ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheer-Kreosot;

von *E. von Gorup-Besanez.*

Erste Abhandlung.

Auf Reichenbach's Entdeckung des Buchenholztheer-Kreosots (1832)*), folgte sehr bald (1834) die der Carbolsäure aus dem Steinkohlentheer durch F. F. Runge**), und einige Jahre darauf (1841) jene des mit Carbolsäure identischen Phenylhydrats durch Laurent***). Eine mittelbare Folge dieser Entdeckungen war eine Confusion über das Verhältniß dieser beiden Körper zu einander, welche an Hartnäckigkeit in der Wissenschaft ihres Gleichen sucht, und wie wir sehen werden, auch heute noch nicht völlig gehoben ist. So unverständlich dieß dem der Sache ferner Stehenden erscheinen mag, so wenig wird sich der mit der Geschichte der in Frage stehenden Körper Vertraute darüber

*) Reichenbach : N. Jahrb. d. Chem. u. Phys. LXVI, 301 u. 345.

**) F. F. Runge : Poggendorff's Annalen XXXI, 69.

***) Laurent : Ann. de chim. et de phys. Oct. 1841, p. 195; Journ. f. pr. Chem. XXV, 401.

verwundern. Die Confusion stand schon an der Wiege der Neugeborenen.

Runge beschrieb seine Carbolsäure und ihre Darstellung in einer vorläufigen Mittheilung, ohne auf das kurz vorher von Reichenbach entdeckte Kreosot mehr Bezug zu nehmen, als dafs er die Aehnlichkeit beider Körper zugeb, während er zugleich einige ihrer differentiellen Charactere hervorhebend, seine Carbolsäure als einen eigenthümlichen Körper betrachtete. Was war natürlicher, wie dafs Reichenbach in Runge's Carbolsäure sein Kreosot wiedererkannte und bemüht war, die Identität beider zu beweisen *), wobei er darauf hinwies, dafs er selbst schon an mehreren Stellen seiner erstcitirten Abhandlung angegeben habe, dafs Kreosot im Thiertheer, *Steinkohlentheer*, selbst Bernsteintheer beiläufig so reichlich vorhanden sei, als im Holztheer. In einer dadurch veranlafsten Erwiedering gab aber Runge **) auf Grund eines vergleichenden Studiums seiner Carbolsäure und des aus Buchenholztheer dargestellten Reichenbach'schen Kreosots sich durchaus nicht gefangen, sondern behauptete nach wie vor die Eigenthümlichkeit seiner Carbolsäure und beschrieb die differentiellen Charactere beider Körper so genau und so richtig, als es bei dem damaligen Stande der Sache nur möglich war. — In seiner schönen Abhandlung über das Phenylhydrat und seine Derivate hob Laurent die grofse Aehnlichkeit seines Phenylhydrats, einerseits mit Runge's Carbolsäure, und andererseits mit Reichenbach's Kreosot hervor und gab mit grofser Präcision an, in welchen Reactionen und Beziehungen sein Phenylhydrat mit den beiden letztgenannten Körpern übereinstimmt und in welchen es

*) Reichenbach : Poggendorff's Annalen XXXI, 497.

**) Runge : ebenda XXXII, 308, 328.

davon abweicht. Auf Grund seiner Versuche spricht er sich wörtlich folgendermaßen aus: „der . . . Körper, den ich Phenylhydrat nenne, besitzt Eigenschaften, welche die „größte Aehnlichkeit mit denen des Kreosots und der Carbolsäure von Runge haben. *Es ist selbst wahrscheinlich, „dafs die Carbolsäure nichts anderes ist, als unreines Phenylhydrat.*“ Von der Meinung, als halte Laurent Kreosot und Phenylhydrat für identisch, ist in seiner Abhandlung überall nicht die Rede und konnte der Natur der Sache nach nicht wohl die Rede sein, da er selbst die Unfähigkeit des Kreosots zu krystallisiren, die Verschiedenheit der Zusammensetzung, des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes und des von dem der Carbolsäure so sehr abweichende Verhalten des Kreosots gegen Brom, Chlor, Salpetersäure und gegen Eisenchlorid constatirt. Diefs hinderte aber durchaus nicht, dafs L. Gmelin in seinem berühmten Handbuche sich auf Laurent's Untersuchungen bezog, um *daraus* seine vorgefafste Meinung zu beweisen, dafs Kreosot, Carbolsäure und Phenylhydrat drei an sich identische Stoffe seien, die sich nur durch ihre verschiedene Reinheit von einander unterscheiden.

Diese vorgefafste Meinung wurde aber bald allgemein unter den Chemikern und mußte es werden, da nicht nur Reichenbach selbst, der Entdecker des Kreosots, dasselbe für identisch mit Runge's Carbolsäure erklärte und es aus Steinkohlentheer erhalten zu haben versicherte, sondern nicht lange nach Veröffentlichung der Laurent'schen Untersuchungen die Carbolsäure unter dem Namen Kreosot in großer Menge in den Handel gebracht wurde. Die wenigen Chemiker, die ächtes Kreosot unter die Hände bekamen, konnten sich freilich leicht von der Eigenthümlichkeit dieses Körpers überzeugen, allein diefs konnte bei der damaligen Sachlage eine Umstimmung der allgemeinen Ansicht

nicht bewirken; denn wenn um die Mitte der vierziger Jahre ein Chemiker von einer deutschen Firma Kreosot bezog, so hatte er in Wirklichkeit nichts weiter wie Carbolsäure unter den Händen *).

Um diese Zeit veranlafte mich der sel. Hofrath Buchner, welcher von Frankfurt a. M. eine Sendung „krystallisirtes Kreosot“ erhalten hatte, dasselbe, natürlich Carbolsäure, mit einer Probe ächten, aus Blansko stammenden Kreosots zu vergleichen, welches, wenn mich mein Gedächtnifs nicht trügt, Hofrath Buchner von Reichenbach selbst erhalten hatte. Die Versuche, welche ich anstellte, setzten für mich die fundamentale Verschiedenheit beider Körper aufser Zweifel, allein zu einer eingehenderen Untersuchung reichte das Material nicht aus und so behielt ich mir eine genauere Verfolgung der Sache auf eine günstigere Gelegenheit vor. Eine solche bot sich mir aber wenige Jahre darauf, nachdem ich meinen Wohnort gewechselt hatte, dar, als einer meiner Kollegen sich erbot, mir ächtes Reichenbach'sches Kreosot aus *Blansko*, wo Reichenbach selbes als Director der dortigen gräfl. Salm'schen Werke entdeckt hatte und wo es auch später genau nach seiner Methode bereitet wurde, durch Batka's Vermittelung zu besorgen. Im Jahre 1841 machte ich in diesen Annalen *) eine vorläufige Mittheilung über einige mit diesem Material angestellte Versuche. Ich gab an, dafs das ächte Kreosot bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Pikrinsäure und bei der Behandlung mit Chlor keine Chlorophenissäure liefere, welche beiden Producte man aus Carbolsäure mit grosser Leichtigkeit erhält, und berichtete, dafs man aus Buchenholztheer-Kreosot bei der Behandlung mit chlorsaurem

*) Vgl. Mohr : Comment z. preufs. Pharmacop., 3. Aufl. 1863, 415.

**) Diese Annalen LXXVIII, 231.

Kali und Salzsäure kein Chloranil, sondern ein diesem Körper allerdings ähnliches, aber *Wasserstoff enthaltendes* gechlortes Product gewinne.

Diese Mittheilung fand, wie es vorauszusehen war, keine Beachtung; L. Gmelin erwähnte derselben in seinem Handbuche *), aber nur, um sie mit der Bemerkung zu begleiten: um die Eigenthümlichkeiten des Kreosots zu beweisen, hätte ich selbst bereitetes und nicht aus einer Materialhandlung bezogenes Kreosot untersuchen sollen. Zwei Jahre darauf (1853) veröffentlichte ich in diesen Annalen **) eine gröfsere Abhandlung über das Kreosot und einige seiner Zersetzungsproducte. Sie enthielt die Resultate einer eingehenden Untersuchung des Blansko'schen Buchenholztheer-Kreosots, welche die von Ettling ***) für das Reichenbach'sche Kreosot gefundene Elementarzusammensetzung, sowie die über seine Eigenschaften von Runge, Reichenbach, Laurent u. A. gemachten Angaben bestätigte und zur Entdeckung einer Reihe schöner, vom Chloranil verschiedener chlorhaltiger Derivate: der *gechlorten Xylone*, führte, deren grofse Aehnlichkeit mit den von Städeler †) dargestellten *gechlorten Chinonen* nachgewiesen wurde. Dagegen gelang es mir nicht, die Constitution des Kreosots näher zu ermitteln, und gab ich, die, wie wir bald sehen werden, in der That bestehende Homologie der gechlorten Xylone mit den gechlorten Chinonen nicht erkennend, den ersteren Formeln, die vor einem genaueren Studium dieser Körper nicht Stand hielten. Zur Zeit jener Untersuchung gebot ich über ein geringes

*) Handbuch der Chemie, 4. Auflage, V, 625.

**) Diese Annalen LXXXVI, 223.

***) Diese Annalen VI, 202; das von Ettling analysirte Kreosot war von Reichenbach selbst an J. v. Liebig gesandt.

†) Diese Annalen LXIX, 300.

Mafs von Erfahrung, meine Hilfsmittel waren kümmerlich und die äufseren Umstände so ungünstig wie möglich. Unzweifelhaft aber lieferten meine Versuche einen vollgültigen Beweis für die Grundverschiedenheit des Buchenholztheer-Kreosots und der Carbolsäure, und bin ich mir bewufst, der erste gewesen zu sein, der diesen Beweis lieferte und der herrschenden Meinung entgegentrat. Wenn ich diefs an dieser Stelle ausdrücklich hervorhebe, so geschieht es, um mir ein wohlerworbenes Recht gegenüber von Nichtberücksichtigung meines Antheils an der Kreosotfrage *) zu wahren. — Gleichzeitig im selben Bande dieser Annalen veröffentlichte C. Völckel **) eine Abhandlung über die Producte der Destillation des Holzes. Dieselbe, sich auf alle Destillationsproducte des Holzes erstreckend, enthält auch Versuche über das Kreosot, welches Völckel aus einer Holzessigfabrik seines Wohnortes (Solothurn) erhalten hatte, wo dasselbe aus dem gelben schweren Theeröle nach dem Verfahren von Reichenbach gewonnen wurde. Völckel reinigte das Rohproduct durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge in der Wärme, Abscheidung aus der Kalilösung durch Schwefelsäure und wiederholte Rectification. So dargestellt war es vollkommen farblos, an der Luft unveränderlich und verhielt sich im Allgemeinen wie das Reichenbach'sche. Allein obgleich bei derselben Temperatur wie dieses siedend (202° bis 208°) zeigte es ein bedeutenderes specifisches Gewicht ($1,076$ bei $15,5^{\circ}$ C. gegen $1,03$ bis $1,04$), löste sich in gewöhnlicher Essigsäure klar auf ***), während das von mir untersuchte aus Blansko stammende nur zum Theil löslich in verdünnter Essigsäure war, und gab endlich bei der Elementaranalyse Zahlen, die sich von den

*) Limpricht: Lehrb. d. org. Chemie 1862, 1079.

