Art des Sulfats	Zur Bindung des BaCO ³ verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ N. HCl	Auf mafs-analyt. Wege gefundene Menge SO ³ in g	Auf gewichts-analyt. Wege gefundene Menge SO ³ in g	Theoretische Menge SO ³ in g
Fe SO ⁴ + H ² O.	36,0	0,0552	—	0,05609
Von Lösung 0,4768 g : 100 ccm je 25 ccm angewandt	36,2	0,0560	—	—
Kupferkies I.	42,5	0,0300	0,0317	—
Lösung 5,0 : 250 ccm, angew. je 25 ccm	42,3	0,0308	0,03095	—
Kupferkies II.	—	—	0,1015	—
Lösung 10,0 : 250 ccm, angew. je 25 ccm	23,85 23,75	0,1046 0,1050	0,1040 0,1054	— —
Chininsulfat, bei 100° bis zum konst. Gewicht getrocknet. Angewandt 0,3948 g	39,5	0,0420	—	0,0423
Atropinsulfat, exsiccator-trocken. Angewandt 0,3148 g	40,55	0,0378	—	0,3725

Alkaloide aus alkal. Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt.

Mitteilung aus dem pharmakologischen Institut der
Universität Christiania.

Ueber die chemische Zusammensetzung des norwegischen Nadelholzteers.

Von Dr. Knut Ström.

(Eingegangen den 20. VIII. 1899.)

Während die Laubholzteere, insbesondere der Buchenholzteer, schon oft chemisch untersucht sind, liegen über die Zusammensetzung des Nadelholzteers nur sparsame Mitteilungen vor. Eine umfassende und eingehende Untersuchung von Nadelholzteer haben, soweit ich aus der Litteratur habe entnehmen können, nur Nencki und Sieber veröffentlicht¹⁾.

¹⁾ Ueber die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholzteers und seine desinfizierenden Eigenschaften. Arch. f. exp. Path., Bd. XXXIII, S. 1—45.

In den weit ausgedehnten Waldgegenden Norwegens wird die Darstellung des Teers aus uralter Zeit in höchst primitiver Weise getrieben. Die zerkleinerten, harzreichen, „fetten“ Wurzeln der Föhre (*Pinus silvestris*) werden in einer meistens an einem Abhange angelegten und in der Sohle mit einem Ausflusskanal versehenen, umgekehrt kegelförmigen Grube oder einfach in irgend einer geeigneten Felsenspalte fest zusammengepackt und angezündet. Wenn das ganze Material in guten Brand geraten ist, wird die Grube oben mittelst einer Torf- oder Erddecke, die nur einen sehr beschränkten Luftzutritt gestattet, zugeschlossen. Oft fehlt jeder Ausflusskanal. Die Produkte der absteigenden Destillation werden in diesem Falle nach beendeter Verbrennung aus dem Boden der Grube oder der Felsenspalte, nach Entfernung des verkohlten Holzes einfach ausgeschöpft.

Mein Untersuchungsmaterial bestand aus 30 Kilo eines in solcher Weise gewonnenen „Bauernteeres“

Der Teer war sirupsdick, stark sauer reagierend, rotbraun, in Alkohol und Aceton leicht, in Aether, Chloroform und Benzol ebenfalls leicht, wegen des Wassergehaltes aber trübe, in Petroläther nur wenig löslich. Der frische Teer enthielt in kleiner Menge suspendierte Kristalle (Pimarsäure). Spez. Gew. bei 15° 1,0680.

Verhalten des Teers beim Destillieren. Der Teer wurde in Portionen von 1½–2 Kilo aus kurzhalsigen Glaskolben destilliert. Die zuerst übergelenden Anteile waren stark sauer, von hellgelber Farbe, die folgenden Fraktionen gelb und die zuletzt erhaltenen Portionen dunkelgelb bis braun gefärbt. Anfangs enthielt das Destillat ziemlich viel Wasser. Bei 280° destillierte, als Anzeichen anfangender Zersetzung höher siedender Bestandteile von neuem Wasser über. Die Destillation wurde bis zur deutlichen Zersetzung, d. h. bis zu 400° fortgesetzt. Bei dieser Temperatur entwickelten sich übelriechende Dämpfe. Aus 10 Kilo Teer gingen unter 100° sehr wenig, bis 250° 3200 g (32%), bis 400° weitere 4750 g in die Vorlage über. Der Teer war also viel reicher an destillierbaren Bestandteilen (d. h. wie aus folgendem hervorgehen wird, aus Kohlenwasserstoffen) wie die von Nencki und Sieber untersuchten russischen Teersorten, die bis 250° nur gegen 7% Destillat lieferten. Der undestillierbare Rückstand stellte nach Erkalten eine schwarze, spröde, leicht pulverisierbare, in Alkohol und in heisser Kalilauge fast unlösliche Masse dar. In Aether war der Rückstand sehr wenig löslich. Nach Verdunsten des Aethers wurde ein fast schwarzes, zähes Harz erhalten, das selbst beim starken Abkühlen nicht fest wurde oder krystallinische Ausscheidung erkennen liess.

Gehalt des Teers an flüchtigen Säuren, Phenolen und Kohlenwasserstoffen.

Die Titrierung des Destillats ergab 4,75 % Säuren — als Essigsäure berechnet.

Die Phenole wurden in folgender Weise bestimmt: 500 g Teer wurden anfangs auf dem Sandbade, zuletzt über freier Flamme bis zu anfangender Zersetzung destilliert und das Destillat zur Entfernung der Säuren mit überschüssiger Sodalösung mehrere Male ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der Salzlösungen wurde die braune, Phenole, Kohlenwasserstoffe und indifferente Körper enthaltende Flüssigkeit mit 20 % Kalilauge wiederholt ausgezogen und aus den vereinigten alkalischen Flüssigkeiten gelöste Kohlenwasserstoffe durch Durchleiten gespannter Wasserdämpfe verjagt. Die durch Zerlegung der Phenole mit verdünnter Schwefelsäure in freiem Zustande erhaltenen Phenole wurden in Aether aufgenommen, nach Abdestillieren des Aethers mit Chlorcalcium getrocknet und als Rohphenole gewogen. Ihr Gewicht war 54,7 g. Der Teer enthielt somit 10,94 % Phenole.

