserstoff darüber strich, so lange auf 150—160° in einer Retorte erhalten wurde, als sich noch ein Wasseranflug zeigte, dann in eine andere, trockene, warme Retorte überfüllt und abgezogen.

Das Trocknen mit Chlorecalcium geht darum nicht wohl an, weil das Öl ziemlich viel von diesem Salze auflöst, eine Eigenschaft, die auch das rohe Kreosot zeigt. Man erhielt dann nach dem Umdestilliren, wobei die ersten, möglicher Weise noch Spuren von Wasser enthaltenden Partien ganz entfernt wurden, ein farbloses, wasserklares Öl, welches nochmals mit eingesenktem Thermometer überzogen wurde.

Die ersten Erscheinungen des Siedens zeigten sich bei 212° C., dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 219, wobei ein völliges Kochen statthatte, und die Hauptmenge, während das Thermometer stationär blieb, überdestillirte. Was nach 219 überging, wurde getrennt aufgefangen, es war der weit kleinere Theil, nahm später einen Stich ins Gelbliche an, und in der Retorte blieb ein geringer bräunlicher Rückstand.

Die Temperatur hatte sich zuletzt um 4—5 Grade erhöht.

Das reine Öl vom Siedpunkte 219 ist völlig farblos, stark lichtbrechend, von der Consistenz des Kreosots, einem besonders in der Verdünnung sehr angenehmen, fast vanilleartigen, an Peru-Balsam erinnernden Geruch, der mit dem des Kreosots nicht entfernt etwas gemein hat, und brennend aromatischem Geschmack.

Es verändert sich beim langen Aufbewahren sehr wenig und nimmt nur, wenn das Gefäss öfters geöffnet wird, einen Stich ins Gelbe an.

Das specifische Gewicht wurde bei 13° C. = 1.0894 gefunden.

Wiederholtes Erhitzen und Umdestilliren in lufthaltigen Gefässen lässt es nicht ganz unzersetzt, wenigstens bleibt in der Regel ein geringer brauner Rückstand in der Retorte, und beim Rectificiren eines bei ganz constantem Siedpunkte übergegangenen Öles steigt doch gegen das Ende das Thermometer um mehrere Grade.

Es ist nicht löslicher in Wasser als Kreosot, mischbar mit Alkohol, Äther, Eisessig, und alkalischen Laugen. In einer Kältemischung wurde es nur dickflüssig nicht fest. Die Silbersolution reducirt es beim Erwärmen spiegelnd. Mit zweifach schwefelsauren Alkalien geschüttelt, wird es gelb, ohne sich damit zu verbinden.

Schüttelt man es aber mit starkem wässerigem Ammoniak, so erstarrt es schnell zu einem voluminösen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Krystallbrei. Eben so macht es Ammoniakgas in der kürzesten Zeit krystallinisch erstarren. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig; presst man sie von der ammoniakalischen Flüssigkeit ab, so entlässt sie an der Luft sowohl wie im leeren Raume das Ammoniak und verflüssigt sich nach und nach wieder völlig.

Mit Phenylammin ist das Öl mischbar ohne zu krystallisiren.

Die wässrige Lösung coagulirt eine filtrirte Eiweisslösung, wenngleich nicht so schnell wie Kreosotwasser.

Mit wässriger Eisenchloridlösung geschüttelt, nimmt das Öl eine rothbraune Farbe an. Löst man es aber in Alkohol und fügt eine alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so erzeugt sich eine prachtvoll grüne Färbung, eine Reaction, die so intensiv und empfindlich ist, dass sie der der salicyligen Säure mit Eisenchlorid an die Seite gesetzt werden kann. Kreosot verhält sich eben so.

Löst man festes Ätzkali durch Erwärmen in dem Öle auf, so erstarrt die Masse beim Erkalten schön strahlig, krystallinisch, während bei Anwendung von Kreosot sie keine krystallinische Structur zeigt. An der Luft bräunt sie sich. Will man die vorstehend beschriebenen Verbindungen so, wie aus Kreosot bereiten, so ist zu berücksichtigen, dass dort ihre Löslichkeitsverhältnisse durch den zweiten Bestandtheil des Kreosots wesentlich modificirt sind. Lässt man z. B. die warme im Wasserstoffstrom bereitete Kalilösung in Äther fließen, so wird die Masse schnell klumpig, fest, etwa wie wenn man geschmolzenes Wachs in Wasser gießt. Der Äther löst in diesem Falle viel zu wenig und eine langsame Krystallisation kann nur durch Auflösen in siedendem Alkohol erzielt werden. Allein die Verbindung (das neutrale Kalisalz z. B.) entsteht aus dem reinen Öl sehr schön und mühelos durch Vermischen einer concentrirten ätherischen Lösung desselben mit einer ausreichenden Menge starker alkoholischer Kalilösung. Die geringe Färbung, die die Masse an der Luft annimmt, kann ihr durch Waschen mit kaltem Äther

ganz entzogen werden. Erhitzt man das reine Öl mit Barytwasser oder Barytkrystallen, so verwandelt es sich in eine völlig weisse feste Verbindung, die sich in viel siedendem Alkohol und Wasser löst und sich an der Luft nicht färbt. Eine weingeistige Lösung des Öles mit Barytwasser versetzt, gibt eine krystallinische Ausscheidung <sup>1)</sup>).

Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf das Öl; krystallisirte Substitutionsproducte zu erhalten gelang nicht. Die Oxydation geht leicht bis zur Bildung von Oxalsäure.

Kocht man in einer Proberöhre einige Tropfen des Öles mit verdünnter Schwefelsäure ein, so nimmt die Flüssigkeit eine kirsch- oder violetrothe Farbe an.

Die Analysen des Öles von verschiedener Bereitung (im Sauerstoffstrom ausgeführt) ergaben:

I.	0·2740	Gr. Substanz	gaben	0·6970	Gr. Kohlensäure	u.	0·1784	Gr. Wasser.
II.	0·2950	„	„	0·7534	„	„	0·2008	„
III.	0·2810	„	„	0·7183	„	„	0·1890	„
IV.	0·2605	„	„	0·6680	„	„	0·1773	„
V.	0·2832	„	„	0·7251	„	„	0·1945	„
VI.	0·2210	„	„	0·5672	„	„	0·1516	„
VII.	0·2672	„	„	0·6816	„	„	—	„

Diese Zahlen bestätigen die in den Salzen angenommene Formel  $C_{16} H_{10} O_4$ ; man hat in 100 Theilen:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$C_{16}$	—96—	69·56—	69·37—	69·64—	69·71—	69·93—	69·83—	69·99—
$H_{10}$	—10—	7·24—	7·23—	7·54—	7·47—	7·56—	7·63—	7·61—
$O_4$	—32—	23·20—						. .
	138—	100·00						

Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas.

Temperatur der Luft 13° C.

Barometer 26'' 9'''.

Temperatur des Bades beim Zuschmelzen 263° C.

Gewichtszunahme des Ballons 1·1152 Gr.

<sup>1)</sup> Es scheint das saure Barytsalz zu sein. 0·306 Substanz gaben 0·0985 schwefel-sauren Baryt, das ist = 21·15 Procent Baryt.

Die Formel  $\left. \begin{matrix} C_{16} H_9 Ba O_4 \\ C_{16} H_{10} O_4 \end{matrix} \right\} + 2 \text{ Äq. verlangt } 21·18 \text{ Proc. Baryt.}$

Capacität des Ballons 554 CC.

Rückständige Luft nach dem Eindringen des Quecksilbers 1 CC.



Berechnet.	Gefunden.
4.79	4.98

Es ist schon erwähnt, dass öfteres Erhitzen und Destilliren das Öl etwas verändert. Selbst im Wasserstoffstrome hinterlassen dann die reinsten wassergleichen Substanzen eine Spur eines bräunlichen Rückstandes, und der Siedpunkt steigt zuletzt. Diese Partien für sich aufgefangen, zeigen dann oft einen erhöhten Kohlen- und Wasserstoffgehalt, sind häufig gelblich gefärbt und geben Zahlen, die sich der Formel  $\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{O}_4$  etwas nähern, so dass man glauben möchte es mit einer homologen Substanz zu thun zu haben, wenn dem nicht die Siedpunktdifferenzen und der Umstand widerspräche, dass diese Öle in Kalisalz übergeführt, keine dieser Formel entsprechenden Verbindungen liefern. Die Menge dieses später abgehenden Öls ist gering. Sammelt man mehr und rectificirt es nochmals, so kommt es bei  $217^\circ$  ins Sieden, und bei  $219^\circ$  destillirt wieder die Hälfte ab, die der Formel  $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{O}_4$  entspricht (Analyse III), so dass man überzeugt sein kann, dass diese Kohlenstoff, und Wasserstofferrhöhung der letzten Partien nur Folge einer beginnenden Zersetzung sei.