**) Diese Annalen LXXXVI, 66, 93.

***) Völckel, diese Annalen LXXXVII, 306.

von Ettling und mir erhaltenen nicht unwesentlich entfernten. Völckel fand nämlich nahezu 3 pC. Kohlenstoff und 1 pC. Wasserstoff weniger, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, die das Mittel aus 8 von mir und 3 von Völckel ausgeführten Analysen enthält :

	Mittel aus 8 Ana- lysen	Mittel aus 3 Ana- lysen
Kohlenstoff	75,21	72,45
Wasserstoff	7,90	7,10
Sauerstoff	16,89	20,45.

Ueber die Zersetzungsproducte seines Kreosots machte Völckel keine Mittheilungen, auch sprach er sich über das Verhältniß desselben zur Carbolsäure nicht aus, doch ergiebt sich aus seiner ganzen Abhandlung, daß er eine Identität beider Körper gar nicht in den Kreis ernstlicher Betrachtung ziehen mochte. Daß übrigens das Völckelsche Kreosot von dem von mir untersuchten aus Blansko stammenden verschieden war, schien unzweifelhaft, und diese jedem Chemiker leicht ersichtliche Thatsache war natürlich durchaus nicht darnach angethan, eine Klärung der Ansichten der Chemiker über die Kreosotfrage hervorzubringen. Vergleicht man jedoch die bis dahin mit dem Kreosot angestellten Analysen, wie sie Gerhardt in seinem *Traité* *) zusammengestellt hat, so findet man, daß die von Völckel erhaltenen Zahlen kein *Novum* sind, denn Deville, welcher angeblich von Reichenbach selbst bereitetes und ein von Pelletier fabricirtes analysirte, kam zu ganz ähnlichen Zahlen; er erhielt nämlich Kohlenstoff 72,3 bis 72,9 und Wasserstoff 7,6 bis 8,1. Wir wollen jetzt schon constatiren, daß alle vorhandenen Analysen des ächten Kreosots in zwei Kategorieen zerfallen : in solche, die denen

*) Ch. Gerhardt : *Traité de chimie org.* T. III, p. 20.

Ettling's ähnliche, und in solche, die mit jenen Deville's und Völckel's mehr oder weniger übereinstimmende Zahlen gaben.

In den Resultaten Völckel's mußte an und für sich schon für mich eine Aufforderung liegen, den Gegenstand wieder aufzunehmen; eine auf meine Untersuchung Bezug nehmende spätere Mittheilung Völckel's *) machte aber die Wiederaufnahme unabweisbar. In dieser Mittheilung nämlich sprach Völckel die Ansicht aus, meine von den seinigen abweichenden Resultate bezüglich des specifischen Gewichts, der Löslichkeit in Essigsäure und der Elementarzusammensetzung hätten ihren Grund darin, daß das von mir untersuchte Kreosot noch mit Zersetzungsproducten desselben gemengt gewesen sei, welche nur durch andauernde Behandlung mit Kali nach seinem früher beschriebenen Verfahren davon getrennt werden könnten. Diese Ansicht forderte eine Prüfung, die ich, sobald ich wieder im Besitze von Material war, anzustellen nicht säumte. Das Resultat meiner neuen Versuche **) war aber derselben nicht günstig. Auch durch viele Tage lang fortgesetzte Behandlung meines Kreosots mit Kalilauge, wobei Erscheinungen stattfanden, die von denen von Völckel beobachteten sehr abwichen, gelang es mir nicht, ein mit dem Völckel'schen gleich zusammengesetztes Product zu erhalten. Nachdem ein Civilpfund Kreosot durch diese Behandlung auf wenige Gramme zusammengeschwunden war, gab es noch 73,43 bis 73,72 pC. Kohlenstoff und 7,72 bis 7,71 pC. Wasserstoff, es hatte nach dreiundsiebzigstündigem Kochen mit Kalilauge der Kohlenstoffgehalt nur um $1\frac{1}{2}$ pC., der Wasserstoffgehalt gar nur um 0,2 pC. abgenommen. Der Geruch des so gereinigten Kreosots

*) Völckel, diese Annalen LXXXVII, 309.

**) Diese Annalen XCVI, 39 ff.

erinnerte an den des Guajacols, und im Verlauf meiner Betrachtung über die Wirkung der siedenden Kalilauge sprach ich schon damals die Vermuthung aus: „dass man auf diesem Wege vielleicht dazu kommen würde, aus dem Kreosot einen Körper zu erhalten, dessen grofse Uebereinstimmung mit dem Kreosot die Chemiker frappirte, das Guajacol“ *).

Im selben Jahre (1855) wurden durch eine Mittheilung Williamsons **) die Resultate von Versuchen bekannt, welche Fairlie zur Aufklärung der Frage angestellt hatte, ob das Steinkohlentheer-Kreosot wirklich immer im Wesentlichen Carbolsäure sei. Diese Versuche führten zur Entdeckung des bei 203° siedenden, dem Phenylhydrat homologen Cresylhydrats: C_7H_8O , ein Befund, welcher auch insofern von Interesse war, als er lehrt, dass bei der trockenen Destillation der Steinkohlen neben den zahlreichen homologen Kohlenwasserstoffen und stickstoffhaltigen Basen auch homologe sauerstoffhaltige Producte gebildet werden. In dem Umstande, dass das Cresylhydrat bei derselben Temperatur siedet wie das Buchenholztheer-Kreosot, konnte ein neuer Keim der Verwirrung gesehen werden. Eine unmittelbare Wirkung auf die eigentliche Kreosotfrage konnte die Fairlie'sche Untersuchung der Natur der Sache nach nicht haben.

Einen neuen Abschnitt in der Geschichte des Kreosots und einen Wendepunkt derselben bezeichnen die schönen Untersuchungen von Hlasiwetz „über Buchenholztheer-Kreosot und die Destillationsproducte des Guajakharzes (1858)“ ***). Sie lieferten den Schlüssel zur Enträthselung

*) a. a. O. 46 und 64.

**) Proceedings of the London R. Soc. VII, p. 143; Chem. Gaz. 1854, p. 376; Chem. Soc. Quart. Journ. VII, 232; diese Annalen XCII, 319.

***) Diese Annalen CVI, 339.

der Constitution des Kreosots, der, wie die nachfolgenden Seiten lehren werden, auch bei späteren Untersuchungen seine Dienste nicht versagte und zur Lichtung des Chaos in sehr verschiedenen Richtungen beitrug. Sie enthalten endlich allgemeine Betrachtungen, die durch die späteren Untersuchungen sich zum größten Theil als stichhaltig erwiesen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der *Phloretinsäure**) auf eine krystallisirte Verbindung des ächten Buchenholztheer-Kreosots mit Kalium aufmerksam geworden, über welche schon Reichenbach Angaben gemacht hatte, deren Darstellung mir aber nicht gelungen war, unterwarf Hlasiwetz das aus Blansko bezogene und mit dem von mir untersuchten identische Buchenholztheer-Kreosot, welches bei der Elementaranalyse den von Ettling und mir erhaltenen sehr ähnliche Zahlen gab, nach obiger Richtung einer gründlichen Untersuchung, aus welcher sich zunächst ergab, dafs das Kreosot bei passender Behandlung (nach einem sinnreichen, von Hlasiwetz aufgefundenen Verfahren) zwei Kaliumverbindungen, schön krystallisirt und ohne grofse Schwierigkeit rein zu erhalten, liefert, von welchen die eine gewissermafsen einem *sauern*, und die andere einem *neutralen* Salze des Körpers $C_8H_{10}O_2$ entspricht und für welche er aus den Analysen die Formeln $\left. \begin{matrix} C_8H_9KO_2 \\ C_8H_{10}O_2 \end{matrix} \right\} + 2 \text{ aq. und } C_8H_9KO_2 + 4 \text{ aq.}$ berechnete. Durch Zersetzung dieser Verbindungen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er ein milde aromatisch riechendes, bei 219° C. siedendes, farbloses, brennend schmeckendes Oel (Kreosol), welches sich im Uebrigen dem Kreosot selbst sehr ähnlich verhielt, ein specifisches Gewicht = 1,0894 zeigte und bei zahlreichen Analysen sehr

*) Diese Annalen CII, 172.

gut mit der Formel $C_8H_{10}O_2$ stimmende Zahlen gab. Diese Formel wurde fernerhin durch die Bestimmung der Dampfdichte, sowie durch die Darstellung der Baryt-, Ammoniak-, Blei- und der Aethylverbindung, sowie eines Chlor- und Bromsubstitutionsproductes verificirt. Damit war der Beweis geliefert, daß in dem Blansko'schen Kreosot eine deutlich characterisirte chemische Verbindung von der Formel $C_8H_{10}O_2$ enthalten sei. Hlasiwetz zeigte ferner, daß das rohe *Guajacol* von Sobrero und Völckel *) ein Gemenge von *Kreosol* $C_8H_{10}O_2$ und dem nächst niedrigeren Homologen: dem *Guajacol* Deville's und Pelletier's ($C_7H_8O_2$ **) sei, welche beide Gemengtheile sich durch fractionirte Destillation trennen lassen, und deren Calciumverbindungen ebenfalls dargestellt und analysirt wurden. Es war somit constatirt, daß unter den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes der Hauptbestandtheil des Buchenholztheer-Kreosots sich wieder findet, neben ihm aber ein bisher im Kreosot noch nicht nachgewiesener Körper, der nächst niedrigere Homologe. Diefes machte es wahrscheinlich, daß auch bei der trockenen Destillation des Holzes und ähnlich constituirter organischer Materien homologe sauerstoffhaltige Producte gebildet werden. Hlasiwetz wies namentlich darauf hin, daß das bei trockenen Destillationen und auch bei jener des Holzes nicht selten auftretende *Furfurol* in die homologe Reihe gehören könnte, ohne sich übrigens näher über diesen Gegenstand zu verbreiten. — Das folgende Jahr (1859) brachte eine Untersuchung von Duclos über den *Cresylalkohol* ***); zur Gewinnung größerer Mengen desselben verwendete er

*) Sobrero : diese Annalen XLVIII, 19; Völckel ebenda LXXXIX, 345.

**) Pelletier und Deville : Journ. f. prakt. Chemie XXXIII, 316; diese Annalen LII, 402.

***) Diese Annalen CIX, 135.

käufliches Steinkohlentheer-Kreosot; er will aber denselben auch im Holztheer der Giefsener Holzgasfabrik nachgewiesen haben, welche lediglich Holz, und zwar vorzugsweise Fichtenholz zur Gasbereitung verarbeitet; ja, was noch bemerkenswerther ist, er erhielt daraus einen bei 187° siedenden Körper, welcher nichts weiter war wie Phenylhydrat, und einen bei 203° siedenden: Fairlie's Cresylhydrat

Eine Deutung dieses Befundes vermögen wir nicht zu geben; er steht aber so sehr in Widerspruch mit allen bisherigen Erfahrungen, daß der Wunsch einer Controluntersuchung gerechtfertigt erscheinen dürfte; man müßte denn annehmen, das Blansko'sche, das damit identische aus *Stokholm-tar* gewonnene englische und das unten zu beschreibende rheinische Buchenholztheer-Kreosotstammten nicht von Holztheer, oder Fichtenholztheer gebe mit dem Steinkohlentheer identische, Buchenholztheer aber davon wesentlich verschiedene Producte. Beide Voraussetzungen erman- geln aller inneren Wahrscheinlichkeit.