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe und ähnlicher indifferenter Körper wurden 500 g Teer mit gleichen Teilen 20 %iger Natronlauge im Scheidetrichter mehrmals geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehenlassen schieden sich die Kohlenwasserstoffe als oben schwimmendes Oel aus. Kleine Mengen in den alkalischen Flüssigkeiten gelöster Kohlenwasserstoffe wurden diesem mittelst Aether entzogen und die ätherischen Lösungen der Hauptportion zugefügt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium betrug das Gewicht der Kohlenwasserstoffe und anderer indifferenten, mit Natronlauge nicht reagierenden Bestandteilen 304 g = 60,80 %.

Nencki und Sieber fanden in fünf Proben russischen Nadelholzteers verschiedener Provenienz 2,72—4,99 % Säuren (auf Essigsäure bezogen), 8,8—15,6 % Phenole und 20,7—26,3 % Kohlenwasserstoffe.

Die flüchtigen Fettsäuren des Teers.

Zur Gewinnung und Isolierung der Säuren wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die gesamten Teerdestillate wurden dreimal mit gesättigter Sodalösung im Ueberschuss versetzt, gründlich geschüttelt und dann zur Klärung hingestellt. Es trennten sich allmählich zwei Schichten. In der oberen Schicht befanden sich Phenole und Kohlenwasserstoffe, die zur späteren Bearbeitung aufgehoben wurden; die untere Schicht war rotbraun, bei der dritten Ausschüttelung nur schwach gelb gefärbt und enthielt die Natriumsalze der Säuren.

Die im Scheidetrichter abgetrennten vereinigten Salzlösungen schieden beim Konzentrieren bald ein wenig dunkles Harz ab, das durch Filtration beseitigt wurde. Auf weitere Einengungen der Lösung folgte zwei bis dreimal die Ausscheidung grosser Mengen Salze, wesentlich aus Natriumformiat und -acetat bestehend. In der von den Krystallen abgesaugten dickflüssigen Mutterlauge schieden sich nach Zusatz von Schwefelsäure die freien Fettsäuren als sauer und unangenehm ranzig riechendes braunes Oel ab. Das saure Gemisch wurde mit gespannten Wasserdämpfen destilliert. Es ging mit diesen jetzt ein fast farbloses Oel über, teilweise in grösseren Tropfen, teilweise in feiner Verteilung, das mitdestillierte Wasser milchig trübend. Nach mehrtägigem Destillieren war die Quantität des erhaltenen wässrig-sauren Destillates recht bedeutend. Nachdem Versuche, die Säuren mittelst Aussalzens zur guten Abscheidung zu bringen, sich wegen der grossen Flüssigkeitsmengen als unpraktisch erwiesen hatten, wurden die Destillate mit Natriumkarbonat neutralisiert, durch Abdampfen stark konzentriert und die Fettsäuren mit Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt, um schliesslich in Aether aufgenommen zu werden (ätherische Lösung A).

Es gelang aber, wie vorauszusehen war, nicht, die Fettsäuren mit den Wasserdämpfen vollständig überzutreiben. Selbst nach vieltägiger Dampfdurchleitung enthielt der Destillationskolben fortwährend eine zähe, dunkle Masse, während das Destillat nunmehr nur schwach sauer reagierte. Diese rückständige Masse wurde deshalb mit Aether ausgelaugt und der aus der ätherischen Lösung nach Abdestillieren des Aethers erhaltene Rückstand mit Natriumkarbonatlösung, worin er sich zum weit grössten Teil leicht löste, behandelt. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wurden die Fettsäuren durch Schwefelsäurezusatz ausgeschieden und in Aether aufgenommen (ätherische Lösung B).

Die Lösungen A und B wurden zusammen verarbeitet, d. h. der Aether verjagt und die in oben beschriebener Weise einigermaßen gereinigten Fettsäuren, die ein gelbes, unangenehm riechendes Oel darstellten, der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Quecksilbersäule des Thermometers stieg während der Destillation regelmässig und ununterbrochen. Uebergang grösserer Destillatmengen bei irgend einer bestimmten Temperatur konnte nicht wahrgenommen werden. Das Destillat wurde daher vorläufig nur in folgenden 4 Portionen getrennt:

Fraktion	100	bis	150°
"	150	"	200°
"	200	"	250° und
"	250	"	270°.

Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Im Kolben hinterblieb ein unbedeutender, schwarzer, pechartiger Rest.

Die innerhalb der oben erwähnten Temperaturintervallen erhaltenen Destillate wurden durch erneutes Fraktionieren in kleineren Portionen zerlegt und diese noch so lange umdestilliert, bis ich endlich zu innerhalb enger Grenzen konstant siedenden Fraktionen von voraussichtlich einheitlicher Zusammensetzung gelangte.

Es kamen zur näheren Untersuchung nachstehende Destillate:

Fraktion 100° bis 102°.

Zum Nachweis der Ameisensäure wurde das von Portes und Ryussen¹⁾ angegebene Verfahren befolgt, d. h. das farblose, wasserhelle, stechend sauer riechende Destillat wurde mit Kalilauge neutralisiert, dann mit Sublimatlösung versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Quecksilberchlorür, die Anwesenheit der Ameisensäure anzeigend.

Fraktion 116° bis 118°.

Nach Neutralisieren mit Kalilauge wurde Silbernitratlösung zugefügt, der entstandene, sehr reichliche Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und dann in Wasser gelöst. Die Lösung wurde, um eventuell vorhandenes Silberformiat zu zerlegen, kurze Zeit im Kochen gehalten, das ausgeschiedene Silber abfiltriert und das Filtrat durch Einengen zur Krystallisation gebracht. Die getrockneten Krystalle ergaben beim Glühen annähernd den Silbergehalt des essigsäuren Silbers.

0,2476 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1582 g Silber.

Gefunden:

63,91 % Ag.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$:

64,76 % Ag.

Fraktion 138° bis 141°.

