aber ein wenig darin, röthet Lakmuspapier und giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelbbraunen Niederschlag. Er soll identisch sein mit dem sauren Brandharz des Holztheers und diesem wie dem Zuckertheer die eigenthümliche Farbe mittheilen.

Aus dieser Untersuchung zieht der Verf. den Schluss, dass mit Ausnahme der secundären Zersetzungsprodukte, wie des Acetons und der flüchtigen Oele, die wahrscheinlich durch die dem Zucker beigemengte Kalkerde entstehen sollen, die Zersetzungsprodukte noch die analoge Zusammensetzung des Zuckers besitzen, sie enthalten noch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie sie Wasser bilden. Zuerst bildet sich aus dem Zucker Caramel, $C_{12}H_9O_9$, dann Caramelan, $C_{24}H_{13}O_{13}$ (eine schwarze, in Wasser und Weingeist unlösliche Substanz), jenseits 300° entstehen Furfurol, Essigsäure und Wasser, endlich beim Glühen Gasarten. Der theerartige Körper ist eigentlich nur Furfurol, durch aufgelöste Zersetzungsprodukte des letztern dunkel gefärbt, er ist an und für sich nicht flüchtig, sondern bildet sich erst an den heissen Wänden der Retorte und wird durch die nachdringenden Wasserdämpfe mit übergerissen.

Die Gase, welche gegen das Ende der Destillation mit übergehen, bestehen nach dem Verf., soweit sie von Kali nicht absorbirt werden, aus Kohlenoxyd und Einfach-Kohlenwasserstoff in den Verhältnissen von 82 : 18, 80 : 20 und 72 : 28.

X.

Die Produkte der Destillation des Holzes.

Von

C. Völckel.

(Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXVI, 66.)

1. Der Holzessig.

Das bekannte rothbraune Destillationsprodukt des Holzes, der rohe Holzessig, ist von unangenehm saurem Geschmack, trübt sich beim Vermischen mit Wasser und besteht aus einer

grossen Anzahl theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Körper, von denen letztere Zersetzungsprodukte der flüchtigen Oele, besonders des Paarlings einer gepaarten Essigsäure, sind; sie bedingen die Farbe des rohen Holzeßigs und bleiben bei der Destillation desselben als Theer, oder bei weiterer Destillation des Theers als Pech zurück.

Wird roher Holzeßig mit Kali gesättigt, so scheidet sich anfangs vorübergehend, dann bleibend ein brauner Körper aus, und der eigenthümliche Geruch des Holzeßigs verschwindet. Salpetersaures Silberoxyd wird durch rohen Holzeßig schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen und Zusatz von Ammoniak, reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure trübt er sich und färbt sich dunkler, mit chromsaurem Kali tiefbraun.

Wenn roher Holzeßig destillirt wird, so gehen zuerst Holzgeist, Aceton und die flüchtigen Oele über, dann schwach saures, gelbliches Wasser, von ausgeschiedenem Oel getrübt, endlich stark saures Wasser. Das Destillat ist bis zu Ende gelblich. In der Retorte bleibt eine syrupdicke, rothbraune Flüssigkeit von saurem und schwach bitterm Geschmack, der *Holzeßigtheer* der sich mit Wasser trübt.

Der Geruch des Destillats ist wie der des rohen Holzeßigs und rührt von flüchtigen Oelen, Furfurol, Kreosot u. s. w. her. Diese werden bei neuen Destillationen theilweis zersetzt, aber selbst nach 4 Destillationen war das Destillat immer noch gelblich gefärbt. Aether nimmt diese Farbe weg und bei wiederholter Anwendung auch den eigenthümlichen Geruch.