Man fand in diesem Öl bei verschiedener Bereitung:

C — 70.34 — 70.60 — 70.65 — 71.12 — 71.30

H — 7.94 — 7.54 — 7.77 — 7.88 — 8.21

$\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{O}_4$  verlangt : C 71.05 und H 7.89.

### 9. Ammoniakverbindung.

Es wurde schon bemerkt, dass wenn man das Öl mit Ammoniakflüssigkeit zusammenschüttelt, das Ganze zu einer Krystallmasse wird. Mit Ammoniakgas verhält es sich eben so und wenn auch die Verbindung an der Luft sich schnell zersetzt, so kann doch wenigstens die Menge des aufgenommenen Ammoniaks annähernd bestimmt werden.

Die in einer U-förmigen Röhre befindliche abgewogene Menge Öl wurde, während ein Strom von trockenem Ammoniak darüberstrich, kalt gehalten und nach dem völligen Festwerden sogleich gewogen.

Man erhält eine schöne blättrige Krystallmasse.

I. 2·512 Gr. Öl absorbirten 0·157 Gr. Ammoniak.

II. 2·415 „ „ „ 0·168 „ „

Auf  $\text{NH}_3$  berechnet beträgt dies I. = 6·70 ; II. = 6·96 Procente.

Die Formel:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{16} (\text{H}_9 \text{NH}_4) \text{O}_4 \\ \text{C}_{16} \quad \quad \text{H}_{10} \quad \text{O}_4 \end{array} \right\}$  welche dem sauren Kalisalz entsprechen würde, verlangt 6·14 Procente  $\text{NH}_3$ .

Es scheint jedoch bei diesem Versuche leicht ein Überschuss an Gas aufgenommen zu werden, denn wenn man die Verbindung durch gelindes Erwärmen schmilzt, so entwickelt sie rasch etwas Ammoniak, nichts desto weniger erstarrt sie, in ein verschliessbares Gefäss überfüllt, wieder vollkommen, so dass das Aussehen allein auf das Gesättigtsein mit Ammoniak nicht schliessen lässt. Alkohol und Äther lösen die Verbindung sehr leicht; sie konnte aber daraus nicht umkrystallisirt werden.

Versetzt man die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Ätzkali in Weingeist, so entsteht eine Krystallbildung, die bald die ganze Flüssigkeit erstarren macht.

Je nach der Menge der hinzugefügten Kalilösung entsteht hiebei entweder das eine oder das andere der beschriebenen Kalisalze. Das Ammoniak entweicht, und trägt man nur so viel Kalilösung ein, dass die Flüssigkeit noch klar bleibt, so bilden sich nach einiger Zeit vom Boden aus sehr schöne Krystallbüschel, die dann ein schnelles Fortschreiten der Krystallisation bedingen.

Durch Zusatz von viel Kalilösung kann man aber sofort eine breiige Ausscheidung von Krystallen der zweiten Verbindung erhalten.

Eine krystallisirte Natronverbindung ist auch auf diesem Wege, wo die Kalisalze so leicht entstehen, nicht zu erzielen gewesen.

Die bisher beschriebenen Verbindungen gleichen in ihrer Constitution völlig denen der salicyligen Säure mit Basen. Eine alkoholische Lösung dieses Öles mit wässrigem Ammoniak versetzt, gab aber keinen, dem Azosalicylhydrür entsprechenden festen Körper.

### 10. Bromverbindung.

Brom substituirt den Wasserstoff in dem Öle, und gibt damit eine krystallisirte Verbindung. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist sehr heftig und es entwickelt sich eine grosse Menge Brom-

wasserstoff. Man setzt tropfenweise so lange zu, bis die Farbe ein Vorwalten des Broms anzeigt. Es wird eine reichliche Menge Brom gebunden. Am besten operirt man in kleinen Mengen, vertheilt das Öl auf flache Schalen oder Uhrgläser, und erwärmt zuletzt, um die Reste des freien Broms und Bromwasserstoffes zu verjagen.

In kurzer Zeit bilden sich in der dicklichen Masse Krystallansätze, oder sie erstarrt von den Rändern aus.

Man lässt sie ganz fest werden und krystallisirt sie um. Sie ist unlöslich in Wasser, aber so löslich in Alkohol und Äther, dass sie daraus ohne grossen Verlust nicht wieder erhalten werden kann. Ein besseres Lösungsmittel für sie ist starke erwärmte Essigsäure. Daraus schiesst sie beim Stehen in einem offenen Kolben in langen, feinen, asbestartigen, vollkommen weissen Nadeln an.

Sie wurden gut abgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Das rohe Kreosot lieferte dieses Substitutionsproduct gleichfalls; es erstarrt das Kreosot aber nach dem Bromiren nicht fest, wie das reine Öl, sondern gibt einen schmierigen krystallinischen Brei, aus dem sich durch Abpressen nicht wohl die feinen Krystalle trennen lassen. Löst man aber das Ganze in wenig Essigsäure auf, so scheiden sich über Nacht eine ziemliche Menge der Krystalle aus, die man dann durch Leinwand von den Mutterlaugen trennen und wiederholt umkrystallisiren kann bis sie farblos erscheinen. Die Krystalle sind weich, backen gedrückt zusammen, schmelzen leicht, und erstarren krystallinisch.

- I. 0·3116 Gr. Substanz gaben 0·3270 Gr. Kohlensäure u. 0·068 Gr. Wasser.  
 II. 0·4000 " " " 0·4080 " " " 0·089 " "  
 III. 0·2850 " " " 0·3978 " Bromsilber.  
 IV. 0·2992 " " " 0·4165 " "

Diesen gefundenen Mengen entspricht sehr gut die Formel:  $C_{32}(H_{15}Br_5)O_8$ , das ist die Formel des Öls zweimal genommen und darin 5 Äquivalente Wasserstoff durch Brom vertreten.

	Berechnet.		Aus reinem Öl. (I. u. III.)		Aus Kreosot. (II. u. IV.)	
$C_{32}$	— 192 —	28·61	— 28·62 —	— 27·82		
$H_{15}$	— 15 —	2·22	— 2·42 —	— 2·47		
$Br_5$	— 400 —	59·61	— 59·37 —	— 59·24		
$O_8$	— 64 —	9·56				
	671 — 100·00					

## II. Chlorverbindung.

Bringt man in einen mit Chlor gefüllten Kolben etwas von dem reinen Öl, so erwärmt es sich, das Chlor verschwindet, und an seine Stelle tritt Salzsäure. Anfangs nimmt dabei das Öl eine bläulich-violette Farbe an; bringt man wieder Chlor hinzu, so wird es gelbbraun und dickflüssig. Da wo das Öl in dünnen Schichten am Kolben haftet, zeigen sich bald Krystalle; die übrige Masse erstarrt nach etwa 24 Stunden.

Aus Essigsäure umkrystallisirt, gleicht sie im Äusseren der Bromverbindung.

Vielleicht sind die kleinen farblosen Nadeln, die man bei der Darstellung des Hexachlorxylons in kleiner Menge erhält, auch diese Verbindung <sup>1)</sup>.

Der Chlorgehalt der Substanz entspricht der Formel  $C_{16}(H_7Cl_3)O_4$ .

0.2754 Gr. Substanz gaben 0.501 Gr. Chlorsilber = 44.97 Procent Chlor.

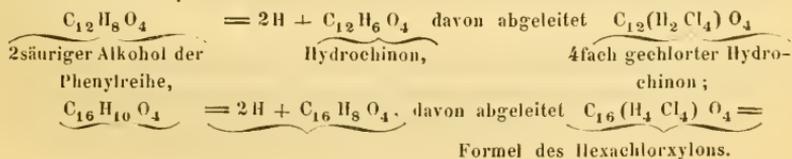
Die Formel verlangt 44.10 Procent.