Das in Wasser gelöste Destillat wurde mit überschüssigem Bleioxyd längere Zeit hindurch auf dem Wasserbade behandelt und nach Abdampfen des Wassers der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Im eingeeengten Filtrate schieden sich beim Erwärmen Krystalle aus, die beim Erkalten wieder in Lösung gingen. Diese krystallinische Ausscheidung $[3 Pb (C_2H_3O_2)_2 \cdot 4 PbO]$ und ihr Verhalten warmem und kaltem Wasser gegenüber, ist für die Propionsäure charakteristisch.²⁾

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie, Bd. 16, S. 250.

²⁾ Vergl. Linnemann, Liebigs Annalen, Bd. 160, S. 217.

Fraktion 158° bis 162°.

Nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Baryt wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol (der das Baryumbutyrat vorzugsweise aufnimmt) behandelt, aus dem Filtrat der Alkohol verjagt und die erhaltene Salzmasse in Wasser gelöst. Der auf Zusatz von Silbernitratlösung entstehende weisse Niederschlag wurde analysiert.

0,2444 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1370 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:
56,06 % Ag.	55,38 % Ag.

Es war demnach die normale Buttersäure vorhanden.

Fraktion 173° bis 176°.

Nach Neutralisieren mit Ammoniak wurde mit Silbernitrat gefällt und das erhaltene Silbersalz nach dem Trocknen gegläht.

0,2098 g Substanz gaben 0,1092 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:
52,05 % Ag.	51,67 % Ag.

Im Destillate des Fichtenharzes hat Renard¹⁾ eine bei 173—175° siedende Valeriansäure nachgewiesen, die der Isovaleriansäure sehr ähnlich ist, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, dass ihr Zinksalz sich leichter in kaltem wie in warmem Wasser löst. Eben das gleiche Verhalten zeigte die von mir erhaltene Säure; die wässrige Lösung derselben gab mit Zinkoxyd ein in kaltem Wasser leicht, in warmem Wasser weniger lösliches Zinksalz. Es handelt sich demnach hier sicherlich um die Renard'sche Valeriansäure.

Fraktion 183° bis 185°.

Darstellung des Silbersalzes in gleicher Weise wie oben angegeben.

Silberbestimmung:

0,2738 g Substanz lieferten 0,1418 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:
51,79 % Ag.	51,67 % Ag.

Siedepunkt und Silbergehalt zeigten die normale Valeriansäure (Sdp. 185—186°) an. Von Krämer und Grodzki²⁾ wurde diese Säure im rohen Holzessig nachgewiesen.

Fraktion 192° bis 196°.

Das Silbersalz wurde durch Neutralisieren mit Ammoniak und nachheriger Fällung mit Silbernitrat dargestellt.

¹⁾ Ann. de chimie et de physique (6), 1, S. 253.

²⁾ Berl. Ber., Bd. 11, S. 1358.

0,2524 g Substanz gaben 0,1240 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$:
49,13 % Ag.	48,43 % Ag.

Die gefundene Säure ist wahrscheinlich die von Kelbe und Warth¹⁾ als Produkt der trockenen Destillation des Fichtenharzes nachgewiesene, bei 193° siedende Methylpropylessigsäure.

Fraktion 203° bis 206°.

Darstellung des Silbersalzes wie oben angegeben.

0,2266 g Substanz gaben 0,1110 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$:
48,98 % Ag.	48,43 % Ag.

Der gefundene Silbergehalt und der Siedepunkt der Fraktion weisen auf die normale Capronsäure (Siedepunkt 203°) hin. Die übrigen Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_2$ siedend bedeutend niedriger (187—199,7°).

Fraktion 218° bis 223°.

Das Destillat wurde auf dem Wasserbade mit, in Wasser fein verteiltem, Calciumkarbonat behandelt und das Filtrat nach Einengen zur Krystallisation hingesezt. Es krystallisierten kleine Nadeln eines Calciumsalzes, die wieder in Wasser gelöst und in üblicher Weise in das entsprechende Silbersalz überführt wurden. Beim Glühen der nicht sehr beständigen, daher vorsichtig getrockneten Silberverbindung, ergaben sich folgende Werte.

0,3108 g Substanz lieferten 0,1422 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{13}O_2Ag$:
45,75 % Ag.	45,57 % Ag.

Die kalt gesättigte Lösung des ebenfalls dargestellten und in Blättern krystallisierenden Baryumsalzes schied beim Erhitzen eine zähe Masse aus. Die untersuchte Säure ist demnach Oenanthsäure (Sdp. 222,4°). Nach Lwoff²⁾ bildet sich diese Säure in kleiner Menge bei der Destillation von Kolophonium.

Fraktion 233° bis 238°.

Es konnte in dieser Fraktion die normale Caprylsäure enthalten sein.

Das Destillat wurde auf dem Wasserbade mit Barytwasser erhitzt. Aus dem nach Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure

¹⁾ Berl. Ber., Bd. 15, S. 308.

²⁾ Berl. Ber., Bd. 20, S. 1021.

und Abfiltrieren des Baryumkarbonats erhaltenen klaren Filtrates krystallisierte nach einiger Zeit ein kleinblättriges Baryumsalz.

0,3276 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,1820 g BaSO₄.

Gefunden:

32,66 % Ba.

Berechnet für (C₈H₁₅O₂)₂Ba:

32,38 % Ba.

In der wässrigen Lösung des Baryumsalzes bewirkte der Zusatz von Silbernitratlösung einen käsigen Niederschlag, der nach Auswaschen und vorsichtigem Trocknen analysiert wurde.

0,2110 g lieferten beim Glühen 0,0926 g Silber.

Gefunden:

43,41 % Ag.

Berechnet für C₈H₁₅O₂Ag:

43,08 % Ag.

Die Säure hat also die Zusammensetzung C₈H₁₅O₂ und ist aller Wahrscheinlichkeit nach die normale Caprylsäure (Sdp. 236—237°). Die Siedepunkte der übrigen bis jetzt bekannten isomeren Säuren liegen zum Teil bedeutend niedriger (210—230°).

Die Fraktionen 240—270° waren quantitativ sehr gering. Es gingen innerhalb dieser Temperaturen nur wenige ccm in die Vorlage über. Zwar wurden noch die weiteren Fraktionierungen 250—255° und 260—265° versucht, die Ausbeute war aber für eine sichere Feststellung der Natur der vorhandenen Säuren viel zu klein.