Nachdem schon Gerhardt in seinem *Traité* *) bei Besprechung der von mir aus dem Kreosot durch Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure erhaltenen chlorhaltigen Derivate die von mir für diese Producte adoptirten Formeln: $C_{13}H_6Cl_6O_3$ (*Hexachlorxylon*) und $C_{13}H_7Cl_5O_3$ (*Pentachlorxylon*) in die Formeln $C_8H_4Cl_4O_2$ und $C_8H_5Cl_3O_2$ umgeändert hatte, indem er darauf hinwies, daß dadurch diese Körper zu Homologen der gechlorten Chinone würden, mit denen sie in ihren Characteren und Untersuchungen so große Uebereinstimmung zeigten, und nachdem Hlasiwetz als Hauptbestandtheil des Blansko'schen Kreosots die Verbindung $C_8H_{10}O_2$ nachgewiesen hatte, wodurch die von Gerhardt für die gechlorten Xylone angenommenen Formeln noch grö-

*) *Traité de chimie org.* T. III, p. 23.

fsere Wahrscheinlichkeit gewannen, da sie sich aus der Verbindung $C_8H_{10}O_2$ ohne Schwierigkeit ableiten lassen: war es an mir wieder auf dem Plan zu erscheinen und meine gechlorten Xylone einer wiederholten genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Leider aber blieben meine Bemühungen, mir wieder ächtes Blansko'sches Kreosot zu verschaffen, erfolglos; die Quelle war versiegt, wovon sich einer mündlichen Mittheilung zu Folge auch Hlasiwetz überzeugen mußte. Von verschiedenen deutschen Firmen als Buchenholztheer-Kreosot geliefertes erwies sich als Phenylhydrat, und so mußte ich leider auf mein Vorhaben vorläufig Verzicht leisten.

Das Jahr 1864 brachte zur Geschichte des Kreosots einen wichtigen Beitrag in einer vorläufigen Mittheilung von Hugo Müller über die Bestandtheile des Holztheerkreosots *), worin der genannte Chemiker die Angaben von Hlasiwetz bestätigte und als Hauptbestandtheil des von ihm untersuchten Kreosots das bei 219^0 C. siedende *Kreosol* $C_8H_{10}O_2$ nachwies. Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf diesen Körper bei Gegenwart von Wasser und durch Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure erhielt er neben *Jodmethyl* einen destillirbaren syrupartigen Körper von der Formel $C_7H_8O_2$, der mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit alle Eigenschaften des *Brenzcatechins* zeigte und dessen Bildung wahrscheinlich nach der Formelgleichung: $C_8H_{10}O_2 + HJ = CH_3J + C_7H_8O_2$ erfolgt. Einer schriftlichen Mittheilung des genannten Chemikers entnehme ich, dafs derselbe zu seinen Versuchen, über welche eine ausführliche Mittheilung bevorsteht, ausschliesslich *englisches* Kreosot benutzte, welches in einer Londoner Fabrik aus sogenannten *Stokholm-tar* fabricirt wird. H. Müller hält dieses Product für vollkommen identisch mit dem aus Blansko stammenden mährischen Buchenholztheer-Kreosot.

*) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 103; Chem. News X, 269.

Werfen wir nun einen Rückblick auf das bisher in der Kreosotfrage Geleistete, so haben wir auf einer Seite die Untersuchungen von Völckel, mir, Hlasiwetz und H. Müller, welche, obgleich sie sich auf drei aus verschiedenen Quellen stammende Producte (Solothurn, Blansko, London) beziehen, doch alle darin übereinstimmen, daß diese Producte mit dem Steinkohlentheer-Kreosot chemisch nichts gemein haben. Da die Versuche von Williamson und Fairlie sich aber nur auf dieses letztere bezogen und das Verhältniß desselben zum Holztheerkreosot gar nicht berühren, so bleiben auf der andern Seite nur die Angaben Reichenbach's über das Vorkommen seines Kreosots im Steinkohlentheer und die Versuche von Duclos übrig. Laurent kommt hier gar nicht in Frage, denn aus seiner citirten Abhandlung geht klar hervor, daß er die Verschiedenheit seines Phenylhydrats vom Reichenbach'schen Kreosot richtig erkannte und eben so richtig das Verhalten des Phenylhydrats zu Runge's Carbolsäure auffasste.

Was aber die Angaben Reichenbach's anbelangt, so wird ihr Werth durch den Umstand sehr geschmälert, daß Reichenbach aus dem Steinkohlentheer einen Körper von allen Eigenschaften seines Kreosots erhalten zu haben angab, was weder Runge noch später irgend einem andern Chemiker gelang; auch hat Reichenbach keinen weiteren Versuch gemacht, seine Angaben sicher zu begründen. Es sind demnach nur die Versuche von Duclos, welche einer allgemeinen Verständigung im Wege stehen. Sie fordern dringend zu einer Wiederholung derselben und zur experimentellen Erledigung der Frage auf, ob es wirklich Holzarten giebt, die bei der trockenen Destillation Phenylverbindungen geben, welche diese Holzarten sind und welche dabei keine Phenylverbindungen liefern. Weder

mir noch Hlasiwetz noch H. Müller ist es gelungen, solche in den von uns untersuchten Producten nachzuweisen.

Dem sei, wie ihm wolle, die Frage, ob es ein von Phenylsäure wesentlich verschiedenes Kreosot gebe, durfte man wohl für erledigt halten. Sie kam aber noch immer nicht zur Ruhe. Dafs man sie selbst in einem Laboratorium von der Bedeutung des Erdmann'schen nicht für entschieden hielt, sollte eine dort vor Kurzem (1865) zum Zwecke einer Dissertation ausgeführte Untersuchung von Dr. A. E. Hofmann *) lehren, indem er durch den weder neuen noch schwierigen Nachweis, dafs man aus verschiedenen als Buchenholztheer-Kreosot verkauften Handelsproducten (Gehe, Trommsdorff, Lampe, Klaus) Phenylhydrat, Pikrinsäure und Chloranil erhielt, über die Arbeiten von Hlasiwetz und H. Müller in Unkenntnifs, sich berechtigt glaubte, die Existenz eines selbstständigen Kreosots und der gechlorten Xylone in Abrede zu stellen und an meiner Untersuchung eine wohlfeile Kritik zu üben. Andere Fragen, welche sich an die Veröffentlichung dieser Arbeit knüpfen liefsen, will ich im Hinblick auf meine in derselben Zeitschrift, welche jene Arbeit brachte, bereits gegebene Erwiderung *) hier unerörtert lassen. Diese Episode hatte überhaupt eben so unerwartete als für mich und die Sache erfreuliche Folgen: zunächst die, dafs Geh. Hofr. Fresenius in Wiesbaden so freundlich war, mich davon in Kenntnifs zu setzen, dafs der „Verein für chemische Industrie in Mainz“ seit mehreren Jahren Buchenholztheer-Kreosot fabricire und in den Handel bringe. Sein gleichzeitiges collegiales Anerbieten, mich zu einer etwaigen Untersuchung mit hinreichendem Material zu versehen, nahm ich um so lieber an, als in der Voraus-

*) Journal f. pract. Chemie XCVI, 225.

**) Ebendasselbst XCVII, 225.

setzung, das fragliche Kreosot werde mit dem von Hlasiwetz und mir früher untersuchten identisch sein, ich hoffen durfte, die Frage der richtigen Formeln für die gechlorten Xylone zu erledigen.

Ich halte es für meine Pflicht, Herrn Geh. Hofrath Fresenius für sein Anerbieten, welchem er in der freigebigsten Weise nachgekommen ist, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Eine andere Folge der Hofmann'schen Publication war, daß mir Herr Hugo Müller über die Fortsetzung seiner Untersuchungen über das englische Kreosot Mittheilung machte und gestützt auf die Uebereinstimmung seiner Befunde mit den von Hlasiwetz und von mir erhaltenen seine Ueberzeugung von der Identität seines Productes mit dem von mir untersuchten aussprach. Hiermit schliesse ich diese historischen Vorbemerkungen, die mir zur Klarstellung des gegenwärtigen Standes der Kreosotfrage unumgänglich erschienen.

Das rheinische Buchenholztheer-Kreosot.

Dasselbe wird nach der gütigen Mittheilung vom Geh. Hofrath Fresenius aus Holztheer und zwar vorzugsweise aus Buchenholztheer fabricirt und von dem Verein für chemische Industrie in Mainz (entstanden aus der Vereinigung der Firmen Dietze u. Co. in Mainz, Lorch und Brücken, Pistor u. Co. in Laufach und Fredenhoff im Schwarzwalde) in den Handel gebracht.

Es stelle eine ölige, das Licht stark brechende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, deren Geruch von dem des Blansko'schen Kreosots, von dem mir noch eine kleine Probe zur Disposition stand, kaum zu unterscheiden, aber von jenem des Phenylhydrats nicht minder verschieden ist. Bei längerem Stehen am Lichte färbt es sich allmählig röth-

lich, während das Blansko'sche mit der Zeit eine ins Bräunliche ziehende Farbe annimmt.

Eisenchlorid erzeugte nur eine schmutzig-braune Färbung. Essigsäure von 1,045 spec. Gewicht löste es nur zum Theile; in verdünnter Kalilauge löste es sich klar auf. Das spec. Gewicht wurde bei 17,5° C. = 1,0831 gefunden.

Bei der Destillation aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer verhielt es sich wie folgt :

Bei 90° C. zeigte sich ein Beschlag des Retortenhalses; das Thermometer stieg rasch auf 106° C., wo sich die ersten Dampfblasen bildeten, und bei fortwährendem Steigen des Thermometers auf 130° C. destillirte langsam eine sehr geringe Menge einer milchig getrübbten Flüssigkeit. Bei 160° C. wurde das Blasenwerfen stärker, aber auch nun betrug das Destillat nur wenige Tropfen; dann stieg unter geringer gelblicher Färbung des Retorteninhalts das Thermometer sehr rasch auf 199° C. und auch ging stetig eine Flüssigkeit in klaren öligen Streifen über. Das Quecksilber hielt sich nun einige Zeit zwischen 199 und 203° C., stieg dann langsam auf 208° und dann auf 216° C., bei welcher Temperatur die Destillation beendigt war. In der Retorte befand sich ein geringer dicklicher dunkelgefärbter Rückstand, der beim Erkalten fest wurde.

Von 350 Grm. Kreosot waren :

bis 199° übergegangen	15,5 Grm.
von 199 bis 208°	222 "
von 208 bis 216°	87 "
Rückstand	25,5 "
	<hr/>
	350 Grm.