## II.

Mehrere der Eigenschaften des im vorigen Abschnitte beschriebenen Öles und seine Zusammensetzung fordern zunächst zu einem Vergleiche auf mit dem als Guajacylhydrür (Guajakol, guajacylige Säure) beschriebenen Producte der trockenen Destillation des Guajakharzes.

In der That ist das im Kreosot enthaltene, mit Basen verbindbare Öl kein neuer ganz unbekannter Körper; es ist identisch mit dieser guajacyligen Säure, die erhaltenen Verbindungen sind nichts anders als guajacylige Säure Salze, das Holztheer-Kreosot muss als eine ähnliche

<sup>1)</sup> v. Gorup Besanez, Annal. d. Chemie, Band 86, Seite 248. Die gechlorten Xylone von v. Gorup verhalten sich, wenn man die von Gerhardt (Lehrbuch Band 3, S. 29) dafür vorgeschlagenen Formeln annimmt, zu der Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4$ , wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch nicht dargestellten zweisäurigen Alkohol der Phenylreihe.



Verbindung angesprochen werden. (Was diesen Ausspruch etwas modificiren könnte, ist weiter unten angeführt.)

Dieser Abschnitt enthält einige Versuche mit den Destillationsproducten des Guajakharzes, die, um hiefür den Beweis zu liefern, nöthig schienen <sup>1)</sup>).

Den Beschreibungen über die Erscheinungen bei der Destillation des Guajakharzes ist nichts hinzuzufügen. Bei der ersten Rectification des Rohproductes ging anfangs mit viel Wasser das flüchtige spec. leichte, sog. Guajacen (Guajol) fort, später folgte ein Öl von der Consistenz und dem Lichtbrechungsvermögen des Kreosots, weiterhin wurde das Destillat immer dickflüssiger, die letzten Partien erstarrten endlich krystallinisch; sie enthalten das sogenannte Pyroguajacin. In dieser Periode bildete sich wieder etwas Wasser.

Das Guajacen wurde besonders aufgefangen, und der Rest in 3 Partien abgenommen. Diese, anfangs nur gelblich gefärbt, wurden bald röthlich, und in einigen Tagen fast undurchsichtig dunkelroth.

Die erste Partie ist noch sehr guajacenhaltig, die zweite, der Menge nach grösste, besteht vornehmlich aus Guajakol, die letzte dickflüssige scheint Pyroguajacin gelöst zu enthalten.

Zu den nächsten Versuchen wurde die zweite benützt.

Dieses rohe Guajakol ist schwierig zu reinigen. Sobrero destillirt wiederholt um, und nimmt das Product von 210° für das reinste.

Pelletier und Deville reinigen das Rohproduct so, wie man das Kreosot reinigt, und auch Völkel unterwirft es dieser Behandlung, die wesentlich in einer Einwirkung von Kalilauge in der Siedhitze besteht, worauf mehrmals rectificirt wird.

Diese wurde auch probeweise mit einigen Unzen rohen Guajakols wiederholt, allein das Product hatte nicht ganz die Eigenschaften, wie dasjenige, welches wir nach dem beim Kreosot befolgten Princip dargestellt haben.

Wir bereiteten wieder zuerst das Kalisalz, und schieden aus der möglichst gereinigten Verbindung das Öl ab.

Aber die bei dem Kreosot angewandte Methode, die dort verhältnissmässig leicht ein sehr schönes Präparat erzielen lässt, liefert

<sup>1)</sup> Die Literatur, auf die wir zum Vergleiche zu verweisen haben, ist: Pelletier und Deville, Journal f. prakt. Chemie. Bd. 33, S. 316, Annalen d. Chem. Bd. 52, S. 402. — Sobrero, Annalen der Chemie Bd. 48, S. 19. — Völkel, ebendasselbst Bd. 89, S. 345. — Edermaier, chem. Centralblatt 1854, S. 689.

beim Guajakol viel schwieriger ein solches. Die rohe Kalisalzmasse, die man in einer Wasserstoffatmosphäre zunächst allerdings unschwer erhält, wird an der Luft so überaus schnell grün und blau, dass damit sehr schlecht zu operiren ist.

Nach vielfachen vergeblichen Benühungen, sie in der früher beschriebenen Weise zu reinigen, musste diese Methode hier aufgegeben werden.

Ein anderer Weg dagegen führte besser zum Ziele.

Er besteht darin, dass man sich zuerst die Ammoniakverbindung verschafft und diese durch Kali versetzt.

Das durch mehrmalige Destillation und nach dem Verfahren von Völkel, vorläufig gereinigte Öl wurde zuerst durch Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit in die feste Ammoniakverbindung verwandelt.

Sehr schnell erhält man hiebei eine voluminöse, nur sehr wenig gefärbte Krystallmasse; diese wurde schnell zwischen Leinwand und Papier scharf abgepresst; sie erscheint fast weiss.

Unmittelbar darauf wurde sie in wenig warmen Äther gelöst und die wieder erkaltete Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in einem weithalsigen, luftdicht verschliessbaren Gefässe versetzt. In wenig Augenblicken erstarrte das Ganze unter starker Ammoniakentwicklung zu einer festen weissen Krystallmasse, die nun wieder schnell abgepresst, mit Äther gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde.

Man findet manchmal, dass das durch die Operation des Destillirens nur oberflächlich gereinigte Guajakol beim blossen Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit nicht immer gleich erstarrt. Manchmal stellt sich die Krystallisation erst bei längerem Stehen ein, aber sie wird jedesmal schnell erhalten wenn man das Öl mit Ammoniakgas behandelt. Nach kurzem Durchleiten fängt die Bildung der festen Verbindung an, die rasch zu Ende schreitet. Mit solcher Ammoniakverbindung ist dann ziemlich leicht zu operiren.

Das rohe Guajakol färbt sich an der Luft mit überschüssigen Alkalien sehr rasch grün und braun, mit alkalischen Erden blau.

Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, zerstören diese Farbe sogleich, oder hindern ihr Auftreten, wenn sie gleich im Anfange zugesetzt waren.

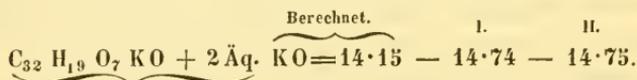
Dasselbe thut auch Ammoniak unter diesen Umständen, und deshalb bleibt bei solchem Verfahren, wo man eine ganz von Ammoniak umgebene Masse schafft, die Kaliverbindung ganz farblos. Sehr schön wird sie, wenn man mit wässerigem Ammoniak bereite Verbindung verwandte, wo die verunreinigenden Bestandtheile mit dem Überschuss der Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen werden.

Es nimmt dann das Kalisalz beim Herausnehmen aus dem Glase nur eine geringe röthliche Färbung an. Diese geht beim nachherigen Auswaschen mit Äther in Lösung und durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein blendend weisses Salz erhalten. Es ist schon bei der Beschreibung der Ammoniakverbindung aus dem Kreosotöl erwähnt, dass je nach der Menge des Kali's, das man zur Zersetzung anwandte, das eine oder das andere der beiden Kalisalze erhalten wird. Auch bei dieser Darstellung fand sich das bestätigt.

Bei Zusatz von nur so viel Kalilösung, dass die Flüssigkeit noch klar blieb, krystallisirte das saure Salz.

I. 0·4285 Gr. Substanz gaben 0·1168 Gr. schwefelsaures Kali.

II. 0·3386 „ „ „ 0·0923 „ „ „

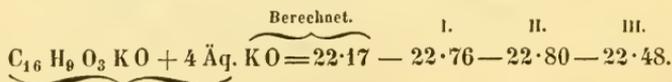


Mit einer zur völligen Zersetzung ausreichenden Kalimenge vermischt, erstarrte das Ganze sofort zu einem Krystallbrei des neutralen Salzes.

