

Bav. 2469 / 1866, 2

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1866. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1866.

In Commission bei G. Franz.

2

60 6

Herr von Gorup-Besanez in Erlangen übersandte an den Herrn Baron von Liebig eine Abhandlung:

„Zur Kenntniss des Kreosots.“

Nach den Untersuchungen von Völckel¹⁾, mir²⁾ Hlasiwetz³⁾ und der jüngsten Mittheilung über diesen Gegenstand von H. Müller⁴⁾, durfte man die Frage, ob es wirklich ein von Phenylsäure wesentlich verschiedenes Kreosot gebe, wohl für endgültig erledigt halten. Die kürzlich von A. E. Hoffmann⁵⁾ veröffentlichte Arbeit hatte aber den Zweck das Gegentheil zu beweisen. Eine durch dieselbe mir abgedrungene Erwiderung⁶⁾, in der ich hervorhob, dass das von mir und Hlasiwetz untersuchte, aus Blansko stammende ächte Buchenholztherrkreosot, schon seit Jahren aus dem Handel verschwunden und in Deutschland solches ächte Kreosot überhaupt nicht mehr aufzutreiben sei, hatte zunächst die Folge, dass geh. Hofr. Fresenius so freundlich war, mich davon in Kenntniss zu setzen, dass „der Verein für chemische Industrie in Mainz“, seit mehreren Jahren ächtes Buchenholztherrkreosot fabricire und in grossen Mengen in den Handel bringe. Sein gleichzeitiges freundliches Anerbieten, mich zu einer etwaigen Untersuchung mit Material zu versehen, acceptirte ich um so dankbarer, als in der Voraussetzung, das fragliche Kreosot werde mit dem von mir und Hlasiwetz früher untersuchten identisch sein, ich hoffen durfte eine Frage zur Erledigung zu bringen, die sich

1) Völckel Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. LXXXVI. S. 66.

2) Gorup-Besanez ebenda Bd. LXXVIII. S. 231; LXXXVI. S. 223; XCVI. 39.

3) Hlasiwetz Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. CII. S. 145; CVI. S. 339.

4) H. Müller. Zeitschrift f. Chemie 1864. S. 703 u. Chem. News X. p. 269.

5) A. E. Hoffmann Journal f. pract. Chem. 1865. S. 225.

6) Journal f. pract. Chem. 1866. Hft. 1. S. 225.

auf die von mir dargestellten gechlorten Xylone bezieht. Ch. Gerhardt hat nämlich in seinem Lehrbuche⁷⁾ die von mir für das Hauptprodukt: das Hexachlorxylon aus den Analysen berechnete Formel $C_{12} H_6 Cl_6 O_2$ in die Formel $C_8 H_4 Cl_4 O_2$ umgeändert, indem er darauf hinwies, dass dadurch der Körper zum Homologen des vierfach gechlorten Chinons werde, mit dem er in seinen Eigenschaften und Umsetzungen, so grosse Uebereinstimmung zeige. So plausibel aber auch diese Gründe sein mochten, so stand der Adoption der Gerhardt'schen Formeln doch immer noch der Umstand im Wege, dass dieselben für das Hexachlorxylon 35,0 pCt. C und 51,8 pCt. Cl berechnen, während im Mittel 36,72 C und 50,57 Cl gefunden waren. Diese Abweichungen sind zu gross, um auf Rechnung von Beobachtungsfehlern gesetzt zu werden und ist diese Auslegung um so weniger zulässig, als ich auf Reinigung des Körpers durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol und wiederholte Sublimation grosse Sorgfalt verwendet hatte. Aber eine andere Möglichkeit liegt vor, nämlich die, dass der Körper ein Gemenge zweier nebeneinanderstehender Homologen war, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen zu Alkohol und in ihren Sublimationstemperaturen einander zu ähnlich sind, um sich auf diesem Wege von einander trennen zu lassen.

Diese Voraussetzung gewinnt in den unten folgenden Beobachtungen eine wesentliche Stütze.