Es gingen demnach nahezu $\frac{2}{3}$ des Rohproductes zwischen 199 und 208° C. über. Diese Partie, dreimal für sich rectificirt, zeigte ebenfalls keinen ganz constanten Siedepunkt; das Sieden begann bei 199° C. und zu Ende der Destillation

war die Temperatur auf 208° gestiegen. Der nun noch vorhandene Rest destillirte dann mit gelblicher Farbe unter Steigen des Thermometers auf 216 bis 217°. Die von 208 bis 216° übergegangene Partie der ersten Destillation für sich rectificirt, destillirte nun ebenfalls zum größten Theile zwischen 203 und 208°; bei 215 bis 216° war Alles übergegangen. Dieses Verhalten zeigte klar, einerseits, daß das Product noch etwas Wasser enthielt, und andererseits, daß es bei der Destillation aus lufthaltigen Gefäßen eine partielle Zersetzung erleidet. Bei jeder Destillation bleibt ein dunkel gefärbter Rückstand und sind die letztübergehenden Tropfen gelblich gefärbt. Aber auch die zweitübergehenden Rectificate, anfänglich farblos, färben sich am Lichte allmähig. Wenn man aber dieselben mit übermangansaurem Kali behandelt, so halten sie sich, wie ich gefunden habe, Monate lang völlig farblos.

Das viermal rectificirte, von 199 bis 208° übergehende Kreosot wurde der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

I.	0,2691	Grm.	gaben	0,7086	Kohlensäure	und	0,1766	Wasser.
II.	0,2372	"	"	0,6276	"	"	0,152	"
III.	0,3764	"	"	1,001	"	"	0,2436	"
IV.	0,2859	"	"	0,7582	"	"	0,1829	"
V.	0,2698	"	"	0,7112	"	"	0,1728	"

Hieraus berechnen sich folgende procentische Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Kohlenstoff	71,82	72,17	72,52	72,32	71,89	72,14
Wasserstoff	7,29	7,12	7,18	7,10	7,11	7,16
Sauerstoff	20,89	20,71	20,30	20,58	21,00	20,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Diese Zahlen stimmen mit den von Völckel erhaltenen vollständig überein; im Mittel aus drei Analysen erhielt nämlich dieser Chemiker 72,45 Kohlenstoff und 7,10 Wasserstoff.

Aber auch in den Eigenschaften seines mit Kali gereinigten Productes zeigt sich eine so vollständige Uebereinstimmung, daß eine wirkliche Identität beider Producte nicht zu bezweifeln ist, wie sich aus der nachstehenden Beschreibung der Eigenschaften meines wiederholt rectificirten Productes ohne Weiteres ergibt.

Farbloses Oel von 1,077 spec. Gew. bei 14° C. (Völckel: 1,076 bei 15,5° C.), auch bei einer Temperatur von — 11,3° C. nicht erstarrend, sondern nur dickflüssiger werdend. Geschmack und physiologische Wirkungen die oft constatirten aller als Kreosot verkauften Producte. Mischt sich nicht mit Wasser, ertheilt selbem aber seinen Geruch und Geschmack und löst etwas Wasser auf. Vollkommen löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und in *Essigsäure* von 1,045 spec. Gewicht, löslich in auch verdünnter Kali- und Natronlauge, sowie in einem Ueberschuß von starkem Ammoniakliquor, nicht aber in kohlensauen Alkalien. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bald dunkel, zuerst grünlich, dann braun bis schwarz. Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig-braune Färbung; fügt man aber eine alkoholische Lösung zu einer alkoholischen Kreosotlösung, so färbt sich das Gemenge schön smaragdgrün. Dieses Verhalten zeigt auch das Blansko'sche Kreosot und das daraus dargestellte *Kreosol* (Hlasiwetz). Silbersalze reducirt es in der Wärme rasch unter Bildung eines Silberspiegels, und wird von Bleizucker nicht, wohl aber von Bleiessig weiß gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher Farbe, die allmähig in ein prachtvolles Purpurviolett übergeht. Salpetersäure zersetzt es unter starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung. Brom absorbirt es begierig und in großer Menge; dabei entwickelt sich fortwährend Bromwasserstoff. Phosphorchlorür mischt sich damit ohne alle Erwärmung.

Die nächste Aufgabe war es nun, das Verhältniß des rheinischen mit dem Völckel'schen jedenfalls identischen Kreosots zu dem aus Blansko stammenden und dem damit wahrscheinlich identischen englischen von H. Müller untersuchten festzustellen. Die Beobachtungen von H. Müller und Hlasiwetz boten für den einzuschlagenden Weg genügende Anhaltspunkte.

Kaliumverbindungen. — So wie aus dem Blansko'schen, erhält man auch aus dem rheinischen Kreosot nach den von Hlasiwetz für das erstere Product vorgeschlagenen Methoden krystallisirte Kaliumverbindungen. Indem ich mir eine eingehende Beschreibung derselben für eine spätere Mittheilung vorbehalte, begnüge ich mich für jetzt damit, von meinen bisherigen Beobachtungen darüber dasjenige mitzutheilen, was zur Beurtheilung der Constitution des von mir untersuchten Productes von Bedeutung ist.

Hlasiwetz hat aus dem Blansko'schen Kreosot zwei Verbindungen des *Kreosols* $C_8H_{10}O_2$ mit Kalium dargestellt, von denen die eine gewissermaßen einem sauren, die andere einem neutralen Salze entsprach. Das saure Salz wurde erhalten, indem in Kreosot, welches sich in einer Wasserstoffatmosphäre befand, bei einer 90° C. nicht übersteigenden Temperatur so lange Kalium eingetragen wurde, bis die Kaliumstücke nur mehr träge schmolzen. Wurde nun mittelst einer besonderen Vorrichtung *) die braun gewordene Lösung, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in Aether fließen gelassen, so löste der Aether Alles und die Lösung erstarrte in der luftdicht verschlossenen Flasche in einem Kältegemisch sehr bald zu einem Krystallbrei des sauren Salzes, welcher durch rasches Auspressen von der Mutterlauge befreit, durch Waschen mit etwas absolutem Aether

*) Hlasiwetz, a. a. O. S. 340.

und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weiter gereinigt wurde. Das neutrale Salz erhielt Hlasiwetz, als er in demselben Apparate festes Aetzkali in Kreosot auflöste, die Lösung in Aether fließen liess und die sofort sich ausscheidende Krystallmasse wie oben angegeben reinigte; ferner durch Auflösen von Kreosot in demselben Volumen Aether und Vermischen der Lösung mit einem geringen Ueberschusse sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung.

Ich habe nach jeder dieser Methoden mit dem rheinischen Kreosot krystallisirte Kaliumverbindungen erhalten, aber nur nach der letzterwähnten bot ihre Reinigung wenig Schwierigkeiten dar, während nach den übrigen Methoden dargestellt sehr rasch milchfarbig werdende und nur mit grossem Verlust an Material zu reinigende Salze erhalten wurden. Auch erhielt ich bei meinen bisherigen Versuchen auch nach der letzterwähnten Methode meist das saure Salz, das neutrale überdies noch nicht in einer zu einer genauen Analyse ausreichenden Menge.

Das zu den nachstehenden Analysen verwendete saure Salz wurde stets und so oft aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis es blendend weiss auskrystallisirte. Es stellte atlasglänzende weisse Prismen und sternförmig gruppirte Nadeln dar, die getrocknet zu einer weissen glanzlosen Masse zusammenschwanden. Es besafs einen milden aromatischen, dem des Perubalsams, auch wohl vanilleähnlichen, sehr angenehmen Geruch und enthielt Krystallwasser, welches es nicht im Vacuum über Kali, aber wohl im Wasserstoffstrome bei 80° C. ziemlich leicht verlor, wobei aber, wie auch Hlasiwetz bei seinen Verbindungen beobachtete, eine beginnende Zersetzung schwer vermieden werden kann, so daß die Wasserstoffbestimmung leicht zu hoch ausfällt. Das Salz löst sich in Wasser unter Abscheidung kleiner Oeltröpfchen, völlig in Alkohol, etwas schwieriger in kaltem Aether; die

wässrige Lösung reagirt alkalisch. Gegen Reagentien verhielt sie sich wie folgt: Chlorbaryum erzeugte in einer mäßig verdünnten Lösung schwache Trübung, Chlorcalcium, sowie auch schwefelsaure Magnesia einen weissen, schwefelsaures Kupfer einen apfelgrünen Niederschlag, Eisenchlorid einen blauen etwas in's Violette ziehenden Niederschlag, Quecksilberchlorid eine gelbrothe Fällung, die beim Stehen blafs-gelb wurde, Bleizucker einen starken käsigen weissen Niederschlag, Zinkvitriol desgleichen, salpetersaures Silber eine weisse Fällung, die aber durch Reduction schon in der Kälte sehr rasch schwarz wurde.

Mit Material von verschiedener Bereitung angestellt, lieferten die Analysen nachstehende Zahlen:

0,4702 Grm. gaben 0,1326 schwefelsaures Kali = 0,0596 Kalium.

0,4102 Grm. derselben Bereitung gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,8356 Kohlensäure und 0,2167 Wasser.

0,4092 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1174 schwefelsaures Kali = 0,0527 Kalium.

0,2575 Grm. derselben Bereitung gaben 0,5272 Kohlensäure und 0,1371 Wasser.

0,1644 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,0454 schwefelsaures Kali = 0,0204 Kalium.

0,3518 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1006 schwefelsaures Kali = 0,0452 Kalium.

0,3082 Grm. derselben Bereitung verloren bei 80° C. im Wasserstoffstrome 0,021 Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich für dieses Salz die Formel

wie sich aus nachstehender Zusammenstellung der berechneten mit den gefundenen Werthen ergibt:

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₄	168	55,23	55,55	55,83	—	—
H ₁₇	17	5,58	5,86	5,91	—	—
K	39,2	12,88	12,67	12,87	12,42	12,85
Θ ₅	80	26,31	25,92	25,39	—	—
	304,2	100,00	100,00	100,00.		

Es berechnet sich ferner für Krystallwasser :

		gefunden
1 Mol. H_2O	5,92	6,81.

Dieses Salz ist seiner Zusammensetzung nach dem sauren *Kreosolkalium* von Hlasiwetz homolog, und daſs diese Homologie keine scheinbare ist, ergibt sich aus der groſsen Uebereinstimmung beider Salze ; es ist endlich dem sauren *Guajacolkalium*, welches ebenfalls schon von Hlasiwetz dargestellt wurde, gleich zusammengesetzt und sehr wahrscheinlich damit identisch. Ist diese Voraussetzung richtig, so ist das Guajacol ein Bestandtheil des rheinischen Kreosots und muſs durch Zersetzung des oben beschriebenen Salzes mittelst einer stärkeren Säure erhalten werden.