I. 0·297 Gr. Substanz gaben 0·1250 schwefelsaures Kali.

II. 0·313 „ „ „ 0·1320 „ „

III. 0·800 „ „ „ 0·3326 „ „



Ein anderes gutes Reinigungsverfahren für das Guajakol besteht darin, dass man das Rohproduct mit mässig starker Ammoniakflüssigkeit öfters durchschüttelt, die stark gefärbte Lauge abzieht, das Öl abwäscht, und dann etwa 4 Mal rectificirt. So vorbereitet wird dasselbe auch bei langem Aufbewahren nur mehr schwach röthlich; man löst es hierauf in etwa dem gleichen Volumen Äther, und vermischt es mit einem sehr kleinen Überschuss der concentrirten alkoholischen Kalilösung. Die Verbindung (das neutrale Salz),

die sich sogleich ausscheidet, anfänglich farblos, wird an der Luft zwar etwas missfarbig, lässt sich aber durch Waschen mit Äther wieder vollkommen weiss herstellen, und endliches Umkrystallisiren aus Alkohol liefert sie von derselben äusseren Reinheit wie die vorigen Salze.

Die Mutterlaugen von allen diesen Operationen enthalten noch viel Öl. Man sammelt, zersetzt und verarbeitet sie in derselben Weise wieder, wie schon beim Kreosot erwähnt ist.

Das nach einer dieser Methoden gewonnene Kalisalz wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Es war ganz farblos, vom reinsten angenehmsten Geruch (alle früheren Beobachter bezeichnen den Geruch ihrer gereinigten Präparate als, wenn auch nicht ganz unangenehm, doch an Kreosot erinnernd; er hat aber bestimmt nichts davon) und zeigte äusserlich so vollständig die gleichen Eigenschaften und das Verhalten, wie das aus Kreosot gewonnene, dass man einen Zweifel über die Identität beider Producte nicht haben zu können schien.

Allein nichts desto weniger waltet ein Unterschied ob, der hervorgehoben werden muss. Er besteht darin, dass, während das Product aus Kreosot bei einer nicht viel niedrigeren Temperatur als 219° ins volle constante Kochen kommt und bei dieser die Hauptmenge des Öles überdestillirt, das Product aus Guajak oft schon bei 203° ins Sieden geräth und in einiger Menge abdestillirt. Dann wird das Thermometer bei 210—212° einigermassen stationär und steigt allmählich auf 220—230°.

Dasselbe beobachtete auch V ö l k e l.

„Erst über 200° tritt das eigentliche Kochen ein.“ — — —

„Es geht nun bei fortwährendem Steigen des Thermometers das Guajakol über und zwar ohngefähr ein Drittel bei 203—210°, die Hälfte von 210—220°, der Rest von 220—230°. (Annal. Bd. 89, S. 352.)

Fängt man diese Portionen getrennt auf, so findet man einen erheblichen Unterschied in der Dichte und Zusammensetzung. Die vom niedern Siedpunkte haben eine grössere Dichte und sind kohlen- und wasserstoffärmer als die vom höhern Siedpunkte, die ein geringeres spec. Gewicht zeigen.

Partie von 210	(bei 13° C.)	. . . spec. Gewicht	1·1171
” ” 216—218	”	”	1·1162
” ” 218	”	”	1·1115
” ” 220	”	”	1·0894
” ” 220—225	”	”	1·0900.

Völkel fand bei seinem Guajakol:

Partie von 202 — 210	. . . spec. Gewicht	1·119
” ” 210 — 220	”	1·116
” ” 220 — 230	”	1·091.

Im Folgenden sind nun die Analysen der, bei verschiedenen Temperaturen abgenommenen Parteien zusammengestellt und die gefundenen Zahlen verglichen mit denen früherer Beobachter.

a) Partie von 205 — 210.

I. 0·3689 Gr. Substanz gaben 0·9195 Gr. Kohlensäure u. 0·2296 Gr. Wasser.  
 II. 0·3716 ” ” ” 0·9257 ” ” ” 0·2331 ” ”

I.	II.	Formel d. Guajacylhydrärs von Pelletier und Deville
C — 67·97 — 67·93		$C_{14}$ — 67·74
H — 6·91 — 6·96		H <sub>8</sub> — 6·45
O — 25·12 — 25·11		O <sub>4</sub> — 25·81
100·00	100·00	100·00

b) Parthie von 216 — 218.

I. 0·3682 Gr. Substanz gaben 0·9247 Gr. Kohlensäure u. 0·2225 Gr. Wasser.  
 II. 0·2765 ” ” ” 0·6970 ” ” ” 0·1784 ” ”

I.	II.	Sobrero Mittel v. 4 Analys. 210	Völkel 203—210	210—220	Formel v. Sobrero berechoet
C — 68·49 — 68·73		68·81	68·84	68·88	$C_{15}$ — 68·70
H — 6·71 — 7·16		6·81	6·66	6·97	H <sub>9</sub> — 6·87
O — 24·83 — 24·18		24·38	24·50	24·15	O <sub>4</sub> — 24·43
100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

c) Partie von 219 — 220.

I. 0·2931 Gr. Substanz gaben 0·750 Gr. Kohlensäure u. 0·2008 Gr. Wasser.  
 II. 0·3774 ” ” ” 0·966 ” ” ” 0·2530 ” ”

I.	II.	Völkel 220—230.	Berechnet.
C — 69·86 — 69·80		69·06 — 69·17	$C_{16}$ — 69·56
H — 7·61 — 7·44		7·60 — 7·59	H <sub>10</sub> — 7·24
O — 22·32 — 22·76		23·34 — 23·24	O <sub>4</sub> — 23·20
100·00	100·00	100·00	100·00

Mit dem Guajakol haben ferner Sobrero (Annal. Bd. 48, S. 25) und Deville (l. c.) Bestimmungen der Dampfdichte ausgeführt.

Sobrero.	Deville.	Berechnet.
$\underbrace{\hspace{2em}}$	$\underbrace{\hspace{2em}}$	$\underbrace{\hspace{2em}}$
4·900	4·49	$\frac{C_{16} H_{10} O_4}{4·79}$

Der gelblich gefärbte Rest endlich, der zuletzt (230) abdestillirte, gab Zahlen, wie sie sich bei den letzten Partien des Kreosot-productes auch herausgestellt hatten. Man erhielt C 70·65, H 7·77.

Jeder der früheren Bearbeiter dieses Gegenstandes hat für sein Product eine andere Formel aufgestellt, und so wurden nach einander die Formeln:

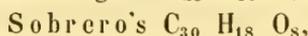
$C_{14} H_8 O_4$	Deville u. Pelletier,
$C_{15} H_8 O_4$	Völkel,
$C_{15} H_9 O_4$	Sobrero

in Vorschlag gebracht.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass von diesen Formeln nur eine der Zusammensetzung einer reinen Verbindung entspricht, und das ist die von Deville und Pelletier.

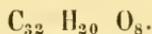
Sobrero's und Völkel's Formeln müssten um zulässig zu sein (und liesse sich das anders mit den Bestimmungen der Dampfdichte vereinen) wohl verdoppelt werden.

Die von Pelletier und Deville auch zwei Mal genommen,



die früher für das Product aus Kreosot

gefundene

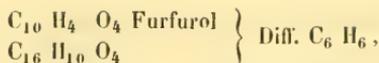


Man sieht, das ist das Fortschreiten einer homologen Reihe.

Und wenn man die Analysen der Producte, die bei verschiedenen Temperaturen abdestillirt sind, vergleicht, so muss man sich sagen, dass man es hier wahrscheinlich mit Gemischen von zwei unter einander homologen Substanzen zu thun hatte. Die Bildung solcher aus homologen Verbindungen bestehenden Rohproducte bei trockenen Destillationen ist aber bekanntlich ein sehr häufiger Fall.

Nehmen wir an, er trete bei der trockenen Destillation des Guajaks auch ein, und es bilde sich nur z. B. eine kleine Menge Furfurol (und man weiss, dass dieses als Product trockener Destillationen entstehen kann) <sup>1)</sup>, ein Körper, der nach der gegebenen Formel  $C_{16} H_{10} O_4$  mit dem Guajakol homolog wäre.