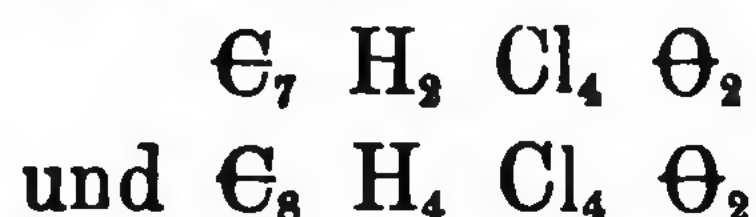
Das zu meinen Versuchen dienende rheinische Kreosot, nach der gütigen Mittheilung des geh. Hofrath Fresenius des Verwaltungsraths-Präsidenten „des Vereins für chemische Industrie in Mainz“, aus Buchenholztherr bereitet, ist eben- sowenig Phenylalkokol wie das böhmische und mährische, aber es ist auch nicht völlig identisch mit letzterem, in so

7) *Traité de Chimie organique* T. III. p. 24.

naher Beziehung es zu ihm auch steht. Identisch ist es wahrscheinlich mit dem von Völckel untersuchten, mit welchem es wenigstens in specifischem Gewicht, Siedepunkt und Elementarzusammensetzung vollkommen übereinstimmt. Gegen Eisenchlorid und gegen verdünnte Essigsäure verhält es sich wie das böhmische, wie denn auch sein Geruch von jenem des böhmischen nicht zu unterscheiden, aber von dem des Phenylalkohols wesentlich verschieden ist.

Bei der Behandlung des rheinischen Kreosots mit chorsaurem Kali und Salzsäure finden dieselben Erscheinungen statt, wie bei der gleichen Behandlung des von mir früher untersuchten und man erhält nach Beendigung der Einwirkung, goldgelbe glänzende Schüppchen in ziemlicher Menge. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und durch wiederholte Sublimation gereinigt, zeigte das Produkt in seinem Aeusseren die grösste Uebereinstimmung mit Hexachlorxylon, allein schon bei der Sublimation war mir aufgefallen, dass die zuerst sublimirenden Parthien von den zuletzt kommenden sich darin unterscheiden, dass erstere breite, irisirende, durchsichtige Blättchen darstellten, während letztere eine dichtere, undurchsichtige gelbe Krystallmasse bildeten.

In der That ist das durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch wiederholte Sublimation gereinigte Produkt ein Gemenge von zwei Homologen.

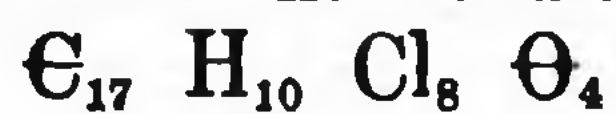


welche durch Behandlung mit Chloroform, worin der Körper $\text{C}_7 \text{H}_2 \text{Cl}_4 \text{O}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, während die Verbindung $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{Cl}_4 \text{O}_2$ sich darin löst, ohne Schwierigkeit getrennt werden können. Von diesen beiden Verbindungen macht die erstere den Hauptbestandtheil des Gemenges aus, während die letztere nach der Formel zusammengesetzt ist, die Gerhardt für das Hexachlorxylon vorschlug.

Hlasiwetz hat es durch seine gründlichen Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht, dass die durch trockne Destillation des Quajakharzes erhaltenen Oele in sehr naher Beziehung zum Buchenholztheerkreosot stehen, insoferne nämlich als Hauptbestandtheile des rohen Guajacols, die Verbindung $C_7 H_8 O_2$ und die homologe $C_8 H_{10} O_2$ anzusehen sind, während das Buchenholztheerkreosot hauptsächlich die Verbindung $C_8 H_{10} O_2$ enthält. Aber Hlasiwetz macht schon darauf aufmerksam, dass bei wiederholter Destillation seines aus der Kaliumverbindung $C_8 H_9 K O_2$ abgeschiedenen Oels die bei steigendem Siedepunkte übergehenden Parthieen eine der Formel $C_9 H_{12} O_2$ sich sehr nähernde Zusammensetzung zeigen; zwar ist er geneigt, diese Zusammensetzung der letzten Parthieen auf Rechnung einer beginnenden Zersetzung zu schreiben, allein die Möglichkeit, dass dieser Körper, als homologer schon in dem Oele und in dem Buchenholztheeröl-Kreosot, welches nach der in Blansko und Dobriss befolgten Methode aus Buchenholztheer bereitet wird, enthalten ist, scheint mir durch die Erwägungen von Hlasiwetz um so weniger ausgeschlossen, als sich daraus die gefundene Zusammensetzung des Hexachlorxylons auf sehr einfache Weise erklären liesse. So wie die aus dem rheinischen Kreosot erhaltenen chlorhaltigen Körper ein Gemenge der Verbindungen $C_7 H_2 Cl_4 O_2$ und $C_8 H_4 Cl_4 O_2$ sind, so wäre das Hexachlorxylon ein Gemenge der homologen Verbindungen $C_8 H_4 Cl_4 O_2$ und $C_9 H_6 Cl_4 O_2$. In der That stimmt die berechnete Zusammensetzung eines derartigen Gemenges zu gleichen Aequivalenten, mit der von mir gefundenen sehr nahe überein, was nachstehende Zusammenstellung zeigt.