Guajacol. — Wird das oben beschriebene Salz mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich bald ein sehr milde aromatisch riechendes röthlichgefärbtes Oel ab, welches auf der gebildeten Lösung von schwefelsaurem Kali schwimmt, beim Verdünnen mit Wasser aber allmählig zu Boden sinkt. Es wurde zunächst mit Wasser wiederholt gewaschen, welches dadurch einen etwas brennenden Geschmack und den Geruch des Oels etwas annahm, sodann das Wasser mit der Pipette möglichst vollständig abgehoben und auf die Weise weiter getrocknet, daſs es in einer Wasserstoffatmosphäre in einer Retorte so lange auf $150^{\circ} C.$ erwärmt wurde, bis der Wasserbeschlag sich vollkommen in den Retortenhals gezogen hatte. Dann wurde es in eine völlig trockene Destillationsbirne übergefüllt und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Zwischen 90 und $110^b C.$ ging noch etwas Wasser durch Oel milchig getrübt über ; dann stieg, ohne daſs mehr wie einzelne Tropfen übergingen, das Thermometer rasch auf 200° , wo es einige Zeit stationär blieb, stieg dann langsam auf 203° , dann auf 207° und endlich auf $211^{\circ} C.$, wo Alles

übergegangen war. In der Birne blieben wenige Tropfen eines bräunlichen Rückstandes.

Das von 200 bis 211° Uebergende wurde für sich aufgefangen und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. Das Thermometer stieg wieder rasch auf 199° C., wo das Oel anfang ganz farblos überzugehen, hob sich sofort auf 200° und blieb nun stationär, bis ein großer Theil des Destillats übergegangen war, welcher für sich aufgefangen wurde. Dann stieg es langsam bis zu Ende der Destillation auf 211° C.

Diese zweite Partie wurde ebenfalls für sich aufgefangen.

Das bei 200° C. Aufgefangene war vollkommen farblos, stark lichtbrechend, ziemlich dickflüssig, von sehr angenehmem, milde aromatischem Geruch. Nicht wesentlich verschieden verhielt sich das von 207 bis 211° übergegangene Oel; nur mochte eine feine Nase eine geringe Differenz des Geruchs, der etwas schärfer schien, herausspüren.

Das Oel von 200° C. Siedepunkt wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoff der Elementaranalyse unterworfen.

Zu den Analysen I und II diente ein aus dem sauren analysirten Kalisalze abgeschiedenes Oel, zur Analyse III ein Oel anderer Bereitung, welches aus nicht ganz reinem wahrscheinlich neutralem Salze abgeschieden war.

Die erhaltenen Zahlen führen zur Formel des Guajacols

$$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2,$$

wie die nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt.

I.	0,2156 Grm.	gaben	0,5378 Kohlensäure	und	0,1317 Wasser.
II.	0,3332	"	0,8267	"	0,2034 "
III.	0,2823	"	0,7092	"	0,1762 "

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
G ₇	84	67,74	68,02	67,67	68,50
H ₈	8	6,45	6,78	6,77	6,93
O ₂	32	25,81	25,20	25,56	24,57
	124	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Zahlen der ersten und zweiten Analyse stimmen mit der berechneten Formel genauer, wie die von Hlasiwetz bei der fractionirten Destillation des rohen Guajacols erhaltenen; diefs und die bei der Destillation beobachteten Erscheinungen sind unschwer zu erklären.

Mein aus dem sauren Kaliumsalze abgeschiedenes Product ging bei der Destillation zum grössten Theile bei 200° über und erst zu Ende der Destillation stieg das Quecksilber auf 211°, woraus folgt, dafs in dem Kaliumsalze das Guajacol ohne wesentliche Beimischung eines höheren Homologen enthalten war. Hlasiwetz dagegen stellte aus dem rohen Guajacol das neutrale Kaliumsalz dar; dieses aber war ein Gemenge der Guajacol- und der Kreosolverbindung. Das daraus abgeschiedene Oel fing erst bei 203° an zu kochen, destillirte in gröfserer Menge erst von 210° an, und bei Beendigung der Destillation war die Temperatur auf 230° gestiegen. Die von 205 bis 210° übergegangene Partie gab bei der Analyse Zahlen, die sich den bei meiner dritten Analyse erhaltenen nähern, nämlich: Kohlenstoff 67,97–67,93, Wasserstoff 6,91–6,96; die bei 216 bis 218° übergegangene Partie der Formel Sobrero's und Völckel's: $C_{7\frac{1}{2}}H_9O_2$ entsprechende; der von 219 bis 220° übergegangene Antheil endlich bestand aus Kreosol: $C_8H_{10}O_2$. Dieses Verhalten steht mit den Erfahrungen, welche man bei der fractionirten Destillation flüchtiger homologer Körper überhaupt macht, vollkommen im Einklange.

Auch das rheinische Kreosot gab mir zu derartigen Beobachtungen Gelegenheit, denn die Frage, ob aus selbem aufser dem Guajacol, welches offenbar den Hauptbestandtheil ausmacht, auch Kreosol oder ein anderes Homologe erhalten werden könne, darf ich auf Grund meiner bisherigen Untersuchungsergebnisse jetzt schon bejahen.

Bei der Bereitung des sauren Kaliumsalzes des Guajacols erhält man aus den Mutterlaugen erhebliche Mengen eines Oels, welches einen ziemlich unreinen Geruch und eine dunkle Farbe besitzt und bei der Rectification unter fortwährendem Steigen des Thermometers zwischen 203 und 216° übergeht. Mit dem wiederholt rectificirten Product habe ich zwei Elementaranalysen angestellt, welche folgende Zahlen gaben :

0,3466 Grm. gaben 0,9424 Kohlensäure und 0,2293 Wasser.

0,296 " " 0,7988 " " 0,1954 "

Hieraus berechnet sich in Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	74,15	73,60
Wasserstoff	7,35	7,33
Sauerstoff	19,07	18,50
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Dieses Oel ist demnach kohlen- und wasserstoffreicher wie das ursprüngliche Kreosot und nähert sich namentlich bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes dem Blansko'schen, worin Kreosol den Hauptbestandtheil bildet.

In dem halben Volumen Aether gelöst und mit einem Ueberschusse sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, erstarrte es alsbald zu einer Krystallmasse, welche durch Abwaschen mit absolutem Aether, wiederholtes Auspressen in einer Schraubenpresse und zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Bei der Elementaranalyse lieferte das Salz nachstehende Zahlen :

0,291 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,4816 Kohlensäure und 0,1471 Wasser.

0,3288 Grm. gaben 0,1420 schwefelsaures Kali = 0,0638 Kalium.

0,246 Grm. verloren im Wasserstoffstrome bei 80° C. 0,046 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Voraussetzung, daß das Salz ein Gemenge von neutralem Guajacol- und neutralem Kreosol-Kalium war, wie nachstehende Zusammenstellungen anschaulich machen :

$C_7H_7KO_2 + 2 H_2O$			$C_8H_9KO_2 + 2 H_2O$			gefunden
C ₇	84	42,38	C ₈	96	45,24	45,07
H ₁₁	11	5,55	H ₁₃	13	6,12	5,61
K ₁	39,2	19,77	K ₁	39,2	18,47	19,40
O ₄	64	32,30	O ₄	64	30,17	29,92
	198,2	100,00		212,2	100,00	100,00.
2 Mol. H ₂ O	36	18,16		16,96		18,70.

Auch die nachstehende Beobachtung spricht für das Vorkommen einer gewissen Menge von Kreosol im rheinischen Buchenholztheer-Kreosot : Schon weiter oben habe ich angegeben, daß ich auch durch Auflösen von Aetzkali in rectificirtem Kreosot im Wasserstoffstrome und Fließenlassen der Lösung in Aether Kaliumverbindungen darzustellen versuchte. Diese so erhaltenen Salze blieben aber auch nach wiederholtem Auspressen schmierig, wurden auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht rein und bald milchfarbig, so daß ich von ihrer weiteren Reinigung abstand und durch Zersetzung derselben mit Schwefelsäure die darin enthaltenen Oele wieder abschied. Dieselben verhielten sich bei der Rectification wie folgt : Das Kochen begann erst, als das Thermometer auf 203° gestiegen war, wobei nur wenig überging; bei 207° bis 208° wurde die Destillation rasch und es blieb das Quecksilber einige Zeit zwischen 208° und 211°, später stieg es aber auf 216°, 219°, 222° und 229°, wo die Destillation beendigt war. Dieses sind aber die bei der Destillation des rohen Guajacols von Hlasiwetz u. A. beobachteten Er-

scheinungen. Das übergegangene Oel war farblos, dicklich und von äußerst angenehmem Geruch. Sein spec. Gewicht wurde bei $17,5^{\circ}\text{C.} = 1,119$ gefunden. Völckel fand für die zwischen 203 und 210° übergehende Partie seines rohen Guajacols das spec. Gewicht $1,119$, also dieselbe Zahl, Hlasiwetz $1,1171$.

Ich bin gegenwärtig mit weiteren Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und zweifle um so weniger daran, daß es mir gelingen wird, das Kreosol auch aus dem rheinischen Kreosot abzuscheiden, als auch die nachstehend beschriebenen Thatsachen es mit Sicherheit erwarten lassen.

Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf das rheinische Kreosot.

Ein Kilo Kreosot wurde in eine sehr geräumige Porcellanschale eingetragen, starke Salzsäure hinzugesetzt und unter Erwärmen im Wasserbade von Zeit zu Zeit chlorsaures Kali eingerührt. Sehr bald erfolgte sehr heftige Reaction und traten alle diejenigen Erscheinungen ein, welche ich in meiner früheren Abhandlung *) beschrieben habe. Das Kreosot färbte sich braun, verdickte sich allmählig und verwandelte sich in eine paradiesapfelrothe zähe, Vogelleim-ähnliche Masse von durchdringendem, die Augen äußerst heftig angreifendem Geruch. Dabei entwich beständig Salzsäure unter heftigem Aufschäumen der Masse, welches, wenn man nicht sehr geräumige Gefäße anwendet, Verlust durch Ueberlaufen veranlassen kann. Nachdem diese Behandlung unter Erneuerung der Salzsäure und fortwährendem Eintragen von chlorsaurem Kali 18 bis 24 Stunden fortgesetzt war, hatte die noch immer zähe Masse eine gelbe Farbe angenommen und es zeigten sich grüne Chlordämpfe; die Masse

*) Diese Annalen LXXXVI, 237.

selbst wurde nun beim Erkalten pflasterartig zähe. Die Operation wurde in diesem Zeitpunkt unterbrochen, erkalten gelassen, die überstehende Flüssigkeit, aus der viel Chlorkalium auskrystallisirte, abgegossen, die pflasterartige, mit glänzenden goldgelben, schon mit freiem Auge erkennbaren Krystallschüppchen durchsetzte Masse, zur Auslaugung der Chlorkaliumkrystalle mit Wasser gewaschen und dann so lange mit kaltem Weingeist behandelt, als sich derselbe noch färbte. Die goldgelben glänzenden, in kaltem Weingeist unlöslichen Kryställchen, die in ziemlich reichlicher Menge zurückblieben, wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Weingeist vollständig ausgewaschen und dreimal aus kochendem Weingeist von 82° umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösungen erfolgte alsbald die Ausscheidung in sehr kleinen, schön irisirenden, goldglänzenden rhombischen Tafeln und Blättchen.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Krystalle waren genau diejenigen meines Hexachlorxylons. Sie wurden zur weiteren Reinigung in dem von mir beschriebenen Sublimationsapparat *) mit Berücksichtigung der Temperatur der Sublimation unterworfen. Auch hier waren die ersten Erscheinungen die bei meinen Versuchen mit dem Blansko'schen Kreosot beobachteten. Als das Thermometer ungefähr 140° zeigte, begannen die Krystalle zu sublimiren, aber während bei meinen früheren Versuchen die Sublimation zwischen 180° und 190° C. beendet werden konnte, und das Sublimat durchaus gleichartige Blättchen darstellte, beobachtete ich nun, daß die zuletzt kommenden Parteen zum Theile an der unteren Fläche des Papierdiaphragma's haften blieben und eine undurchsichtige gelbe dichtere Masse darstellten, die sich nach

*) Diese Annalen XCIII, 265; vgl. Lehrb. d. org. Chemie Bd. II 2. Auflage S. 316.