<sup>1)</sup> Man erhält es bei der trockenen Destillation des Holzes neben Kreosol, und dieses ist eine Guajakolverbindung.



so wird eine kleine Menge hinreichen, Siedpunkt, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herabzudrücken, das spec. Gewicht dagegen zu erhöhen (das spec. Gewicht des Furfurols ist 1·168). Das Furfurol verändert sich sehr rasch an der Luft, wird röthlich, endlich braun und undurchsichtig, eine Erscheinung, die in ihrer Weise die Producte der Guajakdestillation in hohem Masse zeigen.

Es wird aber fast unmöglich hintanzuhalten sein, dass gewisse Mengen eines solchen homologen Körpers, der höchst wahrscheinlich ganz entsprechende Verbindungsverhältnisse zeigen wird, nicht auch in Salze, wie die hier benützten des Kali's und Ammoniak's, mit übergehen, und so wird einzig eine Trennung durch die Verschiedenheit der Siedpunkte übrig bleiben.

Dass diese möglich ist, ergibt sich aus dem Mitgetheilten.

Die Kaliverbindungen, so sehr sie in allen andern Stücken denen aus Kreosot dargestellten gleichen, zeigen doch einen bis zu 0·6 Proc. grösseren Gehalt an Base, wie dies auch nach solcher Annahme der Fall sein müsste.

So geben ferner die Producte von niedrigem Siedpunkte oder das nach Völkel gereinigte, mit Brom ein, den Erscheinungen der Bildung und den Eigenschaften nach, ohne Analyse geradezu von den früher beschriebenen ununterscheidbares Substitutionsproduct, welches aber in seiner Zusammensetzung im Sinne dieser Annahme von jenen auch abweicht.

- I. 0·300 Gr. Substanz gaben 0·270 Gr. Kohlensäure u. 0·0557 Gr. Wasser.  
 II. 0·303 „ „ „ 0·446 Bromsilber.  
 III. 0·329 „ „ „ 0·487 „

	I.	II.	III.	$\text{C}_{32} (\text{H}_{15} \text{Br}_5) \text{O}_8$
C —	24·54			28·61
H —	2·06			2·22
Br —		62·63	62·98	59·61

Man kann in diesem Betrachte sagen, dass es leichter ist, aus Kreosot die reinen Verbindungen des Öles  $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{O}_4$  und dieses selbst darzustellen, als aus den Destillationsproducten des Guajaks, welches ohne Frage ein viel complicirteres Gemisch ist als das Kreosot.

Wie dem auch sein mag, es ist fürs erste bewiesen, dass die aus dem Kreosot und den rohen Guajakdestillaten darstellbaren Ver-

bindungen mit Basen bei der Zersetzung eigenthümliche Öle liefern, von welchen die Partien, die von 219—220 abdestilliren, identisch sind und der Formel  $C_{16} H_{10} O_4$  entsprechen. Ist diese Formel die richtige, so kann der Körper als homolog mit dem Furfurol betrachtet werden, während er mit dem Alkohol der Anissäure isomerisch ist. Die Differenz der Siedpunkte,  $219^\circ$  als den unserer Verbindung angenommen, würde einem solchen Verhältnisse entsprechen. Für das Furfurol  $C_{10} H_4 O_4$  ist der Siedpunkt von mehreren Beobachtern bestimmt. Fownes fand  $161^\circ$ , Cahours  $162^\circ$ , Stenhouse  $168^\circ$ .

Legt man die Bestimmung von Cahours als die mittlere zu Grunde, so müsste nach Kopp's wichtigen Gesetze, welchem nach sich der Siedpunkt mit dem Eintritte von  $C_2 H_2$  um  $19^\circ$  erhöht, der Siedpunkt von  $C_{16} H_{10} O_4 = 162 + 3 \cdot 19 = 219$  betragen.

Auch die übrigen Eigenschaften der Substanz machen es nicht gerade unwahrscheinlich, dass diese Homologie eine mehr als äusserliche sei.

Ein Analogon des für das Furfurol charakteristischen Furfurins konnte jedoch nicht erhalten werden. Das Furfuramid lässt sich, wenn auch nicht seiner Constitution, doch seiner leichten Entstehungsweise nach einigermaßen mit der Ammoniakverbindung des Guajakols parallelisiren.

Im Übrigen sind die Verbindungen des Furfurols und seine Abkömmlinge noch nicht untersucht. Die des Guajakols mit Basen sind so constituirt wie die der salicyligen Säure.

In so weit ist der Name Guajacylhydrür, den zuerst Deville gebrauchte, nicht unpassend.

Fassen wir zum andern noch kurz die Resultate im Allgemeinen zusammen, zu denen man bei der Untersuchung der Destillationsproducte des Guajakharzes gelangt, so sind sie folgende:

Das Rohproduct enthält neben dem flüchtigen Guajacen und dem krystallinischen Pyroguajacin wahrscheinlich zwei homologe Öle, davon das eine die Formel  $C_{16} H_{10} O_4$  besitzt, das andere durch  $C_{14} H_8 O_4$  sich ausdrücken lässt, das ist die Formel Deville's.

Was Völkel und Sobrero untersucht haben, kann nicht wohl etwas anderes sein, als ein Gemenge dieser beiden Körper; nur die von Völkel analysirte Partie, bei  $220$  abgenommen, ist ein ziemlich

reines Product gewesen. Die Menge, in der diese beiden homologen Körper gebildet werden, mag abhängig sein von der Beschaffenheit des Harzes sowohl als auch der Temperatur, bei der man destillirt.

Das hier untersuchte Öl wurde durch Destillation aus einem eisernen Cylinder erhalten, wobei zuletzt die Temperatur eine sehr hohe war. Man fand bei wiederholten Operationen die Mengen der Öle von höherem und niedrigerem Siedpunkte etwas wechselnd, durchschnittlich scheinen sie sich übrigens in ziemlich gleichen Quantitäten zu bilden. Beim blossen wiederholten Rectificiren des, durch einmalige Destillation etwas gereinigten Rohproductes, von dem man schon früher alles spec. leichtere Öl (Guajacen) abgenommen hatte, geht noch bis zum Siedpunkt 200° heinahe, ein Öl über, welches von diesem Guajacen enthält.

Dieses Öl, im Äussern den spätern Partien ganz ähnlich und nur bei grosser Übung einen geringen Nebengeruch (von Guajacen herrührend) verrathend, kann deshalb bei der Analyse wieder höhere Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff liefern, als die folgenden Antheile. Von dieser Verunreinigung mit Guajacen kann man das Öl nur durch Überführen in eine feste Verbindung mit Kali oder Ammoniak und Abscheiden aus dieser ganz befreien<sup>1)</sup>.

Die folgenden Partien entsprechen sehr gut der Formel Deville's, färben sich ganz schwach an der Luft, verbinden sich mit Alkalien und Ammoniak, haben einen fast etwas mildern Geruch, in allen übrigen Eigenschaften aber mit der Verbindung  $C_{16} H_{10} O_4$  so viel Ähnliches, wie nur etwa Äthyl- und Methyl-, Phenyl- und Kressyl-Alkohol.

Es wurde von diesem Öl auch das neutrale Kalisalz dargestellt :

I.	0·3064	Gr. Substanz	gaben	0·132	Gr. schwefelsaures Kali.
II.	0·361	„	„	0·152	„
III.	0·742	„	„	beim Trocknen	0·136 Gr. Wasser ab.
IV.	0·809	„	„	„	0·1496 „

<sup>1)</sup> So fand man z. B. in einem Öle, abgenommen zwischen 180 und 200, dickflüssig wie die späteren Partien und mit Ammoniak erstarrend, C 70·76, H 7·48, was sich der Zusammensetzung eines Gemisches von  $2(C_{14} H_8 O_4) + \underbrace{C_{10} H_8 O_2}_{\text{Guajacen}}$  nähert.

Berechnet.	I. u. III.	II. u. IV.
$C_{14} H_7 O_3$ — 115 —	— 23·30 —	— 23·37
KO — 47·2 — 23·81	— 18·16 — 18·31	— 18·49
198·2		

0·356 Gr. getrocknetes Salz gaben 0·189 Gr. schwefelsaures Kali.