Der destillirte Holzeßig enthält dieselbe gepaarte Essigsäure wie das Destillationsprodukt des Zuckers (s. dies. Journ. LX, pag. 67), aber mehr freie Essigsäure als dieses. Wird er mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, so färbt er sich dunkel und trübt sich vorübergehend, bald aber dauernd, indem ein gelbbrauner Körper sich ausscheidet, ein Zersetzungsprodukt der flüchtigen Oele. Mit Kalkhydrat zeigen sich dieselben Erscheinungen, bei Verdampfen der Kalklösung scheiden sich neben essigsaurem Kalk gefärbte Krystalle der gepaarten Essigsäure-Verbindung aus, Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure verhindert die Bildung des gelben Körpers etwas. Erhitzt man das Kalksalz, so wird der Paarling der Essigsäure zerstört, während die

Essigsäure noch keine Zersetzung erleidet. Darauf beruht die Reindarstellung der Essigsäure aus Holzessig (s. dies. J. LVII, p. 381). Bei Zusatz von Salpetersäure zum erhitzten Kalksalz wird der Paarling, das Assamar, zersetzt und es bilden sich Ameisensäure und etwas flüchtiges Oel vom Geruch des feinen Rums. Die gepaarte Essigsäure ist es, welche die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und die Reduction des salpetersauren Silberoxyds und des chromsauren Kalis bewirkt; sie ist auch die Ursache der Färbung des braunen Bleizuckers, welcher aus destillirtem Holzessig dargestellt wird.

2. Flüchtige Oele des Holzessigs, schwerer als Wasser.

Man erhält sie aus dem zuvor von Holzgeist und Aceton befreiten destillirten Holzessig durch Ausziehen mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung. Es scheidet sich aus dem gelben, sauren Rückstand bei Zusatz von Wasser ein gelbes, in Wasser untersinkendes Oel aus. Dieses ist identisch mit dem, welches Schweizer aus rohem Holzgeist darstellte; es riecht nach geräuchertem Fleisch, löst sich in Kali unter Verbreitung eines betäubenden Geruchs (von einer organischen Basis herrührend); die Kalilösung setzt nach kurzer Zeit einen gelben Körper ab, der Pyroxanthin enthält, und liefert, von letzterm abfiltrirt, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure eine andere braune Substanz und zugleich Geruch nach Kreosot.

Dieses Oel ist also ein Gemenge von einem eigenthümlichen Oel (*Pyroxanthogen*), welches durch Kali in Pyroxanthin übergeht, von Kreosot und mehreren andern, in Kali theils löslichen, theils unlöslichen Oelen, letztere wahrscheinlich mit den Oelen von der Destillation des Zuckers: Furfurol u. s. w. identisch.

3. Flüchtige Flüssigkeiten des Holzessigs.

Wenn das erste gelbliche und ätherartig riechende Destillat von Holzessig nochmals im Wasserbade destillirt wird, so enthält das Destillat davon alle diejenigen flüchtigen Körper, deren Siedepunkt unter 100° liegt, ausserdem geringe Mengen der Oele, die man aus dem Holztheer gewinnen kann und Eupion zu nennen pflegt. Jenes Destillat enthält nun wesentlich essigsäures Methyl-oxyd und die Acetone (Aceton, Xylit, Mesit etc.) und wird