Die Fraktion 250—255° war hellgelb, dickflüssig, bei niedriger Temperatur zähe. Beim Abkühlen in Kältemischung kamen in winzigen Mengen kleine Krystallblättchen zum Vorschein, die bei Zimmertemperatur wieder in Lösung gingen. Es dürften die Krystalle Pelargonsäure (Schmp. 12,5°, Sdp. 253—254°) sein.

Fraktion 265—270°. Dunkelgelbes, beim Abkühlen flüssig bleibendes Oel. Es krystallisierten nur in minimaler Menge feine Nadeln und Blättchen (Caprinsäure? Sdp. 268—270°).

Die beiden letzten Fraktionen reagierten mit Calciumkarbonat unter lebhaftem Kohlensäureaufbrausen; Versuche, krystallinische Salze zu gewinnen, blieben jedoch ohne Erfolg.

Die Destillation wurde nicht weiter als bis 270° fortgesetzt, weil bei dieser Temperatur das Uebergehen von Wasser und dunkel gefärbter, übelriechender Dämpfe die anfangende Zersetzung kundgab. Der schwarze Destillationsrückstand wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Kalilauge, Sodalösung u. s. w. behandelt. Es lösten sich aber nur unbedeutliche Quantitäten und es gelang nicht, aus den braunen Lösungen krystallinische Substanzen zu gewinnen oder Säuren zu isolieren.

Im rohen Holzessig finden sich nach Krämer und Grodzki¹⁾ zwei Krotonsäuren und eine Säure C₅H₈O₂. In meinem Teer konnte

¹⁾ L. c.

ich diese Säuren nicht nachweisen; ich fand überhaupt keine ungesättigten Säuren.

Wie anfangs erwähnt, war im frischen Teer eine krystallinische Ausscheidung bemerkbar. Diese löste sich teilweise in Petroläther. Beim Verdunsten des Petroläthers schieden sich wieder Krystalle aus, die die Liebermann'sche Pimarsäurereaktion (vorübergehende blauviolette Färbung der Lösung in Essigsäureanhydrid durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure) gaben. Analoge Krystalle des russischen Teers wurden von Nencki und Sieber als die optisch inaktive Pimarsäure erkannt.

Nicht flüchtige Fettsäuren gelang es mir (ebensowenig wie Nencki und Sieber) im Nadelholzteer nachzuweisen. Im Birkenteer findet sich nach genannten Forschern eine derartige Säure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{38}O_2$.

Ueber die relativen Quantitäten der Teersäuren kann ich nur aussagen, dass Ameisensäure und Essigsäure zusammen 85—90 % der Gesamtsäuremenge ausmachten, während, wie schon oben angedeutet, die höher siedenden Säuren nur in sparsamer Menge vertreten waren.

Phenole des Teers.

Das mittelst der Sodabehandlung (vgl. S. 527) von Säuren befreite Teerdestillat wurde mit gleichem Volumen 20%iger Kalilauge geschüttelt. Es bildeten sich nach einiger Zeit zwei Schichten, die oberen Kohlenwasserstoffe und indifferente Körper, die unteren in der Kalilauge gelöste Phenole enthaltend. Nach möglichst genauer Abtrennung der zwei Schichten im Scheidetrichter wurden die Phenylate mit Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedenen Phenole in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Befreiung von Salzsäure noch mit fester Soda behandelt. Nach Abdestillieren des Aethers stellten die Rohphenole eine dickflüssige, dunkelbraune Flüssigkeit dar, der aber noch kleine Quantitäten mechanisch mitgerissener oder bei der Kalibehandlung teilweise gelöster Kohlenwasserstoffe beigemischt waren. Um diese zu entfernen, mussten die Phenole abermals in Kalilauge gelöst und mit gespannten Wasserdämpfen gereinigt, dann wieder mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Soda behandelt werden. Sie wurden zuerst mit Chlorcalcium, dann mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet. Vollständiges Trocknen wurde aber selbst nach tagelanger Einwirkung des Kupfersulfats nicht erreicht. Es zeigten sich bei den folgenden Destillationen im Hals und Abflussrohr des Fraktionierkolbens anfangs immer noch Wassertropfen, die mechanisch entfernt werden mussten — oder es mussten jedesmal die zuerst über-

gehenden Portionen geopfert werden. Das Fraktionieren war daher mit erheblichen Verlusten verbunden. Behal und Choay¹⁾, die bei der Untersuchung des Buchenkreosots ebenfalls durch dieses Verhalten ihre Ausbeute an reinen Phenolen „enorm“ verringert sahen, sind der Ansicht, dass das Auftreten von Wasser bei dem Fraktionieren nicht nur dem hygroskopischen, durch CuSO_4 nicht entfernbarem Wasser, sondern daneben auch einer wahren, selbst bei verhältnismässig niedriger Temperatur stattfindenden Wasserabspaltung zuzuschreiben sei. Deutliche, mit unzweifelhafter Wasserabspaltung eingehende Zersetzung der Phenole konnte ich jedoch erst gegen 320° beobachten.

Bei der Destillation von 1 Kilo Phenole war die Menge der Fraktionen folgende: Es destillierten

	bis 200°		38 g
von 200	„ 215°		93 „
„ 215	„ 225°		137 „
„ 225	„ 240°		187 „
„ 240	„ 250°		80 „
„ 250	„ 260°		58 „
„ 260	„ 270°		56 „
„ 270	„ 280°		42 „
„ 280	„ 290°		30 „
„ 290	„ 300°		23 „
„ 300	„ 320°		81 „
Undestillierbarer Rückstand			. 175 „

Die ersten Fraktionen waren dünnflüssig, farblos und stark lichtbrechend; mit der steigenden Temperatur wurden die Destillate gelblich bis bräunlich, dickflüssig und nahmen beim Stehen bald eine dunkle Farbe an. Das Thermometer stieg während der Destillierung allmählich in die Höhe, ohne bei irgend einer bestimmten Temperatur einige Zeit stationär zu bleiben. Selbst nach oft wiederholtem Umfraktionieren der verschiedenen Destillate wurden grösstenteils nur Gemische erhalten. Die Versuche, durch Fraktionieren eine Trennung der Phenole zu erzielen, mussten daher meistens aufgegeben werden; nur vereinzelte Fraktionen waren von annähernd einheitlicher Zusammensetzung, so dass sie direkt analysiert werden konnten²⁾. Es mussten daher oft andere Trennungsmethoden benutzt werden, namentlich die Darstellung von

¹⁾ Bl. [3] 11, S. 698.