Berechnet.	Gefunden.
$C_{14} H_7 O_3$ — . —	— . —
KO — 29·09 —	28·73

Hierauf folgt ein Destillat, der Menge nach das grösste, was die Zahlen Sobrero's und Völkel's liefert, und worauf sich  $C_{15} H_9 O_4$  berechnen lässt. Natürlich ist die Abstufung der äussern Eigenschaften und des Verhaltens so gering, dass sie nicht ohne Analyse wahrgenommen werden kann. Schon die Formel dieses Öles deutet auf ein Gemenge. Es ist:

$$C_{15} H_9 O_4 = \frac{C_{16} H_{10} O_4 + C_{14} H_8 O_4}{2}$$

Endlich wird der Siedpunkt bei 219 wieder sehr constant, und dann erhält man vornehmlich den Körper  $C_{16} H_{10} O_4$ , der durch Abscheiden aus der Kaliverbindung am reinsten dargestellt werden kann.

In diesem Zustande besitzt er keinen fremden Nebengeruch, wird an der Luft nicht röthlich, sondern höchstens erhält er einen gelblichen Stich und liefert mit Leichtigkeit alle die schon beschriebenen Verbindungen, die sich auch aus Kreosot erhalten lassen.

Man könnte, um Verwechslungen zu vermeiden, dieses Öl Kreosol nennen und das andere als Guajakol unterscheiden.

Beide sind endlich homolog mit dem Furfurol.

Es bleibt uns nach den vorstehenden Erörterungen noch die Frage zu berühren übrig, wie das Kreosot seiner Zusammensetzung nach aufzufassen sei.

Die am häufigsten ausgesprochene Meinung ist, dass das Holztheer-Kreosot Phenylalkohol enthalte.

Dem Einwande, dass wir in dem aus Kreosot abgeschiedenen Product eine, möglicher Weise phenylhaltige Substanz untersucht haben könnten, glauben wir vor allem dadurch begegnen zu können,

dass das reine Öl aus dem Guajakharz, welches sich mit dem aus Kreosot gewonnenen identisch erwies, auf eine Weise dargestellt worden war, welche die Einnischung von Phenylalkohol ganz ausschliesst, indem dieser sich in Ammoniak löst ohne zu krystallisiren, und also hätte abgetrennt werden müssen.

Die Analysen des Kreosots zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Chemikern ausgeführt, scheinen zunächst zu beweisen, dass dessen Zusammensetzung sehr wechseln könne. Man hat gefunden:

Ettling.		von Gorup. B. 1)	Deville.			Völkel.		
C	75.72 — 74.53	75.21	72.30	71.92	72.54	72.48	72.53	72.35
H	7.80 — 7.83	7.92	7.60	8.16	7.60	7.04	7.10	7.16
O	16.84 — 17.60	16.87	20.10	19.92	19.86	20.48	20.37	20.49
	100.00 100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Unser Material, ohne andere Behandlung als die des Rectificirens im Wasserstoffströme, aufgefangen zwischen 205 und 210, gab:

0.2235 Gr. Substanz gaben 0.6110 Gr. Kohlensäure u. 0.163 Gr. Wasser,  
in 100 Theilen:

C	74.57
H	8.09
O	17.34
	100.00

Diese Zahlen kommen denen von Ettling und Gorup am nächsten und die Analysen dieser Chemiker sind nicht mit Präparaten angestellt, die nach dem Verfahren von Völkel (einer langwierigen Behandlung mit Kalilauge in der Siedhitze) gereinigt worden waren.

Alle Beobachter stimmen wenigstens in der Beschreibung der physicalischen Eigenschaften, der Art des Destillirens, des Siedpunktes gewisser Löslichkeitsverhältnisse und einiger mehr oder minder charakteristischen Reactionen soweit überein, dass, wenn auch das Kreosot je nach Art der Reinigung in den Fabriken etwas abweichende Zahlen bei der Analyse geben kann, es doch im Wesentlichen eine ziemlich constant zusammengesetzte Verbindung zu sein scheint.

1) Mittel aus 8 Analysen. Annalen der Chemie Bd. 96, S. 58.

Die Erfahrungen, dass die Analysen allein hier nicht immer durchaus massgebend sind, sind bei anderen Körpern ähnlicher Art überdies zahlreich genug, um auf diesen Punkt nicht mehr Gewicht legen zu lassen, als er verdient <sup>1)</sup>.

Diese Beweise erscheinen allein nicht zureichend, wenn man dem Kreosot eine bestimmte chemische Individualität absprechen wollte, wäre das Gegentheil nicht überdies aus den Arbeiten v. Gorup's und Völkelf's genügend ersichtlich.

Das Buchentheer-Kreosot ist bestimmt nicht unreiner Phenylalkohol, wie Gmelin (Handbuch) und Städeler (Annalen Bd. 77, S. 25) glaubten; es ist auch nicht entfernt zu verwechseln mit dem Steinkohlentheer-Kreosot, das nach Williamson und Fairlie vornehmlich aus dem Kressylalkohol  $C_{14}H_8O_2$  besteht, sondern es ist eine Verbindung des Körpers  $C_{16}H_{10}O_4$ , die wahrscheinlich den Salzen desselben mit unorganischen Basen entspricht.

Mehr als dieser allgemeine Schluss lässt sich aber zunächst nicht aussprechen, denn es war nicht möglich die Verbindung des zweiten Radicals, welches im Kreosot wahrscheinlich vorhanden ist, ganz rein zu isoliren.

Durch Kalihydrat lässt sich der Körper  $C_{16}H_{10}O_4$  nicht so vollständig abscheiden, dass man den andern Bestandtheil des Kreosots unvermischt übrig behielte. Das verhindert in diesem Falle die grosse Löslichkeit dieses Salzes in den, diesen zweiten Bestandtheil enthaltenden Mutterlaugen.

Man kann von diesen den Äther abdestilliren, sie mit Schwefelsäure zersetzen, und erhält nach dem Rectificiren ein Öl, im Geruch dem Kreosot nach sehr ähnlich, welches bei wiederholter Behandlung mit Kali neue Mengen Salz liefert, und so noch bei der dritten Operation. Diese aus den Mutterlaugen durch öftere Behandlung solcher Art gewonnenen Öle nehmen oft an der Luft eine grüne Farbe

<sup>1)</sup> Man vergleiche z. B. nur, mit wie abweichenden Resultaten der Phenylalkohol von ausgezeichneten Chemikern schon analysirt wurde:

	berechnet		Gerhardt	Laurent		Gerhardt	List u. Limpricht		Stenhouse
$C_{12}$	— 76.39	—	74.50	— 77.13	—	75.77	— 74.00	—	76.43
$H_6$	— 6.38	—	6.90	— 6.64	—	6.67	— 6.80	—	7.77
$O_2$	— 17.03	—	.	— .	—	.	— .	—	.
100.00									

an, die bei wiederholter Rectification wieder verschwindet, und der Geruch ändert sich endlich ziemlich wesentlich. Der Siedpunkt wird niedriger und das Öl dünnflüssiger.

Allein es war eine vergebliche Mühe ein Product von gleichen Eigenschaften zu erhalten, oder ein solches, in dem durch alkoholische Eisenchloridlösung nicht noch Guajakol nachzuweisen gewesen wäre.

Wenn man das Kreosot mit Kalium behandelt, wie das im Eingange dieser Abhandlung beschrieben wurde, so dunstet in dem Gasstrome eine kleine Menge eines farblosen Öles ab, welches von Kreosot in einigen Eigenschaften sich merklich unterscheidet.

Man kann bei der Verarbeitung grösserer Mengen Kreosot leicht mehrere Grammen desselben sammeln. Es ist farblos, dünnflüssiger als Kreosot, und hat einen dem Phenylalkohol ziemlich verwandten Geruch. An der Luft wird es allmählich röthlich, mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und für sich rectificirt, zeigt es bei 160° ein schwaches Sieden, das Thermometer erhebt sich rasch, und wird bei 193° stationär. Zwischen 193° und 195° destillirte der grösste Theil über. Er zeigte die Zusammensetzung:

C	—	75·34	—	75·46
H	—	8·78	—	8·83
O	—	15·88	—	15·71
		100·00		100·00

die nahe genug der Formel  $C_{12}H_8O_2$  entsprechen würde.