Holzgeist genannt. Die gelbliche Farbe rührt von der geringen Menge flüchtiger Oele her, die schwerer als Wasser sind, und von einer flüchtigen Flüssigkeit, die sich wie die aus dem Zucker verhält (s. dies. Journ. Bd. LX, p. 66). In den Fabriken wird der rohe Holzgeist auf zweierlei Weise dargestellt, entweder bei der Darstellung des braunen Bleizuckers oder indem das bei der Destillation des rohen Holzessigs zuerst Uebergehende besonders aufgefangen wird. Der rohe Holzgeist trübt sich mit Kali, indem die Furfurole und das Pyroxanthogen zersetzt werden. Im Grossen sucht man diese Zersetzung zugleich mit der des essigsäuren Methyloxyds durch Kalk zu bewerkstelligen. Indessen gelingt dieses nur vollständig, wenn man das bessere Verfahren, mehrmalige Destillation über Kalk und dann über Kalkbrei und kohlen-saures Natron, einschlägt. Wird dann der so behandelte Holzgeist mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure (um Ammoniak und eine organische Basis zu binden) destillirt und das Destillat über Aetzkalk rectificirt, so enthält das Produkt nur noch Aceton, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsprodukte. Von den Acetonen ist der Holzgeist nie völlig frei zu erhalten, weil auch sie zu geringem Antheil sich mit Chlorcalcium verbinden und die Chlorcalciumverbindung sich als dicke Kruste an die Wände des Destillationsgefässes anlegt, wodurch das Innere keine höhere Temperatur als 80° C. bekommt. Wird daher der aus seiner Chlorcalciumverbindung abgeschiedene Holzgeist über gepulvertem Aetzkalk destillirt, so geht zwischen 60—70° C. das Meiste über, dann steigt aber der Siedepunkt schnell bis 100°. Man muss daher das zuerst und zuletzt Uebergegangene besonders auffangen und das mittlere Destillat bis zu constant werdendem Siedepunkt umdestilliren. Durch jahrelanges Stehenlassen mit Aetzkalk werden die Acetone im Holzgeist auch nicht zerstört und daher ist Wöhler's Verfahren das einzig richtige zur Darstellung reinen Holzgeistes.

Der Verf. hat den nach seiner Methode dargestellten Holzgeist, der bei 0,712 Mm. Barometerstand bei 64° C. kochte und bei 15,5° C. 0,796 spec. Gew. hatte, analysirt und fand:

Berechnet.

C ₂	37,63	37,50
H ₄	12,55	12,50
O ₂	49,82	50,00

4. *Holzessigtheer.*

So nennt der Verf. den rothbraunen Rückstand von der Destillation des Holzessigs. Wird er mehrmals mit heissem Wasser behandelt, um Essigsäure, Assamar, Kreosot und flüchtige Oele zu entfernen, so erstarrt die Masse bei gewöhnlicher Temperatur und besteht wie die Substanz vom Zuckertheer (s. dies. Journ. Bd. LX, p. 67) aus einem rothbraunen, in Aether mit gelber Farbe und einem in Alkohol löslichen braunen Körper.

Der rothbraune Stoff riecht stark nach Pech, erweicht in der Wärme, wird aber, mehre Tage einer Temperatur von 100° ausgesetzt, fest und riecht nicht mehr. Obwohl anscheinend ein Gemenge, hat doch der Verf. eine Analyse davon gemacht und fand in 100 Th. 70,36 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 22,24 Sauerstoff.

Der braune Stoff, in Alkohol gelöst, reagirt sauer und wird durch essigsaures Bleioxyd braun gefällt. Aus der alkoholischen Lösung durch Verdampfen erhalten riecht er schwach nach Pech, verliert jedoch diesen Geruch, wenn er in Kali gelöst, daraus mit Salzsäure gefällt und einige Zeit mit Wasser gekocht wird. Er hat nun dieselbe Farbe wie der aus dem Zuckertheer erhaltene rothbraune und gleicht diesem auch in der Zusammensetzung; er enthielt in 100 Th. 64 p. C. Kohlenstoff, 5 p. C. Wasserstoff und 31 p. C. Sauerstoff. Er ist wahrscheinlich aus dem Assamar durch Austreten von Wasser und Ameisensäure entstanden. Aus dem Holzessigtheer lässt sich Assamar nicht so reichlich und rein als aus Zuckeressigtheer erhalten und hat auch einen unangenehm bitteren Geschmack.

5. *Holztheer.*

Die zähe dunkelbraune Flüssigkeit, die aus dem rohen Holzessig in der Ruhe sich absondert, ist ein Gemenge sehr verschiedenartiger Körper. Bei ihrer Destillation gehen mit saurem Wasser zuerst flüchtige gelbe Substanzen (Eupion) über, meist Zersetzungsprodukte der Essigsäure, dann ein dickes gelbes Oel, welches als charakteristischen Bestandtheil Kreosot enthält. Ist die Hälfte abdestillirt, so wird der Rückstand beim Erkalten fest und ist nun das, was man schwarzes Pech nennt.