²⁾ Als Illustration der Unzulänglichkeit des blossen Fraktionierens mag angeführt werden, dass Behal und Choay (l. c.) in einer nach zweimaliger Fraktionierung mit Le-Bell-Henninger fünfkugeligem Dephlegmator erhaltenen Fraktion $200-206^\circ$ noch 6 % eines bei $178,5^\circ$ siedenden Phenols vorfanden.

Benzoylverbindungen und vor allem die Eigenschaft der Phenole, in verdünnter alkoholischer Lösung oder wässriger Suspension mit heisser wässriger Pikrinsäurelösung molekulare, gut krystallisierende Verbindungen zu geben, aus denen durch Destillation mit Soda im Ueberschuss flüchtige Phenole rein gewonnen werden können. (Vgl. hierüber Marchetti¹⁾, Goedicke²⁾, Nencki und Sieber³⁾).

Fraktion bis 200°.

Die Fraktion erwies sich bei erneuten Fraktionierungen nur zum kleinsten Teile aus wirklich unter 200° siedenden Anteilen zu bestehen. Es resultierten nur wenige ccm eines von 180° bis 188° siedenden Destillates, das analysiert nachfolgendes Resultat ergab.

0,2418 g Substanz gaben 0,6822 g CO₂ und 0,1724 g H₂O.

Berechnet für C₇H₈O:

C = 77,77 %

H = 7,41 %.

Gefunden:

76,95 %

7,92 %.

Die Zahlen entsprechen annähernd der Zusammensetzung des Kresols.

Die erhaltene Quantität gestattete nur die Darstellung einer sehr geringen Menge eines krystallinischen bei 87,5° schmelzenden Pikrates. Nach Goedicke gehen m- und p-Kresol mit Pikrinsäure keine krystallisierende Verbindungen ein. Die hier analysierte Substanz muss demnach das Orthokresol sein, dessen Pikrat nach Goedicke bei 88° schmilzt.

Die verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Sodazusatz bringt die Färbung zum Verschwinden.

Fraktion 200 bis 215°.

Aus dieser Fraktion, in welcher vorzugsweise das Guajakol zu erwarten war, wurden durch erneutes Umdestillieren die bei 200—203° übergelenden Anteile möglichst genau isoliert.

0,2342 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5787 g CO₂ und 0,1426 g H₂O.

Gefunden:

C = 67,39 %

H = 6,76 %.

Berechnet für C₇H₈O₂:

67,74 %

6,45 %.

Zur weiteren Identifizierung des Guajakols wurde das Destillat (200 bis 203°) in ätherischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge ver-

¹⁾ Berl. Ber., Bd. 16, S. 793.

²⁾ Berl. Ber., Bd. 26, S. 3042.

³⁾ Arch. f. exp. Pathologie und Pharmakologie, Bd. 33, S. 7.

setzt. Es bildete sich unter Wärmeentwicklung eine fast farblose, in Aether unlösliche Krystallmasse, die nach Absaugen des Aetheralkohols mit Aether ausgewaschen wurde.

Ein Teil dieser hygroskopischen, ziemlich leicht zersetzbaren Kaliumverbindung wurde zum Regenerieren des Phenols verwendet und bei Befolgung des üblichen Verfahrens — Zersetzung mit Salzsäure, Auftreten des freien Phenols in Aether, Behandeln der Lösung mit Soda und nachherigem sorgfältigem Trocknen — vollständig reines, bei 205° destillierendes Guajakol erhalten. Mit Eisenchlorid entstand in der alkoholischen Lösung eine grünblaue Färbung, die auf Zusatz von Natriumkarbonat in schmutzig grün überging.

Ein anderer Teil der Guajakolkaliumverbindung wurde in wässriger Lösung mit Kalilauge und Benzoylchlorid versetzt. Es setzten sich allmählich weisse Krystalle ab, die nach zweimaliger Umkrystallisierung mit Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 59° besaßen.

0,2582 g Substanz gaben 0,6974 CO_2 und 0,1202 H_2O .

Gefunden:	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_8$ (= Benzoylguajakol):
C = 73,62 %	73,68 %
H = 5,17 %	5,26 %

Zur Darstellung des Pikrates wurde gesättigte, wässrige, noch heisse Pikrinsäurelösung zu überschüssigem in warmem Wasser fein verteilten Guajakol gesetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Pikrat in schön gelbroten, glänzenden Nadeln aus. Schmelzpunkt 89° .

Analysen:

I. 0,2524 g Substanz gaben 0,4040 CO_2 und 0,0816 H_2O .

II. 0,2762 „ „ „ 12,08 % N.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_8\text{O}_9$ (= $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_8\text{O}_7$):
C = 44,05 %	44,19 %
H = 3,59 %	3,12 %
N = 12,08 %	11,90 %

Das Guajakolpikrat ist nicht sehr beständig. Bei Versuchen, die Verbindung aus 50° warmem Alkohol umzukrystallisieren, werden, selbst wenn Guajakol der Lösung zugefügt wird, teilweise nur Pikrinsäurekrystalle erhalten. Auch durch Aether wird Guajakol der Verbindung entzogen. Bei Behandlung mit Alkalikarbonaten findet glatte Spaltung statt unter Bildung von Alkalipikrat und freiem Guajakol.

Fraktion 215° bis 225° .