Vollendung der Sublimation auch im Sublimat durch ihre dichtere Beschaffenheit und leichtere Zerreiblichkeit leicht unterscheiden ließen. Bei der Wiederholung der Sublimation machte ich dieselbe Erfahrung, und so erschien es von vornherein wahrscheinlich, daß das Sublimat ein Gemenge zweier ungleich leicht sublimirbarer Körper war.

Die mit dem Sublimat angestellten Analysen bestätigten diese Voraussetzung; sie gaben 33,44; 33,03; 32,83 pC. Kohlenstoff, 1,15; 1,32; 0,96 Wasserstoff und 54,84 pC. Chlor. Diese Zahlen stimmen weder mit den für mein Hexachlorxylon berechneten, noch mit den von Gerhardt für die gechlorten Xylone vorgeschlagenen.

Die Versuche, eine Trennung der Gemengtheile durch fractionirte Sublimation zu bewerkstelligen, lieferten insofern wenig befriedigende Ergebnisse, als es wohl gelang, auf diese Weise den schwerer sublimirbaren Antheil ziemlich rein zu erhalten, nicht aber den leichter sublimirbaren, dem immer etwas des ersteren beigemischt blieb. Bei der jedenfalls sehr großen Aehnlichkeit der im Gemenge enthaltenen Körper war von einer Trennung durch verschiedenes Verhalten gegen die gewöhnlichen indifferenten Lösungsmittel auch kein besonderer Erfolg zu erwarten, und in der That gelang es weder durch Alkohol, noch durch Aether, zum Ziele zu kommen. Nach manchen vergeblichen Bemühungen war ich denn so glücklich, in dem Chloroform das gewünschte Lösungsmittel aufzufinden. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte und wiederholt durch Sublimation gereinigte Product erwies sich als ein Gemenge zweier Homologen von der Formel $C_7H_2Cl_4O_2$ und $C_8H_4Cl_4O_2$, von welchen das erstere in kaltem Chloroform unlöslich ist, während sich das letztere darin sehr leicht schon in der Kälte auflöst. Es konnten auf diese Weise daher die beiden Gemengtheile leicht und vollständig getrennt werden. Da

sie als Chlorsubstitutionsderivate zweier mit dem Chinon $C_6H_4O_2$ homologer Verbindungen: $C_7H_6O_2$ und $C_8H_8O_2$ betrachtet werden müssen, die ihrerseits zu den Hauptbestandtheilen des Kreosots $C_7H_8O_2$ (*Guajacol*) und $C_8H_{10}O_2$ (*Kreosol*) in sehr naher Beziehung stehen, indem sie sich davon nur durch $-2H$ unterscheiden, so schlage ich für den Körper: $C_7H_2Cl_4O_2$ den Namen *vierfach-gechlortes Guajacon* oder *Tetrachlorguajacon*, für das Homologe $C_8H_4Cl_4O_2$ dagegen die Bezeichnung *vierfach-gechlortes Kreoson* oder *Tetrachlorkreoson* vor. Ersteres ist in dem Gemenge der weitaus vorwiegende Bestandtheil, letzteres kommt darin in relativ geringer Menge vor. Das Verhältniß ist ungefähr wie 8 : 1. Die Ausbeute ist trotz der scheinbar großen Menge des Rohproductes keine glänzende, denn nach den Reinigungsoperationen war derselbe auf kaum mehr wie 40 Grm. für beide chlorhaltige Producte zusammengeschwunden.

Vierfach-gechlortes Guajacon, Tetrachlorguajacon.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind nachstehende: lebhaft citronengelbe, goldglänzende, nach dem Pressen stark zusammenschwindende schuppige Krystallmasse, oder auch wohl breitere Blättchen, die wegen ihrer Verfilzung die einzelnen sehr wenig ausgebildeten Krystallindividuen mit freiem Auge nur schwer erkennen läßt. Unter dem Mikroskop stellt sich der Körper als ein Aggregat wahrscheinlich klinorhombischer, unvollkommen ausgebildeter Krystalle dar. Er besitzt kaum einen Geruch, ist sehr leicht, idioelectrisch, zu einem blafsgelben Pulver ziemlich leicht zerreiblich, mit Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes sublimirbar, wird aber bei zu raschem Erhitzen unter Bildung kupferrother Flitter und Nadeln zersetzt. Die Temperatur, bei welcher die Sublimation beginnt, vermag ich vorläufig noch nicht anzugeben; doch dürfte sie kaum unter $180^{\circ} C.$ liegen.

Das Tetrachlorguajacon löst sich im Wasser so gut wie nicht auf, auch in kaltem Weingeist löst es sich nicht merklich. In heissem Weingeist von 85° löst es sich beim Kochen mit gelber Farbe, fällt jedoch alsbald nach dem Erkalten wieder heraus. Aether löst es langsam aber vollständig. Chloroform dagegen läst es bei gewöhnlicher Temperatur ungelöst, beim Kochen aber erfolgt ebenfalls Lösung mit gelber Farbe. Kalte starke Essigsäure ist ohne Einwirkung; kochende löst es, beim Erkalten fallen schön irisirende Krystallblättchen heraus. Salzsäure läst es unverändert; concentrirte Schwefelsäure zeigt in der Kälte keine Einwirkung, beim Erwärmen erfolgt Lösung mit braunrother Farbe unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Salpetersäure wirkt auf das Tetrachlorguajacon in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur schwierig ein und scheint es nicht zu zersetzen. Ammoniak löst es beim Erwärmen ziemlich schwierig, wobei sich die Flüssigkeit Anfangs rein violett, dann sehr schön purpurviolett färbt. Die ammoniakalische Lösung abgedampft hinterläßt einen schwarzbraunen amorphen Rückstand; mit Salzsäure übersättigt wird sie rein violett, ohne Abscheidung von Krystallen. Verdünnte Kalilauge färbt die Krystalle in der Kälte schwarzgrün, dann schwarz; beim Erwärmen erfolgt Lösung mit schwarzbrauner Farbe, beim Erkalten fand eine Krystallabscheidung nicht statt. Die Elementaranalyse des Tetrachlorguajacons lieferte nachstehende Zahlen :

I. 0,3573 Grm. gaben mit chloresurem Kali verbrannt 0,4233 Kohlensäure und 0,030 Wasser.

II. 0,2276 Grm. gaben 0,2700 Kohlensäure und 0,0223 Wasser.

III. 0,4014 " " 0,4662 " " 0,0296 "

IV. 0,3924 " " 0,4618 " " 0,0292 "

V. 0,2988 " " 0,3503 " " 0,0282 "

Chlorbestimmungen :

I.	0,8376	Grm.	gaben	1,8570	Chlorsilber	=	0,4593	Chlor.
II.	0,7850	"	"	1,7373	"	=	0,4299	"
III.	0,5076	"	"	1,1330	"	=	0,2808	"
IV.	0,7134	"	"	1,5742	"	=	0,38944	"

Das zur Analyse Nr. III und zur Chlorbestimmung Nr. III verwendete Präparat wurde von dem Homologen durch fractionirte Sublimation getrennt. Die Analyse Nr. V bezieht sich auf ein aus kochendem Chloroform umkrystallisirtes Product.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den für die Formel

berechneten, wie die nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe lehrt :

berechnet			gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	84	32,30	32,31	32,35	31,67	32,09	31,97
H_2	2	0,77	0,93	1,08	0,81	0,82	1,04
Cl_4	142	54,62	54,83	54,76	55,31	54,58	
O_2	32	12,31	11,93	11,81	12,21	12,51	
	260	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Seiner Zusammensetzung nach ist das Tetrachlorgujacon mit dem *Chloranil* oder *Tetrachlorchinon* homolog.

Vierfach-gechlortes Kreoson, Tetrachlorkreoson.

Das Tetrachlorkreoson ist in seinen äußeren Characteren dem Tetrachlorgujacon sehr ähnlich; es ist aber blasser gelb gefärbt, weniger goldglänzend und durch seine matter citrongelbe Farbe von dem letzteren bei einer Vergleichung sofort zu unterscheiden. Mit freiem Auge lassen sich die einzelnen Krystallindividuen noch weniger erkennen, wie beim Tetrachlorgujacon; unter dem Mikroskop aber betrachtet erscheint es als ein Aggregat sehr blasser dünner wohlausgebildeter vierseitiger rhombischer Tafeln ohne alle Beimischung ande-

rer entwickelter Krystallformen. Gegen Wasser und kalten Weingeist verhält es sich wie sein Homologes, ebenso gegen kochenden Weingeist, löst sich aber, wie mir schien, noch schwieriger in Aether und in Essigsäure; Chloroform dagegen löst es in der Kälte leicht und vollständig auf, beim Verdunsten dieser Lösung erhält man es wieder in denselben Formen dünner rhombischer Tafeln. Ammoniak zersetzt es schwieriger, auch ist die Lösung nicht purpurviolett, sondern mehr bräunlich-roth; Säuren fällen aus der ammoniakalischen Lösung amorphe braune Flocken; abgedampft hinterläßt die ammoniakalische Lösung ebenfalls einen amorphen bräunlichen Rückstand. Kali färbt die Krystalle schön grasgrün, beim Erwärmen lösen sie sich in der Lauge mit schwarzbrauner Farbe. Salzsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure verhalten sich gegen Tetrachlorkreoson wie gegen sein Homologes. So wie das Tetrachlorguajacon ist auch das Tetrachlorkreoson stark idioelectricisch, weniger leicht zu pulvern und ohne Zersetzung sublimirbar. Seine Sublimationstemperatur liegt niedriger wie jene des Tetrachlorguajacons, etwa bei 160° bis 170° C. Genauere Bestimmungen der Sublimationstemperatur, als sie mittelst meines Sublimationsapparates möglich sind, habe ich aber nicht angestellt. Geschieht das Erhitzen zu rasch, so erfolgt auch bei diesem Körper Zersetzung unter Bildung kupferrother Nadeln.

Vergleicht man die beschriebenen Eigenschaften mit denen des früher von mir untersuchten *Hexachlorxylons*, so ergibt sich Uebereinstimmung in beinahe allen Punkten. Eine wesentliche Ausnahme macht nur der Aether, worin das Hexachlorxylon sich leicht löst, während das Tetrachlorkreoson sich darin ziemlich schwierig löst.