Das erste gelbe Destillat beginnt bei 60° C. zu siedern, der Kochpunkt steigt aber schnell auf 100° und zuletzt über 200°. Das Produkt ist ebenfalls gelb von einer geringen Menge flüchtiger, durch Kali zersetzbarer Oele, die farblosen Bestandtheile sind Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung nC_3H_2 und sauerstoffhaltige Verbindungen.

Das dicke gelbe Oel löst sich in Kalilauge und giebt dabei eine leichtere Flüssigkeit, die auf der Lösung schwimmt. Beim Kochen der Kalilauge erfolgt Ausscheidung unlöslicher Stoffe (Pyroxanthin) und Verflüchtigung einer organischen Basis und eines Oels, was grösstentheils aus Kapnomor besteht. Wird die kalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich Kreosot ab und geht beim Destilliren schwach gelb gefärbt über.

Eine grössere Menge *Kreosot* erhält man aus dem schweren gelben Theeröl der Holzessigfabriken, wenn das Destillat wiederholt in Kali gelöst, gekocht und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden und mit Wasser abdestillirt wird. Wird dieses beim Aufbewahren sich noch färbende Kreosot mit concentrirter Kalilauge gelöst, so erleidet die Lösung bei Zusatz von Wasser Trübung und aus der abgesonderten gefärbten Kreosotlösung destillirt mit Wasser farbloses Oel, das Kapnomor, über.

Wird die gefärbte Kreosotlösung nicht ganz völlig mit Schwefelsäure neutralisirt und destillirt, so geht mit dem Wasser farbloses Kreosot über und im Rückstand bleibt eine pechartige Substanz und eine schwach alkalische Flüssigkeit, die bei weiterer Abstumpfung noch etwas übelriechendes Kreosot abscheidet, dessen Geruch von einer flüchtigen fetten Säure bedingt wird.

Destillirt man grössere Mengen Kreosots für sich, so fängt es bei 100° an zu kochen und es geht mit Wasser Kreosot über, bis bei 195—200° wasserfreies Kreosot übergeht, dann steigt das Thermometer, bei 208° geht noch farbloses Kreosot über, bei 220° eine kleine Menge braunschwarzer Substanz, die fest wird und noch Kreosot enthält. Das bei 208° überdestillirte Kreosot färbt sich beim Umdestilliren und lässt einen kleinen dickflüssigen Rückstand. Wenn nur kleinere Mengen Kreosots destillirt werden, so geht dasselbe fast ohne allen Rückstand über.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat in 100 Th.:

	1.	2.	3.	Atome.	Berechn.	
C	72,48	72,53	72,35	24	72,72	$C_{24}H_{13}O_4 + H$
H	7,04	7,10	7,16	14	7,07	
O	20,48	20,37	20,49	5	20,21	

1. hatte den Siedepunkt zwischen 202—205° C., 2. Siedepunkt 204—206° C., 3. Siedepunkt 206—209° C. Das Aequivalent wurde aus der basischen Bleiverbindung bestimmt, die sich bei Zusatz von verdünntem essigsauren Bleioxyd zu ammoniakalischer Kreosotlösung als weisser Niederschlag ausscheidet und bei 100° getrocknet aus $PbC_{24}H_{13}O_4 + 2Pb$ besteht. Die Analysen ergaben 63,89 und 63,7 p. C. Bleioxyd und folgende Zusammensetzung, welche mit der danebenstehenden berechneten gut übereinstimmt:

			Berechnet.
C	27,27	27,41	27,50
H	2,53	2,51	2,47
O	6,31	6,38	6,31
Pb	63,89	63,70	63,89

Reines Kreosot ist farblos und an der Luft unveränderlich, hat bei 15,5° C. ein spec. Gew. = 1,076 (Reichenbach 1,037 bei 20° C.) und verhält sich sonst wie schon früher bekannt.