Als wesentlicher Bestandteil war Kreosol zu vermuten. Mittelst zahlreicher Umdestillierungen wurden die von 218 — 221° siedenden

Anteile isoliert und nach dem von Mendelsohn¹⁾ beschriebenen Verfahren weiter behandelt. Das Destillat wurde in ätherischer Lösung mit dem gleichen Volum konzentrierter Natronlauge versetzt, darnach mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, nach gründlichem Ausschütteln der Aether abgehebert und die alkalische Lösung nochmals mit Aether gewaschen. Das durch Schwefelsäurezusatz in Freiheit gesetzte Phenol wurde in Aether gelöst und mit konzentrierter, alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Aus dem unter Eiskühlung auskrystallisierten, fast farblosen Kaliumphenylat wurde das Phenol in üblicher Weise wieder in freiem Zustande erhalten, sorgfältig getrocknet und neuen Fraktionierungen unterworfen.

Die Verbrennung des bei 220—222° übergehenden Destillates ergab jetzt die Prozentzahlen des Kreosols oder Methylguajakols. 0,3124 g Substanz lieferten 0,8002 CO₂ und 0,2100 H₂O.

Gefunden:	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂ :
C = 69,86 %	69,56 %
H = 7,79 %	7,24 %

Mit Eisenchlorid trat die gleiche Färbung wie beim Guajakol ein.

Zur Darstellung des Pikrates wurde Pikrinsäure und Kreosol (im Ueberschuss), beides in 50 %igem Alkohol gelöst, vermischt und aus der klaren Lösung auf dem Wasserbade der Alkohol bis zu eben anfangender Trübung langsam verdunstet. Es krystallisierten beim Erkalten kleine, intensiv gelbe Nadeln, die mit wenig Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden. Schmp. 96,8°.

Analysen:

I. 0,2160 g Substanz gaben 0,3602 CO₂ und 0,0804 H₂O.

II. 0,2908 „ „ „ 11,32 % N.

Gefunden:	Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ N ₈ O ₉ (= C ₈ H ₁₀ O ₂ + C ₆ H ₈ N ₈ O ₇):
C = 45,48 %	45,78 %
H = 3,77 %	3,54 %
N = 11,32 %	11,44 %

Das Pikrat ist nach dem Trocknen einigermassen beständig, im noch feuchten Zustande aber leicht zersetzbar. Das Auswaschen mit Alkohol muss daher vorsichtig geschehen und bei der Darstellung Kreosol in reichlichem Ueberschuss genommen werden. Durch Kochen mit Sodalösung wird das Kreosol regeneriert.

Fraktion 225° bis 240°.

Es konnten, dem Siedepunkte nach, in dieser Fraktion die Homologen des Guajakols, Dimethylguajakol (Sdp. 227—228°), Aethylguajakol (229—230°) und Propylguajakol (240—241°) enthalten sein.

¹⁾ Diss. Berlin 1877.

Das Destillat wurde in ätherischer Lösung mit konzentrierter, alkoholischer Kalilauge behandelt. Die Flüssigkeit nahm gleich eine dunkle Farbe an und erstarrte in kurzer Zeit krystallinisch. Der nach Absaugen und Aetherwaschungen fast farblose Krystallbrei wurde — wegen leichter Zersetzlichkeit musste möglichst schnell operiert werden — in Wasser gelöst und durch Schwefelsäurezusatz u. s. w., wie oben beschrieben, die freien Phenole ausgeschieden und wieder fraktioniert.

Das jetzt bei 227—229° übergehende Destillat wurde mit nachstehendem Resultat analysiert (die höher siedenden Anteile kamen mit der folgenden Fraktion zusammen zur Bearbeitung).

0,2812 g Substanz gaben 0,7360 CO₂ und 0,1902 H₂O.

Gefunden:	Berechnet für C ₉ H ₁₂ O ₂ :
C = 71,38 %	71,05 %
H = 7,59 %	7,89 %

Es könnte bei dieser Zusammensetzung von mehreren isomeren Phenolen die Rede sein. Von Nencki und Sieber, denen dasselbe Phenol bei ihren Untersuchungen begegnete, wurde aber dargelegt, dass es sich nur um ein Aethylguajakol und zwar von der Stellung C₃H₅(1)OH(3)OH(4) handeln kann. Das nur ein Hydroxyl frei ist, also kein zweiwertiges Phenol vorliegt, zeigt namentlich das von genannten Untersuchern und ebenfalls von mir dargestellte, krystallinische Baryumsalz von der Zusammensetzung (C₉H₁₁O₂)₂Ba und gegen die Annahme, dass das betreffende Phenol ein Dimethylguajakol sei, spricht die Bildung von Protokatechusäure durch Schmelzen mit Kali (Nencki und Sieber).

Das in gleicher Weise wie oben (vgl. Kreosol) erhaltene Pikrat krystallisierte in feinen, orangeroten, bei 89° schmelzenden Nadeln. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C₁₅H₁₅N₃O₉ = C₆H₅C₂H₅·OCH₃·OH + C₆H₈N₃O₇.

I. 0,2822 g Substanz gaben 0,4908 CO₂ und 0,1018 H₂O.

II. 0,2560 „ „ „ 11,09 % N.

Gefunden:	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₉ :
C = 47,43 %	47,26 %
H = 4,01 %	3,93 %
N = 11,09 %	11,02 %

Das aus dem Pikrate durch Soda regenerierte Phenol siedete bei 228—230°. Behal und Choay (l. c.), die in Buchen- und Eichen-teerkreosol Aethylguajakol nachwiesen, fanden den Siedep. 229—230°.

Das mit Aethylguajakol isomere Dimethylguajakol ist von Hodgkinson und Limpach synthetisch dargestellt worden.¹⁾

¹⁾ Journal of the chemical Society, Bd. 63, S. 108.

Fraktion 240° bis 250°.

Die ätherische Lösung der Fraktion gab mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge versetzt bald eine braune Krystallmasse. In dem von den Krystallen abgesaugten und von Aether-Alkohol befreiten Filtrat erzeugte Salzsäure noch eine reichliche Ausscheidung von Phenol, in dem alkoholische Kalilauge fast keine Krystallisation mehr hervorrief. Diese Fraktion enthielt somit Phenole zweierlei Art.