Allein es mangeln alle Garantien der Reinheit dieses Öles und die kleinen zu Gebote stehenden Mengen erlaubten keine weiteren Versuche. Mit Kalihydrat gab es übrigens keine feste Verbindung mehr wie Kreosot; alkoholische Eisenchloridlösung färbte es noch sehr intensiv grün.

Wir übergehen alle anderen angestellten Versuche, die vorliegende Frage zu lösen, da sie kein Resultat gegeben haben.

Die Destillation des Kreosots mit Kalk, die ein aromatisches Product leichter als Wasser von sehr unbeständigem Siedpunkte und wechselnder Zusammensetzung zur Folge hat (Völkel, Annalen Bd. 87, S. 306 und v. Gorup, Annal. Bd. 86, S. 256), wird in diesem Betrachte auch wenig Aufschluss geben können.

Dieses Öl — (es hat Ähnlichkeit mit den Kapnomor Reichenbach's, das Völkel später auch untersucht hat, und nach ihm  $C_{20}H_{14}O_2$  ist, Annalen Bd. 86, S. 100) — wird ein Gemenge sein von den Zersetzungsproducten des Körpers  $C_{16}H_{10}O_4$  und denen des zweiten Bestandtheiles mit dem Kalk. — Wir könnten, wenn es einen Werth hätte, die Analysen dieser Flüssigkeit noch um eine vermehren, die ziemlich dieselben Zahlen gab, wie sie v. Gorup erhalten hatte.

Der Verlauf der Erscheinungen hingegen entsprach der Beschreibung Völkel's.

So wenig sich daher vorläufig die Zusammensetzung des Kreosots in einer bewiesenen Formel wiedergeben lässt, so geht doch aus den mitgetheilten Versuchen so viel hervor, dass man durch langes Kochen mit Kalilauge das Kreosot wohl zersetzen, aber nicht reinigen kann, wie Völkel empfiehlt, und wovon sich v. Gorup mit dem grössten Verlust an Material überzeugen musste.

Nachdem v. Gorup ein Pfund Kreosot dadurch auf 3 — 4 Unzen reducirt hatte, gibt er auch an, dass das Product im Geruch an den des Guajakols erinnerte <sup>1)</sup>. Alle Analysen, die mit so behandeltem Kreosot ausgeführt sind, können daher schlechterdings nicht der Ausdruck seiner Zusammensetzung sein.

Da nun aber schon bei der ersten Bereitung des Kreosots in den Fabriken eine Reinigung mit Kali ausgeführt wird, so können die Producte des Handels möglicherweise etwas abweichende Gehalte der Bestandtheile zeigen. Wohl aber mögen die mit höherem Kohlen- und Wasserstoffgehalt, noch am ehesten als eine bis zu einem gewissen Grade reine Verbindung betrachtet werden können.

Hebt man die betreffenden Analysen aus, so hat man:

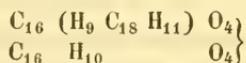
	v. Gorup B. <sup>2)</sup>			Ettling	$C_{50} H_{30} O_3$
C	75·72	75·54	75·82	75·72	76·10
H	7·94	7·83	7·98	7·80	7·60
O	16·34	16·61	16·30	16·48	16·30

Die diesen Procenten ziemlich entsprechende Formel  $C_{50}H_{30}O_3$  könnte man so deuten, dass das Kreosot dem im Eingange beschrie-

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 46.

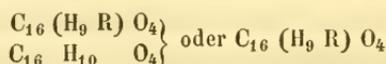
<sup>2)</sup> Annalen der Chemie, Bd. 86, S. 230.

benen sauren Kalisalze entspreche, wo das Kalium durch das Radical  $C_{13}H_{11}$  ersetzt ist, so dass man seine Formel schreiben könnte:



Das Radical  $C_{13}H_{11}$  wäre ein dem Phenyl homologes, davon schon einige Verbindungen bekannt sind.

Diese ganz ohngefähre Vermuthung aber, für deren Richtigkeit wir nicht eintreten möchten, bei Seite gelassen, lässt sich mit mehr Sicherheit von einer allgemeinen Formel des Kreosots aussagen, dass sie wohl nur



sein wird, worin R ein sauerstoffreies Radical bedeutet.

### III.

#### Guajacen (Guajol).

Die nachstehenden Beobachtungen über diesen Körper sind von Herrn Dr. Hugo v. Giln gesammelt.

Das rohe Destillat des Guajakharzes liefert beim Umdestilliren zuerst neben viel Wasser ein, auf diesem schwimmendes gelbes Öl.

Sobald die Tropfen im Wasser unterzusinken begannen, wurde es abgenommen, vom Wasser getrennt und für sich abgezogen.

Diese Destillation wurde so lange fortgesetzt, als der Siedpunkt 120 nicht überstieg. Was nach dieser Temperatur übergeht, enthält viel Guajaköl. Das Product ist gelb gefärbt.

Völkel hat sich zuletzt mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

Er destillirte es wieder um, wobei es seine gelbe Farbe behielt, und unterwarf es der Analyse. Weiterhin aber bemerkt er:

„Da das gelbe Guajol durch Schütteln mit Kalilösung momentan entfärbt wird, so folgt daraus, dass die gelbe Farbe denselben nicht eigenthümlich ist, sondern einem Umänderungsproduct angehört. Man sollte nun auf den ersten Blick glauben, das Guajol müsste durch Destillation mit nur wenig, und stark verdünnter Kalilauge farblos erhalten werden können; allein dem ist nicht so, das Guajol geht wieder gelb gefärbt über.“ (Annalen Bd. 89, S. 348.)

Es gibt ein sehr einfaches Mittel, das gelbe Guajacen rein und vollkommen farblos zu erhalten. Man destillirt es über gebrannten Kalk.

Die letzten Spuren Guajakol, die sich durch fractionirte Destillation nicht leicht ganz trennen lassen, bleiben hier beim Kalk zurück.

Nach der ersten Behandlung hat das Öl meistens noch einen gelblichen Stich; man wiederholt sie, und erhält eine wasserklare, ganz farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt etwa  $\frac{3}{4}$  des rohen, gelben, angewandten Öles. Es wurde getrocknet und nochmals rectificirt.

Der Geruch ist sehr stark, bittermandelölartig, süsslich, lange geathmet betäubt er, wie der von Ätherarten, Geschmack brennend aromatisch. Es siedet bei  $118^{\circ}$  C.

Das Lichtbrechungsvermögen ist sehr gross.

Kalilauge (1.25 spec. G.) bewirkt in der Kälte keine Veränderung. Die vielen intensiven Farbenercheinungen, die Völkel mit diesem Reagens beobachtete, müssen von einer Verunreinigung herühren.

Beim Kochen färbt es sich gelb.

Ammoniak löst es nicht auf. Mit zweifach schwefligsauren Alkalien geschüttelt, bleibt es flüssig. Das reine Guajacen lässt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, umdestilliren. Es darf, mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung versetzt, sich nicht verändern. Noch Spuren von Guajakol können durch die grüne Färbung erkannt werden. Das nach Völkel's Art gereinigte Guajacen wird immer grün.

Vor Völkel hat Deville das Guajacen untersucht, und dafür die Formel  $C_{10}H_8O_2$  gegeben, die durch eine Bestimmung der Dampfdichte controlirt war.

Die mit reinem Guajacen angestellten Analysen geben in der That Zahlen, wie sie dieser Formel entsprechen.

I.	0.2994	Gr. Subst.	gaben	0.7839	Gr. Kohlens.	und	0.2611	Gr. Wasser,
II.	0.3433	„	„	0.9016	„	„	0.2997	„
III.	0.2399	„	„	0.6303	„	„	0.2137	„

	Berechnet.		I.	II.	III.
$C_{10}$	— 60	— 71.41	— 71.40	— 71.62	— 71.65
$H_8$	— 8	— 9.52	— 9.69	— 9.69	— 9.89
$O_2$	— 16	— 19.05	— .	— .	— .
	84	— 100.00			

Völkel fand im Mittel seiner Analysen  $C_{69,9}$  und  $H_{9,4}$ , und berechnet darauf  $C_9H_7O_2$ .

Chromsäure oxydirt das Öl unter Bildung von Essigsäure.

Mit Salpetersäure geht die Oxydation schnell bis zur Oxalsäure-Bildung.