Das auf die vorher angegebene Weise aus dem rohen Kreosot erhaltene *Kapnomor* stimmt zwar in vielen Eigenschaften mit dem von Reichenbach beschriebenen überein, weicht aber in manchen davon ab, vielleicht weil Reichenbach durch Reinigung mit Schwefelsäure ein Zersetzungsprodukt veranlasste.

Das mit Wasser überdestillirte *Kapnomor* (s. oben) wird einige Male mit concentrirter Kalilauge (zur Entfernung des Kreosots) behandelt, mit Wasser destillirt, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt (zur Entfernung einer flüchtigen Basis) und endlich über Chlorcalcium entwässert und für sich destillirt.

Das farblose Oel beginnt bei 180° zu kochen und zwischen 200—208° destillirt *Kapnomor* vollständig über; im Rückstand bleibt ein dunkles dickflüssiges Oel. Das übergegangene, in drei Portionen aufgefangene *Kapnomor*, wovon 1. bei 200—202° C.,

2. bei 202—204° C. und 3. bei 204—208° C. überdestillirt waren, gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

	Berechn. Atome.				
C	81,16	81,18	81,31	81,64	20
H	7,89	7,81	7,77	7,48	11
O	10,95	11,01	10,92	10,88	2

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Kreosots, so ist Kapnomor = Kreosot weniger Essigsäure $C_{24}H_{14}O_3 - C_4H_3O_3 = C_{20}H_{11}O_2$, und in der That erhält man bei Destillation der trocknen Kaliverbindung des Kreosots ein dem Kapnomor ganz ähnliches Oel.

Wahrscheinlich ist Kapnomor mit Kreosot im Theeröl chemisch verbunden, weil es sich mit letzterem in Kali löst, was es im freien Zustande nicht thut.

Das Kapnomor ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und 0,995 spec. Gewicht bei 15,5° C., wird bei längerem Aufbewahren gelblich, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, die beim Vermischen mit Wasser wieder verschwindet, und bekommt dann einen nach Reichenbach dem Kapnomor eigenthümlichen Geruch. In geringer Menge ist auch in den bei der Destillation des Holztheers erhaltenen Oelen von 170—180° C Siedepunkt Kapnomor enthalten.

Das Pikamar, Cedriret und Pittakall Reichenbach's konnte der Verf. in dem Theer des Buchenholzes nicht entdecken.

6. Das Pech.

Der Geruch dieses bekannten Körpers rührt von einem sehr schwer flüchtigen Oele her. Es löst sich das Pech bis auf geringen Rückstand in Weingeist und Kali und enthält ausser den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen mehre Harze, ein wenig Kreosot und eine oder mehre organische Basen, Zersetzungsprodukte des Assamars.

Wird die alkalische Lösung des Pechis gekocht, so geht mit Wasser etwas gefärbtes Oel von betäubendem Geruch über, was sich in verdünnten Säuren grösstentheils löst. Versetzt man die alkalische Pechlösung mit Salzsäure, so giebt sich der Geruch der oben erwähnten flüchtigen fetten Säure zu erkennen. Die

dabei ausgeschiedene schwarze Masse wird in der Wärme weich und enthält Kreosot und flüchtige Oele, wovon man sie durch wiederholte Behandlung auf dieselbe Art so befreien kann, dass sie nun schwarz, pulverförmig, nicht mehr erweichend und nach längerem Kochen mit Salzsäure fast unlöslich in Weingeist und verdünntem Kali ist. Im feuchten Zustande röthet sie Lakmuspapier, geht mit Kali eine schwer lösliche Verbindung ein und besteht in 100 Th. aus 65,04 Kohlenstoff, 4,89 Wasserstoff und 30,07 Sauerstoff.