Das aus der krystallinischen, in Aether unlöslichen Kaliumverbindung wiedergewonnene Phenol wurde wiederholten Fraktionierungen unterworfen und der konstant bei 238—240° übergehende Anteil im Sauerstoffstrom verbrannt:

I. 0,2212 g Substanz gaben 0,5814 CO₂ und 0,1644 H₂O.

II. 0,2964 „ „ „ 0,7808 CO₂ „ 0,2250 H₂O.

Gefunden:

Berechnet für C₁₀H₁₄O₂:

I.	II.	
C = 71,68 %	71,84 %	72,20 %
H = 8,26 %	8,44 %	8,43 %

Das Pikrat krystallisiert in rotgelben, rosettenförmig angeordneten Nadeln, die bei 61° schmelzen.

I. 0,2364 g Substanz gaben 0,4228 CO₂ und 0,0902 H₂O.

II. 0,3008 „ „ „ 11,12 % N.

Die Zahlen führen zu der Zusammensetzung

Gefunden:

Berechnet für C₁₆H₁₇N₈O₉:

C = 48,78 %	48,61 %
H = 4,27 %	4,30 %
N = 11,12 %	10,63 %

Das mittelst Sodabehandlung aus dem Pikrat wiedergewonnene, reine, bei 239—241° siedende Phenol war in frisch destilliertem Zustande fast farblos, lichtbrechend und guajakolähnlich riechend; es bräunte sich beim Stehen in feuchter Luft rasch. Konzentrierte Schwefelsäure färbte das Phenol rot. Die alkoholische Lösung nahm mit Eisenchlorid eine grüne, schwach bläulich schimmernde und auf Zusatz von Barytwasser eine charakteristische blaue Farbe an.

Das analysierte Phenol ist demnach unzweifelhaft Propyl-guajakol (Cörolignol). Es ist im Buchenkreosol enthalten und wurde von Nencki und Sieber auch im russischen Nadelholzteer gefunden.

Andere Phenole (solche, deren Kaliumverbindungen in Aether löslich sind) vermochte ich aus der Fraktion 240—250° nicht zu isolieren. In einer analogen Fraktion des russischen Nadelholzteers fanden Nencki und Sieber ein Phenol C₁₁H₁₆O₂ (Siedep. 235—239), das in dem von mir untersuchten Teer zu fehlen scheint.

Höher siedende Fraktionen.

Die Untersuchung der höher siedenden Fraktionen war mit vielerlei Schwierigkeiten verknüpft. Die Behandlung dieser Fraktionen mit alkoholischer Kalilauge gab nur wenig Ausbeute an ätherunlöslichen Phenylaten. Die Behandlung mit Benzoylchlorid und mit Pikrinsäure hatte ebenfalls keinen Erfolg; es waren krystallinische Benzoyl- oder Pikrinsäureverbindungen nicht zu erhalten. Es gelang weiter nur ausnahmsweise konstant siedende Fraktionen zu erhalten, da der Siedepunkt dieser hochmolekularen Phenole sich beim Umdestillieren wegen anfangender Zersetzung sehr leicht änderte. Da ausserdem die Quantität dieser hochsiedenden Fraktionen, wie aus der oben (S. 534) gegebenen Tabelle ersichtlich ist, nicht gross war, musste meistens auf die Isolierung reiner Phenole verzichtet werden.

Die über 250° siedenden Fraktionen gaben in verdünnter alkoholischer Lösung, erst mit Eisenchlorid und dann mit Natriumkarbonat versetzt, nachstehende Farbenreaktionen:

Fraktion $250-260^{\circ}$: Smaragdgrün und schmutzig braunviolett.

„ $260-270^{\circ}$: Bläulich smaragdgrün und rotviolett.

„ $270-280^{\circ}$: Grünblau und rotviolett.

„ $280-290^{\circ}$: Grünviolett und violett.

Zwei nach wiederholter Rektifikation konstant siedende Fraktionen wurden mit nachstehenden Resultaten analysiert:

Fraktion 260° bis 265° .

I. 0,2300 g Substanz gaben 0,6208 CO_2 und 0,1770 H_2O .

II. 0,2918 „ „ „ 0,7822 CO_2 „ 0,2208 H_2O .

Gefunden:

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$:

I.	II.	
C = 73,61 %	73,11 %	73,33 %
H = 8,55 %	8,41 %	8,89 %

Das untersuchte Phenol ist demnach wahrscheinlich irgend ein höheres Homologe des Guajakols, z. B. Methylpropylguajakol.

Fraktion 300° .

I. 0,2066 g Substanz gaben 0,5702 CO_2 und 0,1332 H_2O .

II. 0,2840 „ „ „ 0,7886 CO_2 „ 0,1848 H_2O .

Die Zahlen stimmen am besten mit der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Gefunden:

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$:

I.	II.	
C = 75,27 %	75,73 %	75,79 %
H = 7,16 %	7,23 %	7,37 %

Der nach Destillation der Phenole im Kolben zurückbleibende undestillierbare Rückstand lieferte keine krystallinischen oder einheitlichen Substanzen.

Kohlenwasserstoffe.

Nach Entfernung der Säuren und Phenole waren vom Teerdestillate noch die Kohlenwasserstoffe und andere indifferente mit Alkalien nicht reagierende Körper übrig. Sie wurden mit Wasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Das Destillieren gestaltete sich quantitativ folgendermaßen:

Aus 1 kg Flüssigkeit destillierten

	bis 100°		5 g
von 100	" 150°		16 "
" 150	" 200°		120 "
" 200	" 250°		63 "
" 250	" 300°		63 "
" 300	" 350°		358 "
" 350	" 390°		200 "
" 390	" 400°		132 "
	über 400°		26 "
Undestillierbarer Rückstand			17 "

Von irgend welcher eingehender Bearbeitung der Kohlenwasserstoffe wurde selbstverständlich gänzlich Abstand genommen. Erstens sind ja bekanntlich derartige Verbindungen in jedem Teer in überwältigender Anzahl und in fast unzertrennbaren Mischungen vorhanden und zweitens muss, um nur wenige dieser Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu gewinnen, in der Regel mit ausserordentlich grossen Quantitäten des Ausgangsmaterials gearbeitet werden. Ich beschränkte mich daher auf einige wenige orientierende Untersuchungen und Analysen.