Die Elementaranalyse des Tetrachlorkreosons lieferte folgende Zahlen :

- I. 0,2561 Grm. mit chlorsaurem Blei verbrannt gaben 0,3274 Kohlensäure und 0,034 Wasser.
 II. 0,2488 Grm. gaben 0,3159 Kohlensäure und 0,031 Wasser.
 III. 0,2770 " " 0,3532 " " 0,0334 "
 IV. 0,2789 " " 0,3591 " " 0,0348 "

Chlorbestimmungen :

- I. 0,3508 Grm. gaben 0,7352 Chlorsilber = 0,1819 Chlor.
 II. 0,2431 " " 0,5109 " = 0,1264 "

Die Zahlen führen zur Formel :

wie nachstehende Zusammenstellungen lehren :

berechnet			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₈	96	35,04	34,86	34,62	34,77	35,11
H ₄	4	1,46	1,47	1,38	1,34	1,39
Cl ₄	142	51,82	51,84	51,99		
O ₂	32	11,68	11,83	12,01		
	274	100,00	100,00	100,00.		

Der durchschnittlich etwas niedriger gefundene Kohlenstoff und Wasserstoff fände seine genügende Erklärung in der nicht unwahrscheinlichen Voraussetzung einer minimalen Beimengung von Tetrachlorguajacon, welche bei der angewendeten Trennungsmethode unausweichlich ist, falls das letztere in kaltem Chloroform nicht absolut unlöslich ist.

Das *Tetrachlorkreoson* ist ein weiterer Beweis für das Vorkommen einer geringen Menge *Kreosol* neben *Guajacol* im rheinischen Holztheerkreosot, und es erfolgt die Bildung des *Tetrachlorguajacons* und des *Tetrachlorkreosons* aus dem *Kreosot* wahrscheinlich nach nachstehenden Formelgleichungen :

Sind Tetrachlorguajacon und Tetrachlorkreoson dem Tetrachlorchinon (Chloranil) wirklich homolog, wofür auch

die grossen Analogieen der Eigenschaften sprechen, so sind sie als die gechlorten Derivate zweier dem Chinon homologer Körper : des *Guajacons* und *Kreosons* zu betrachten, welche zum Guajacol und zum Kreosol in derselben Beziehung stehen, wie das *Hydrochinon* zum Chinon, wie nachstehendes Schema erläutert :

Chinon	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Hydrochinon	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$
Guajacon	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Guajacol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
Kreoson	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	Kreosol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$

Allein das Guajacon und das Kreoson sind erst noch aufzufinden; dafs es gelingen wird, sie durch Rückwärtssubstitution aus ihren gechlorten Derivaten zu erhalten, halte ich für wenig wahrscheinlich. Endlich erschiene obigem Schema zufolge das Hydrochinon in die Guajacolreihe gehörend; wir werden aber bald sehen, dafs das eigentliche Homologe wahrscheinlich ein isomerer Körper ist.

Es erübrigt nun noch, das Verhältnifs der beiden, aus dem rheinischen Kreosot dargestellten Derivate zu dem von mir früher aus dem mährischen Kreosot dargestellten *Hexachlorxylon* und *Pentachlorxylon* zu erörtern. Dafs die von Gerhardt dafür vorgeschlagenen Formeln richtig sind und dafs die beiden Präparate im Wesentlichen *Tetra-* und *Trichlorkreoson* waren, konnte jetzt nicht mehr bezweifelt werden, allein es blieb noch aufzuklären, durch welche Beimengung die Nichtübereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit den von Gerhardt vorgeschlagenen Formeln veranlaßt wurde. Diese Nichtübereinstimmung ist nämlich zu gross, um auf Rechnung von Beobachtungsfehlern zu kommen; es wurden nämlich im Mittel 36,72 Kohlenstoff und 50,57 Chlor gefunden, und so weit durch wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimiren eine vollständige Reinigung bewirkt werden konnte, hatte ich es an Mühe nicht fehlen lassen. In einer vorläu-

figen Mittheilung *) sprach ich die Vermuthung aus, es möge das Hexachlorxylon ein Gemenge von Tetrachlorkreoson und dem nächst höheren Homologen $C_9H_6Cl_4O_2$ zu etwa gleichen Aequivalenten gewesen sein, welches Zahlen liefern müßte, die sich den von mir gefundenen sehr nähern.

Diese Vermuthung fand aber in Versuchen keine Bestätigung, welche ich mit mehreren Präparaten anstellte, die ich der Gefälligkeit des Herrn Prof. Hlasiwetz verdanke. Derselbe war nämlich so freundlich, mir den geringen Rest der nach meiner Methode aus dem Blansko'schen Kreosot dargestellten gechlorten Xylone zur Disposition zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Mir selbst war von dem Hexachlorxylon nur eine ganz kleine Probe übrig geblieben, die zu irgend welchem Trennungsversuch nicht ausreichte. Bei den Hlasiwetz'schen Präparaten erwies sich kaltes Chloroform ebenfalls als ein sehr erwünschtes Trennungsmittel; es führte aber nicht zur Isolirung des supponirten Homologen $C_9H_6Cl_4O_2$. Nach den damit angestellten chemischen Analysen erwiesen sich nämlich dieselben theils als mehr oder weniger reines *Tetrachlorkreoson*, theils als Gemenge von diesem mit *Trichlorguajacon* $C_7H_3Cl_3O_2$ und *Trichlorkreoson* $C_8H_5Cl_3O_2$.

Ich muß es nun mindestens für sehr wahrscheinlich halten, daß meine gechlorten Xylone : Hexa- und Penta-chlorxylon ähnliche Gemenge waren. Den niedriger gechlorten Derivaten bin ich übrigens bei meiner gegenwärtigen Untersuchung nicht begegnet. Eine genauere Feststellung des Verhältnisses der gechlorten Derivate des Kreosots zu den gechlorten Chinonen behalte ich mir vor.

*) Zeitschrift f. Chemie Jahrg. 1866, 609.

*Einwirkung von Jod und Phosphor auf das rheinische
Kreosot.*

Wird das Kreosot mit Wasser bis zur Sättigung vermischt, in einer geräumigen Retorte mit Phosphor mäßig erwärmt und von Zeit zu Zeit Jod in kleinen Mengen eingetragen, so findet eine sehr lebhafte Reaction statt, die aber, falls nicht zu viel Jod auf einmal eingetragen wurde, leicht in passenden Schranken gehalten werden kann. Es ist stets dahin zu sehen, daß der Phosphor im Ueberschusse bleibt. Werden alle diese Bedingungen eingehalten und namentlich auch nicht zu stark erhitzt, so destillirt neben Wasser eine darin unlösliche ölige Flüssigkeit sehr gleichmäßig, welche im Wasser der Vorlage untersinkt und anfänglich bräunlich gefärbt ist, später aber farblos übergeht. Später geht neben diesem Liquidum auch noch etwas Phosphor über und das Destillat riecht nach Phosphorwasserstoff. Zu einem gewissen Zeitpunkte der Einwirkung zeigt sich eine neue Erscheinung: es bekleidet sich nämlich der Retortenhals mit sehr schönen farblosen demantglänzenden Krystallen von *Hydrojod-Phosphorwasserstoff*: HJ , H_3P ; zu dieser Zeit ist nun aber auch der Retortenrückstand in eine dickflüssige braune Masse verwandelt. Fügt man nun neuerdings etwas Wasser hinzu und wiederholt die Einwirkung von Jod und Phosphor, so ist dieselbe nur mehr sehr schwach und es geht neben dem Wasser kaum noch etwas des öligen Liquidums über.

Die Producte der Einwirkung sind: *Methyljodür*, *Pyrokatechin* (*Brenzkatechin*) und ein *phosphorhaltiges schwerflüchtiges Oel*.

Zur Isolirung der ersteren wurde das Destillat: ein Gemenge von Jodmethyl, Phosphorflöckchen und einer wässrigen Lösung von Jodwasserstoff, phosphoriger und Phos-

phorsäure in einen Scheidetrichter gebracht, das schwere Jodmethyl so von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt, sodann wieder mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Bei der ersten Rectification ging es (es hatte etwas Chlorcalcium gelöst) zwischen $+ 40^{\circ}$ und $+ 50^{\circ}$ C. über; bei der zweiten Rectification destillirte zwischen $+ 42^{\circ}$ und $+ 44^{\circ}$ C. die ganze Menge. Das Rectificat war vollkommen farblos, von ätherischem Geruch, verbrannte unter Entwicklung violetter Joddämpfe und zeigte alle Eigenschaften des Jodmethyls. Doch habe ich es nicht für überflüssig gehalten, durch eine Jodbestimmung volle Ueberzeugung zu gewinnen.

0,2624 Grm. gaben nach der Methode von Carius 0,4310 Jodsilber.

Die Rechnung verlangt			gefunden
CH ₃	15	10,57	—
J	127	89,43	88,79
	142	100,00.	

Pyrokatechin und phosphorhaltiges Oel finden sich im Rückstande in der Retorte; derselbe, ein Gemenge von amorphem Phosphor und einer zähen dunkel gefärbten Flüssigkeit, mit Wasser behandelt, löste sich darin nur zum Theile, während sich braunröthliche Oeltropfen abschieden. Dieselben wurden wiederholt in der Wärme mit Wasser behandelt, gaben aber an selbes wenig ab. Die vereinigten wässerigen Lösungen wurden mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat mit Bleizucker ausgefällt, wobei ein voluminöser flockiger grünlich-weißer Niederschlag entstand, der Bleiniederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt setzte stark glänzende säulenförmige

Krystalle ab und erstarrte allmählig zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse. Dieselbe wurde abgepresst, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, und da sie so nicht ganz weifs erhalten wurde, wurde der Körper durch Sublimation weiter gereinigt. Die Eigenschaften desselben sowie seine Analyse lehren, dafs er *Pyrokatechin* (*Brenzkatechin*, *Oxyphensäure*) ist.

Der Körper ist nahezu geruchlos, von etwas brennendem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, nicht löslich in Chloroform. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft allmählig röthlich, und liefert abgedampft sehr stark glänzende rectanguläre Säulen. Erhitzt schmilzt er bei etwa 110° bis 115° C. und bald darauf sublimirt er. Bei 140° geht die Sublimation sehr rasch von statten. Das Sublimat stellt weisse, stark glänzende, dünne irisirende Blättchen und biegsame Nadeln dar von dem Ansehen der sublimirten Benzoësäure. Im Vacuum über Schwefelsäure verdampft er übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas. Bei jeder Sublimation hinterläfst er einen geringen kohligen Rückstand, wird demnach partiell zersetzt.