Gefunden im Mittel.

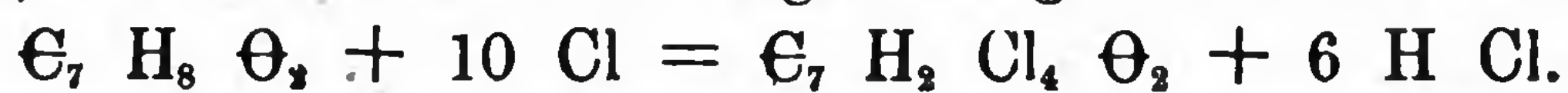
Berechnet n. d. Formel



Kohlenstoff	36,72
Wasserstoff	1,54
Chlor	50,57
Sauerstoff	11,17

36,30
1,78
50,53
11,39

Leider ist die Menge des mir noch zu Gebote stehenden Hexachlorxylons so gering, dass ich es dahingestellt lassen muss, ob es mir gelingen wird, damit zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen; sei dem aber, wie ihm wolle, so steht doch so viel fest, dass aus dem rheinischen Buchenholztheerkreosot zwei chlorhaltige Derivate erhalten werden können, die den gechlorten Chinonen homolog sind, und aus den Hauptbestandtheilen des rohen Guajacols und des rheinischen Buchenholztheerkreosots sich sehr einfach ableiten lassen, wienachstehende Formelgleichungen anschaulich machen.



Die Bestandtheile des rheinischen Buchenholztheerkreosots sind demnach die gleichen, wie jene des rohen Guajacols und es ist bemerkenswerth, dass auch das Verhalten beider so sehr ähnlich ist, dass man fragen muss, ob nicht beide Producte identisch sind. Man begegnet bei der Darstellung der Kaliumverbindungen gleichen Schwierigkeiten, erhält aber dieselben aus dem fraglichen Kreosot ebenso leicht, wie aus Guajacol, auf die Weise, dass man das Rohprodukt mit mässig starkem Ammoniakliquor öfters durchschüttelt, die stark gefärbte Laupe abzieht, das Oel wäscht, dann nochmals rectificirt, in dem gleichen Volumen Aether löst und die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung vermischt. Das Salz scheidet sich sofort in schneeweissen Krystallen aus, die aber am Lichte eine schwach röthliche Färbung annehmen. So wie das rohe Guajacol färbt sich auch das rheinische Kreosot sehr rasch dunkel bis schwarz und auch für sich nimmt es bald eine röthliche Färbung an.

Die durch die Untersuchungen von Hlasiwetz und H. Müller ermittelten Thatsachen, mit den so eben beschriebenen combinirt, lassen mir es kaum mehr zweifelhaft, dass auch bei der trocknen Destillation des Holzes, wie bei anderen

trockenen Destillationen, mehrfache homologe Produkte gebildet werden, die in die Furfuolreihe oder eine damit isomere gehören. Welche Glieder der Reihe in dem als Kreosot bezeichneten Rohprodukte vorwalten, ob die Verbindung $C_7 H_8 O_2$, oder $C_8 H_{10} O_2$ ob endlich $C_9 H_{12} O_2$ mag von der Temperatur, bei der man destillirt, von der Qualität des Holzes und vielleicht auch von der Dauer der Behandlung mit Kali und anderen Umständen bei seiner Darstellung abhängig sein.

Ich bin mit der weiteren Verfolgung des Studiums der chlorhaltigen Produkte und des Kreosots selbst beschäftigt und werde dieser vorläufigen Mittheilung demnächst eine ausführliche Beschreibung der Versuchsergebnisse in den Annalen der Chemie und Pharmacie folgen lassen.