Die ersten Fraktionen waren farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Von 150° an nahmen die Destillate gelbe, von 300° braune Farbe an und waren fluorescierend. Mit der steigenden Temperatur wurden die Fraktionen immer dickflüssiger, so dass die von etwa 300–400° übergehenden Portionen in der Vorlage zu einer festen Masse teilweise erstarrten. Die kleine über 400° destillierende Portion war wieder flüssig.

Die Fraktionen 160–190° verschiedener Teersorten bestehen, wie aus vielfachen früheren Untersuchungen hinlänglich bekannt, wesentlich aus Gemischen vieler Terpene. Die Verbrennungen mehrerer innerhalb dieser Grenzen übergehenden Destillate gaben mir dementsprechend Werte, die mit der prozentischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ genau oder annähernd übereinstimmten.

Die aus den Fraktionen 300 bis 400° gesammelten, bei Zimmertemperatur erstarrenden Anteile stellten nach Absaugen eine grünlichgelbe, butterähnliche Masse dar, die zum Teil blättrig und körnig kristallinische Struktur erkennen liess. Sie war in kaltem Alkohol

schwer, in heissem Alkohol sowie in Chloroform, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Sie wurde nach vielfachen Krystallisierungsversuchen aus verschiedenen Lösungsmitteln in einem Gemisch von Alkohol (2 Teilen) und Aceton (1 Teil) gelöst. Aus der ursprünglich braunen, nach Einwirkung von Tierkohle aber farblosen, fluorescierenden Lösung schieden sich in reichlicher Menge grosse, prachtvoll glänzende, weisse Blätter aus, die ein sehr reines und zur weiteren Bearbeitung einladendes Aussehen besaßen. Im Kapillarröhrchen erhitzt, wurden sie aber schon bei 59° weich, um erst gegen 95° vollständig zu schmelzen. Es waren noch ca. 30 Umkrystallisierungen nötig, um endlich chemisch reine, konstant bei $99,5^{\circ}$ schmelzende, schneeweiße, perlmutterglänzende Blätter zu gewinnen.

Zwei Verbrennungen gaben folgende Resultate:

I. 0,2608 g Substanz gaben 0,8834 CO_2 und 0,1798 H_2O .

II. 0,2272 " " " 0,7702 CO_2 " 0,1572 H_2O .

Gefunden:

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$:

I.	II.	
C = 92,38 %	92,45 %	92,31 %
H = 7,66 %	7,69 %	7,69 %

Der analysierte Kohlenwasserstoff ist das schon von Fehling im Nadelholzteer gefundene Reten.

Dieser Kohlenwasserstoff war in sehr bedeutender Menge vorhanden. Aus 30 Kilo Teer erhielt ich trotz der bei den vielen Umkrystallisierungen unvermeidlichen Verluste 250 g reines Reten.

Die vereinigten Mutterlaugen gaben auf Einengen wiederholt neue reichliche Ausscheidungen. Einheitliche und reine Substanzen gelang es aber aus diesem durch fraktionierte Krystallisierung nicht zu gewinnen. Die erhaltenen, bei höherem Schmelzpunkt blättrig krystallinischen, bei niedrigerem Schmelzpunkt mehr körnigen Ausscheidungen zeigten den verschiedensten Lösungsmitteln gegenüber die gleiche Löslichkeit und schieden sich beim Erkalten oder Stehenlassen wieder in intimer Mischung aus. Selbst das Konstantbleiben des Schmelzpunktes leistete für die Einheitlichkeit der Krystalle noch keine vollständige Sicherheit. Es wurde z. B., des reinen und schönen Aussehens wegen, das eine nicht zu schwere Reindarstellung zu versprechen schien, eine dem Reten unmittelbar nachfolgende Fraktion abermals und abermals umkrystallisiert, bis noch 50—60 Krystallisierungen den Schmelzpunkt 85° behielten. Zwei Verbrennungen ergaben 87,11—87,20 % C und 7,51—7,42 % H. Die Substanz war also erstens kein Kohlenwasserstoff und — wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigten — dazu auch kein reiner Körper. Die möglichst

einfache, den gefundenen Prozentzahlen entsprechende Formel ist nämlich $C_{28}H_{34}O$, die 87,34 % C, 7,50 % H und die Molekulargrösse 316 verlangt. Drei Bestimmungen nach der Gefriermethode ergaben aber 207, 217 und 219. Die analysierte Substanz war wahrscheinlich ein Paraffin, dem ein sauerstoffhaltiger, durch fraktionierte Krystallisation nicht entfernbare Körper noch beigemischt war. Es ist aus früheren Erfahrungen bekannt, dass es oft sehr schwierig ist, die festen Kohlenwasserstoffe in ganz reinem, vollständig sauerstofffreiem Zustande zu gewinnen. Das gewöhnliche feste „Paraffin“ z. B. enthält oft noch etwas Sauerstoff, der erst durch Erhitzen mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohr vollständig entfernt werden kann.

Viele andere lange Reihen fraktionierter Krystallisierungen gaben ähnliche Resultate. Das dürftige Resultat dieser mühsamen und zeitraubenden Arbeit blieb daher nur die Bestätigung der früheren Erfahrung, dass die Trennung der festen Teerparaffine eine schwierige Aufgabe ist.

Uebersicht der Resultate.

Der untersuchte Nadelholzteer enthielt:

4,75 % flüchtige Säuren (auf Essigsäure bezogen),
10,94 % Phenole,
60,80 % Kohlenwasserstoffe.

Folgende Säuren wurden nachgewiesen:

Ameisensäure,
Essigsäure,
Propionsäure,
Buttersäure (normale),
Valeriansäure (Renard),
Valeriansäure (normale),
Methyl-propyl-essigsäure,
Capronsäure (normale),
Oenanthsäure,
Caprylsäure (normale).

Wahrscheinlich vorhanden:

Pelargonsäure,
Caprinsäure und
Pimarsäure (optisch inaktiv).

Folgende Phenole wurden nachgewiesen:

Kresol,
Guajakol,
Kreosol,
Aethylguajakol,
Propylguajakol,
Phenol $C_{11}H_{10}O_2$ und
Phenol $C_{12}H_{14}O_2$.

Von den Kohlenwasserstoffen waren ca 14 % fest, ca. 86 % flüssig.