Die wässerige Lösung mit caustischen oder kohlen-sauren Alkalien in Berührung gebracht, färbt sich anfänglich grün, dann grünbraun, dunkelbraun und schwarz. Chlorkalk sowie doppelt-chromsaures Kali verhalten sich ähnlich; sie rufen eine momentane grüne, dann schwarze Färbung hervor, zugleich bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Silbersalze reduciren die wässerige Lösung rasch und schon in der Kälte, Platinchlorid langsam, alkalische Kupferlösungen in der Wärme. Eisenoxydulsalze rufen keine Veränderung hervor, Eisenchlorid aber erzeugt sofort Anfangs eine dunkelgrüne, dann schwarze Färbung. Die wässerige Lösung giebt endlich mit Bleizucker einen flockigen, weissen, beim Trocknen etwas grünlich werdenden Niederschlag und zeigt das nachstehende,

von R. Wagner beobachtete Verhalten des Brenzkatechins: Werden nämlich einige Tropfen derselben zu einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid gesetzt, so entsteht sofort eine schön smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Ammoniak in Roth übergeht, und bringt man zu einer Flüssigkeit, die nur Spuren eines Eisenoxydsalzes enthält, etwas Weinsäure, dann Ammoniak, so dafs letzteres vorwaltet, und setzt etwas der wässerigen Lösung zu, so tritt sofort eine violette Färbung auf, welche durch Essigsäure in eine grüne übergeht, die nun Ammoniak wieder in die ursprünglich violette verwandelt.

Die Analysen beseitigten jeden Zweifel über die Natur des Körpers; sie führten zur Formel des Pyrokatechins, wie nachstehende Zahlen lehren:

0,2956 Grm. (sublimirt) gaben mit chromsaurem Blei verbrannt
0,7146 Kohlensäure und 0,1522 Wasser.

0,3034 Grm. (sublimirt und geschmolzen) gaben 0,7382 Kohlen-
säure und 0,1602 Wasser.

Hieraus berechnen sich nachstehende Werthe:

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C ₆	72	65,45	65,93	66,35
H ₃	6	5,46	5,72	5,86
O ₂	32	29,09	28,35	27,79
	110	100,00	100,00	100,00.

Die Zahlen der zweiten, mit geschmolzenem Pyrokatechin ausgeführten Analyse fallen mit den von Zwenger erhaltenen *) fast zusammen; Zwenger constatirte das erste, den etwas höheren Kohlenstoffgehalt geschmolzenen Pyrokatechins.

Die Thatsache, dafs aus Kreosot Pyrokatechin erhalten werden kann, hat insofern nichts Ueberraschendes, als schon

*) Diese Annalen XXXVII, 327.

vor längerer Zeit Pettenkofer und M. Buchner*) diesen Körper als Bestandtheil des rohen Holzeßigs, somit unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes nachwiesen und als derselbe außerdem nicht nur bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Stoffe, sondern auch, wie Hlasiwetz und Barth zeigten, beim Schmelzen vieler Harze mit Aetzkali neben anderen Producten erhalten wird.

Aber das Auftreten des Pyrokatechins *neben Jodmethyl* bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kreosot gewinnt dadurch an Interesse, weil es für eine nähere Beziehung des Pyrokatechins zum Guajacol spricht. Verläuft nämlich der Proceß nach folgender Formelgleichung :

so erscheint Guajacol als *Methylpyrokatechin*, demnach in die Pyrokatechinreihe gehörend. Die Vermuthung der Homologie des Pyrokatechins und des *Guajacylhydrürs* von Pelletier und Deville (Guajacol) wurde schon von J. R. Wagner gelegentlich seiner Abhandlung über die Farbstoffe des Gelbholzes**) geäußert, aber nicht weiter begründet. Berücksichtigt man, daß nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Hlasiwetz, H. Müller und den vorliegenden das Auftreten homologer sauerstoffhaltiger Producte bei der trockenen Destillation des Holzes nicht länger zweifelhaft, Pyrokatechin unter diesen Producten nachgewiesen ist, daß letzteres endlich seiner Zusammensetzung nach mit dem Guajacol homolog, aus diesem unter Abspaltung von Methyl erhalten werden kann, so wird die Annahme wirklicher

*) Diese Annalen XCVI, 186.

**) Journal f. pract. Chemie LV, 69.

Homologie um so wahrscheinlicher, als weder die mit Pyrokatechin isomeren Körper *Hydrochinon* und *Resorcin* als Homologe des Kreosols und Guajacols angesehen werden können, noch endlich Pyrokatechin dem *Orcin* : $C_7H_8O_2$ und *Betaorcin* : $C_8H_{10}O_2$, beide Isomere des Guajacols und Kreosols, wirklich homolog ist, während die schon bei ihrer Entdeckung des Resorcins von Hlasiwetz und Barth ausgesprochene Vermuthung, das *Resorcin* sei das eigentliche Homologe des *Orcins* *), durch die späteren, unter Leitung von Hlasiwetz ausgeführten Untersuchungen von G. Malin**) ihre volle Bestätigung fand. Andererseits läßt sich nicht verkennen, daß Pyrokatechin in seinem Verhalten zu den caustischen Alkalien, zu leicht reducirbaren Metalloxyden, zu einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid mit dem Guajacol eine grofse Aehnlichkeit zeigt. Demungeachtet machen sich aber bei reiflicher Ueberlegung mancherlei Bedenken geltend, die mir wichtig genug scheinen, um die Frage für eine noch offene zu erklären. Nach der von Zwenger und R. Wagner übereinstimmend gefundenen Zusammensetzung des *Pyrokatechin-Blei's* : $C_6H_4Pb_2O_2$, sowie nach den Formeln des von Nachbaur***) dargestellten *Acetyl-* und *Benzoylpyrokatechins* : $C_6H_4(C_2H_3O)_2O_2$ und $C_6H_4(C_7H_5O)_2O_2$, ist das Pyrocatechin zweiatomig und wie es scheint, auch *zweibasisch*, während die von Hlasiwetz dargestellten Verbindungen des Guajacols und Kreosols zu dem Schlusse führen, daß die letzteren, wenn nicht einatomig, doch jedenfalls *einbasisch* sind. Auch die Nichtübereinstimmung des für Homologe geltenden Verhältnisses der Siedepunkte

*) Diese Annalen CXXX, 354.

**) Daselbst CXXXVIII, 76

***) Daselbst CVII, 243.

ist der endgültigen Entscheidung der Frage im Wege. Es darf endlich nicht verschwiegen werden, daß nach meinen bisherigen Erfahrungen die Reaction zwischen Kreosot, Jod und Phosphor keineswegs so glatt verläuft, als es obige Formelgleichung erwarten liefse. Die Ausbeute an Pyrotechin und Jodmethyl war in den verschiedenen Versuchen sehr verschieden, immer aber wird ein Theil des Kreosots in ein in Wasser unlösliches, dickflüssiges phosphorhaltiges Oel verwandelt, welches von Jodwasserstoff nicht weiter angegriffen wird. Sein Geruch ist so scheußlich, daß ich bezweifle, ob ich mich zu einer näheren Untersuchung desselben werde entschließen können; der namentlich auch an Kleidern und Wäsche haftende Geruch macht social unmöglich.

Schließlich bemerke ich, daß ich bei einem Versuche amorphen Phosphor benutzte; die Einwirkung ging aber hier so träge von Statten, daß ich von der Beendigung desselben abstand.

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung ist das aus Holztheer bereitete rheinische Kreosot identisch mit dem von Völckel untersuchten; es ist ferner nicht identisch mit dem mährischen aus Blansko stammenden, steht aber zu selbem in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung. Es verhält sich nämlich zu ihm wie ein Gemenge von viel propionsaurem und wenig buttersaurem Aethyl zu einem solchen von viel buttersaurem und sehr wenig propionsaurem Aethyl. Beide Sorten des Kreosots enthalten Verbindungen der Homologen: Guajacol $C_7H_8O_2$ und Kreosol $C_8H_{10}O_2$ mit noch unbekannten sauerstofffreien Radicalen, so daß das rheinische Kreosot im Wesentlichen eine Guajacolverbindung

mit einer geringen Menge der Kreosolverbindung, das mährische dagegen und wahrscheinlich auch das englische von H. Müller untersuchte eine Kreosolverbindung mit wenig der Guajacolverbindung ist. Guajacol und Kreosol aber sind auch die Hauptbestandtheile des bei der trockenen Destillation des Guajacharzes übergehenden Oeles : des rohen Guajacols von Sobrero und Völckel, wie Hlasiwetz gezeigt hat, mit dem Unterschiede jedoch, daß sie in letzterem wohl als solche enthalten sind, während im Kreosot ein Atom Wasserstoff des Guajacols und des Kreosols durch ein unbekanntes sauerstofffreies Radical vertreten zu sein scheint, so daß man es gewissermaßen als Gemenge von zusammengesetzten Aethern dieser letztgenannten Verbindungen betrachten könnte. Wenn es gelänge, dieses Radical zu ermitteln, so wäre ein wichtiger Schritt vorwärts in der Frage der Constitution des Kreosots gethan und es bliebe nur noch zu eruiren, ob die Radicale der Guajacolreihe sauerstofffreie oder sauerstoffhaltige sind, sowie, sie in andere Verbindungen zu übertragen. In noch weiter auflösenden Formeln würden dann Anhaltspunkte genug gegeben sein.

Hlasiwetz hat die Vermuthung ausgesprochen, das ein Atom Wasserstoff des Kreosols im mährischen Kreosot vertretende Radical möge das mit dem Phenyl homologe : C_9H_{11} sein; die Zusammensetzung des gereinigten rheinischen Kreosots läßt sich aber weder mit dieser noch mit der Voraussetzung in Einklang bringen, das fragliche Radical sei hier das nächst niedrigere Homologe : C_8H_9 ; wohl aber erhält man der Zusammensetzung des rheinischen Kreosots sich sehr nähernde Zahlen, wenn man darin das Radical C_8H_5 annimmt. Ohne vorläufig auf diese Betrachtung besonders Werth legen zu wollen, führe ich zu Gunsten derselben nur an, daß man bei der Destillation der Flüssigkeit, die

man nach der Abscheidung des Oels aus den Mutterlaugen der Krystallisationen der Kaliumverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt, saure Destillate erhält, in welchen flüchtige Fettsäuren von dem Geruche der Propionsäure enthalten sind. Leider arbeitete ich bei der Bereitung der Kaliumverbindungen nicht mit solchen Mengen, daß eine genauere Untersuchung der Destillate möglich gewesen wäre. Ich bin übrigens augenblicklich mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. In welchem Verhältniß die Guajacolreihe zur Phenylreihe stehe, ist vorläufig ebenfalls eine offene Frage; sicher ist es nur, daß sich die beiden Reihen zu einander so verhalten, wie der Aethylalkohol zum Aethylenalkohol oder die Essigsäure zur Glycolsäure :

C_2H_6O	$C_2H_4O_2$	C_6H_6O	$C_6H_6O_2$
Aethylalkohol	Aethylenalkohol	Phenylhydrat	Pyrokatechin?
C_3H_8O	$C_3H_6O_2$	C_7H_8O	$C_7H_6O_2$
Propylalkohol	Propylenalkohol	Cresylhydrat	Guajacol
$C_4H_{10}O$	$C_4H_{10}O_2$	$C_8H_{10}O$	$C_8H_{10}O_2$
Butylalkohol	Butylenalkohol	Phlorylhydrat	Kreosol.

Eine weitere Frage, welche durch die vorstehende Untersuchung zur endgültigen Entscheidung gebracht wurde, ist die der Formeln der gechlorten Xylone. Die von Ch. Gerhardt dafür vorgeschlagenen sind die richtigen und diese Xylone den gechlorten Chinonen der Zusammensetzung nach homolog.

Erlangen, 11. März 1867.