Auf gepulvertes Ätzkali gebracht, erhitzt sich das Ganze, wird braun, entwickelt einen eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch und verharzt. Bei längerem Schmelzen entfärbt sich die Masse wieder.

Eine Mittheilung über das hiebei entstehende Oxydationsproduct muss, weil das Material zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, auf später verschoben werden; nur so viel kann angeführt werden, dass dasselbe nicht Angelikasäure ist. (Gerhardt spricht die Vermuthung aus, das Guajacen sei der Aldehyd der Angelikasäure.)

Das Guajacen scheint in keiner genetischen Beziehung zum Guajakol zu stehen.

#### Pyroguajacin.

Dieser Körper ist zuletzt von Ebermaier in Nürnberg beobachtet und analysirt worden. — Völkel erwähnt desselben nicht, während ihn Pelletier und Deville auch beschrieben haben. Unter den hier untersuchten Destillationsproducten des Guajaks fand er sich jedesmal, und zwar trat er in der letzten Partie des Rectificats der rohen Guajaköle auf, welche gleich beim Austritt aus der Retorte breiig erstarren.

Durch Leinwand lassen sich die Krystalle abpressen.

Ihre Menge ist immer gering, aber die letzten dickflüssigen Ölfractionen scheinen davon aufgelöst zu enthalten.

Herr Dr. C. Nachbaur hat es übernommen, damit einige Versuche anzustellen, die vervollständigt werden sollen, wenn grössere Mengen Materials zur Verfügung stehen werden.

Das Pyroguajacin krystallisirt leicht aus Alkohol in irisirenden Blättchen. Es schmilzt bei etwa  $183^{\circ}C$ . und erstarrt krystallinisch. Höher erhitzt, sublimirt es leicht. In diesem Zustande ist es der Benzoësäure ähnlich und vollkommen farblos. Das, blos aus Alkohol umkrystallisirte hat meistens eine röthliche Färbung. Es ist ganz unlöslich in Wasser, geruch- und geschmacklos. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe. Kocht man es mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer Proberröhre ein, so stellt sich zuletzt eine schön violette Farbe ein. — Die Analyse gab folgende Zahlen:

I.	0·2291	Gr. Subst.	gaben	0·644	Gr. Kohlens.	und	0·151	Gr. Wasser.
II.	0·2465	„	„	0·690	„	„	„	„
III.	0·2346	„	„	0·716	„	„	0·170	„

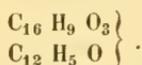
I. und II. sind mit, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirter bei 100° getrockneter, III. mit sublimirter und dann geschmolzener Substanz ausgeführt.

	Nachbaur			Deville	Ebermaier	
	I.	II.	III.			
C	76·66	76·32	76·69	76·93	78·46	78·47
H	7·32	.	7·41	7·46	6·90	7·04

Auf die ersten 4 Analysen passt am besten die empirische Formel  $C_{38}H_{22}O_6$ , welche verlangt:

C	—	76·51
H	—	7·31.

W. Knop sprach bei Gelegenheit der Ebermaier'schen Mittheilung die Vermuthung aus, das Pyroguajacin, für das Ebermaier die Formel  $C_{14}H_7O_2$  berechnet, könnte bei Verdoppelung dieser Formel die Phenyl-Verbindung von  $C_{16}H_9O_3$  sein =



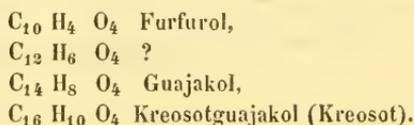
Diese Ansicht gewänne an Wahrscheinlichkeit durch den Nachweis, dass mit dem Pyroguajacin zugleich die Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4$  gebildet wird, in der sich auch leicht der Wasserstoff durch organische Radicale ersetzen lässt. Allein sie wird nicht unterstützt durch die Analysen, und auch nicht durch Versuche das Pyroguajacin in seine Bestandtheile zu spalten, oder aus den vermutheten künstlich zusammenzusetzen.

Chlorphenyl und das Kalisalz von  $C_{16}H_{10}O_4$  geben bei der Wechselwirkung keine krystallinische, sondern eine ölige aromatisch riechende Verbindung, und die Behandlung des Pyroguajacins mit concentrirter Ätzkalilösung (wässriger sowohl als alkoholischer) hat nicht das Auftreten von Zersetzungsproducten der vermeintlichen Art, sondern die Bildung einer Kaliverbindung zur Folge.

Die Versuche hierüber bedürfen noch der Vervollständigung; sie sollen ihrer Zeit des ausführlicheren mitgetheilt werden.

Es mögen nun zum Schluss die Resultate der vorliegenden Untersuchung noch einmal übersichtlich zusammengestellt sein.

1. Aus dem Buchentheerkreosot lässt sich ein Körper abscheiden, der der Formel  $C_{16}H_{10}O_4$  entspricht. Derselbe ist auch enthalten in dem Öle, welches man als Guajakol beschrieben hat.
2. Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entsteht ausserdem noch ein zweiter Körper, der mit diesem homolog ist. Beide scheinen ferner in eine Reihe zu gehören mit dem Furfurol,



3. Von den Verbindungen des Kreosots wurden dargestellt und untersucht:

- a)  $\left. \begin{array}{l} C_{16} (H_9 K) O_4 \\ C_{16} H_{10} O_4 \end{array} \right\} + 2 \text{ Äq. das saure Kalisalz.}$
- b)  $C_{16} (H_9 K) O_4 + 4 \text{ Äq. das neutrale Kalisalz.}$
- c)  $C_{16} (H_9 Ba) O_4 + 3 \text{ Äq. das Barytsalz.}$
- d)  $\left. \begin{array}{l} C_{16} (H_9 NH_4) O_4 \\ C_{16} H_{10} O_4 \end{array} \right\} \text{ das Ammoniaksalz.}$
- e)  $\left. \begin{array}{l} C_{16} (H_9 Pb) O_4 \\ C_{16} (H_9 Pb) O_4 \end{array} \right\} + Pb O + 2 \text{ Äq. das Bleisalz.}$
- f)  $C_{16} (H_9 C_4 H_5) O_4$  die Äthylverbindung.
- g)  $C_{16} (H_9 C_{14} H_5 O_2) O_4$  ? Benzoylverbindung.
- h)  $C_{16} (H_7 Cl_3) O_4$  das Chlorsubstitutionsproduct.
- i)  $C_{32} (H_{15} Br_5) O_8$  das Bromsubstitutionsproduct.

4. Das Kreosot schliesst sich Verbindungen an, wahrscheinlich ist es  $C_{16} (H_9 R) O_4$  oder  $C_{32} (H_{19} R) O_8$ , wo R ein sauerstoff-freies Radical bedeutet.
5. Die gechlorten Xylone, die v. Gorup aus dem Kreosot dargestellt hat, können zu dem Öl  $C_{16}H_{10}O_4$  in der Beziehung stehen, wie die gechlorten Hydrochinone zu dem noch unbekanntem 2säuigen Alkohol der Phenylreihe, unter der Voraussetzung, dass die von Gerhardt entwickelten Formeln für die Xylone die richtigen sind.

6. Die Formeln Sobrero's und Völkel's für Guajakol entsprechen keinen reinen Verbindungen; die von Deville und Pelletier lässt sich bestätigen.
  7. Die untersuchten Verbindungen mit Basen sind so constituirt, wie die der salicyligen Säure.
  8. Körper ganz ähnlicher Natur wie die abgehandelten, sind jedenfalls noch die Nelkensäure, die zuletzt Brüning untersucht hat, dann wahrscheinlich das Krotonol von Schlippe, und das Cardol Städeler's.
  9. Das Guajacen (Guajol) ist nach der empirischen Formel  $C_{10}H_8O_2$  zusammengesetzt. Es ist nicht der Aldehyd der Angelikasäure.
  10. Das Pyroguajacin ist keine Phenylverbindung, es lässt sich vorläufig durch die Formel  $C_{38}H_{22}O_6$  ausdrücken.
-

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1858

Band/Volume: [30](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Sitzung vom 20.5.1858. Über Buchentheer- Kreosol und die Destillationsproducte des Guajakharzes. 81-119](#)