Vergleicht man die Destillationsprodukte des Holzes mit denen des Zuckers, so haben sie gemein die Essigsäure, freie und gepaarte, Assamar und dessen Zersetzungsprodukte und Furfurole. Aceton aber, so wie Xylit, Holzgeist, viele flüchtige Oele, sind nur Destillationsprodukte des Holzes.

Was die Entstehung des Holzgeistes anlangt, so betrachtet ihn der Verf. als Zersetzungsprodukt der Essigsäure, da seine Menge kaum 1 p. C. vom Gewicht des Holzes beträgt und sein Vorkommen unter andern Zersetzungsprodukten der Cellulose und analoger Bestandtheile des Holzes nicht beobachtet wurde. Er kann aus Essigsäure entweder unter Ausscheidung von Kohlenoxyd ($C_4H_4O_4 - 2\dot{C} = C_2H_4O_2$) oder unter Aufnahme von Wasser und Ausscheidung von Kohlensäure ($3C_4H_4O_4 + 4H = 4C_2H_4O_2 + 4\ddot{C}$) sich bilden. Letzteres erscheint dem Verf. am wahrscheinlichsten. Kreosot und Pyroxanthogen betrachtet er als Zersetzungsprodukte der Harze im Holz, den Theer, das Kapnomor, Paraffin, Chrysen, Pyren und die Kohlenwasserstoffe Cahours's (die er übrigens nicht aufzufinden vermochte) als secundäre Produkte der ersterwähnten Stoffe, namentlich des Paarlings der Essigsäure. Die freie Essigsäure liefert den Holzgeist, die Acetone, die leichten flüssigen Oele des Holztheers und die Kohlenwasserstoffe nC_3H_2 , die Furfurole, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe nC_2H , das Kreosot aber Kapnomor und Paraffin u. s. w.

Je kürzer und voluminöser daher die Destillationscylinder sind, um so weniger erleiden die zuerst gebildeten Produkte durch die glühenden Wände eine Zersetzung und man erhält reichere Ausbeute an Theer, Essigsäure, Kreosot und Pech.

Im Gegentheil erhält man mehr Ausbeute an Kohlenwasserstoffen von reichem Kohlengehalt, die sich vorzüglich als Beleuchtungsmaterial eignen.

XI.

Ueber die flüchtigen Oele des Buchenholz-Theers.

Von

C. Völckel.

(Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXVI, 331.)

Zur Vervollständigung seiner vorstehend mitgetheilten Untersuchungen über die Destillationsprodukte des Holzes (s. dies. Journ. LX, p. 68) theilt der Verf. noch Einiges über die flüchtigen Oele des Buchenholztheers mit.

Aus den frühern Versuchen mit dem leichten Theeröl hatte er den Schluss gezogen, dass die zwischen 100° und 200° C. überdestillirende Flüssigkeit aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen nC_3H_2 und sauerstoffhaltigen Oelen, welche letztere als Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe zu betrachten seien, bestehe. Er überzeugte sich aber später, dass diese Ansicht nicht richtig sei und machte daher neue Versuche mit einer grössern Quantität Theeröl, die aus der Fabrik des Herrn Kattmann bezogen war.

Das rohe leichte Theeröl wurde umdestillirt und in drei Theilen aufgefangen, deren erster einen Siedepunkt zwischen 70—100°, der zweite zwischen 100—150° und der dritte 150 bis 200° C. hatte.

Der erste Theil bestand hauptsächlich aus essigsäurem Holzäther und den Acetonen und löste sich bis auf eine geringe Menge einer ölrartigen Flüssigkeit in concentrirter Schwefelsäure. Die ölrartige Flüssigkeit, für sich destillirt, roch nach Benzin, dessen Bildung der Verf. aus dem Furfurol ableitete ($C_{15}H_6O_6 = C_{12}H_6 + 3\ddot{C}$), betrug aber zu wenig, um es analysiren zu