

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1867. Band I.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1867.

In Commission bei G. Franz.

Herr v. Gorup-Besanez in Erlangen übergibt durch den Herrn Vorstand eine Abhandlung:

„Pyrocatechin, ein Produkt der Einwirkung von Jod und Phosphor auf das rheinische Buchenholztheerkreosot“.

Seit meiner letzten Mittheilung habe ich die dort auf Grund des Studiums der chlorhaltigen Substitutionsprodukte ausgesprochene Ansicht: dass das rheinische Buchenholztheerkreosot als Hauptbestandtheil: die Verbindung $C_7 H_8 O_2$, neben etwas der Verbindung $C_8 H_{10} O_2$, enthalte, durch die Analyse der Kaliumverbindung und des daraus abgeschiedenen, der Formel: $C_7 H_8 O_2$, in seiner Zusammensetzung entsprechenden Oeles als die richtige constatirt. Durch die Untersuchungen von Hlasiwetz ist es aber erwiesen, dass das mährische, früher auch von mir untersuchte Kreosot, hauptsächlich die Verbindung $C_8 H_{10} O_2$, enthält. Mit dem mährischen scheint, den Beobachtungen von Hugo Müller zu Folge, das englische aus Stockholm-tar bereitete, identisch zu sein ¹⁾.

Indem Hugo Müller²⁾ auf sein Kreosot Jodwasserstoffsäure oder besser noch Jod und Phosphor einwirken liess, erhielt er neben überdestillirendem Jodmethyl aus dem Rückstande einen, mit Ausnahme der fehlenden Krystallisationsfähigkeit mit dem Pyrocatechin sehr ähnlichen syrup-

1) Nach einer gütigen Privatmittheilung von H. Müller in London.

2) Chem. News. X. p. 269. Zeitschrift für Chemie. 1864. S. 703.

artigen, destillirbaren Körper von der Formel: $C_7 H_8 O_2$. Diese Beobachtung veranlasste mich, das rheinische Buchenholztheerkreosot der Einwirkung des Jods und Phosphors zu unterwerfen. Indem ich mir die Schilderung der dabei auftretenden Erscheinungen, so wie die des chemischen Vorgangs vorbehalte, beschränke ich mich für jetzt auf die Mittheilung, dass Pyrocatechin (Brenzcatechin, Oxypheensäure) eines der Produkte der Einwirkung ist. Behandelt man den Retortenrückstand mit Wasser, sättigt die wässrige erhaltene Lösung mit kohlensaurem Baryt und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen dicklichen, flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, ein Filtrat liefert, welches im Wasserbade abgedampft, wobei sich die Flüssigkeit etwas röthlich färbt, stark glänzende farblose, durchsichtige rhombische Krystalle liefert; bei weiterem Abdampfen erstarrt das Ganze zu einer geblich gefärbten Krystallmasse. Dieselbe, in einer Presse wiederholt und stark ausgepresst und in dem von mir ³⁾ beschriebenen Sublimationsapparate der Sublimation unterworfen, schmolz wenige Grade über $100^{\circ}C$. zu einer bräunlichen Flüssigkeit und sublimirte vollständig bei 150° bis $160^{\circ}C$. in prachtvollen glänzenden breiten Blättern, ähnlich der Benzoësäure, während im unteren Uhrglase ein geringer, harzartiger, schwarzer Rückstand blieb.

Der so gereinigte Körper war nahezu geruchlos, von bitterlich-scharfem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether, reducirte salpetersaures Silber schon in der Kälte, Platinchlorid beim Erwärmen,

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII. S. 265.

färbte mit Kali versetztes schwefelsaures Kupferoxyd braun, eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali schwarz, veränderte Eisenvitriollösung nicht, wurde aber durch Eisenchlorid zuerst dunkelgrün, dann schwarz und nahm auf Zusatz von ätzenden Alkalien allmählich eine dunkelbraune Färbung an. Die Lösung gab endlich die von R. Wagner⁴⁾ zuerst angegebene charakteristische Reaktion: versetzte man nämlich eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid mit Weinsäure und Ammoniak und fügte etwas von der Lösung der Krystalle hinzu, so entstand sofort eine purpurviolette Färbung.

Alle angegebenen Eigenschaften und Reaktionen sind die des Pyrocatechins. Die Elementaranalyse des Sublimates gab die volle Bestätigung für die Natur desselben; sie führte zur Formel des Pyrocatechins:



Diese Beobachtung scheint mir deshalb von besonderem Interesse für die Frage der Natur des Kreosots zu sein, weil sie das Pyrocatechin als ein weiteres Glied der homologen Reihe ergiebt, zu welcher die Hauptbestandtheile des mährischen und rheinischen Buchenholztheerkreosot's gehören. Damit sind auch die Beobachtungen von Pettenkofer und M. Buchner⁵⁾ vollkommen im Einklange; nicht nur allein wiesen die letztgenannten Chemiker das Pyrocatechin als Bestandtheil des rohen Holzessigs nach, sondern sie zeigten, dass sich dieser Körper auch bei der trocknen Destillation des, durch Behandlung mit Alkalien von Gerbsäure befreiten Holzes bilde.

In meiner letzten Mittheilung hatte ich die Vermuthung

4) Journal. f. prakt. Chem. Bd. LII. S. 459.

5) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. XCVI. S. 186.

ausgesprochen, dass im mährischen Buchenholztheercreosot auch das Glied $C_9 H_{12} O_2$ der Reihe vorkommen und das von mir daraus dargestellte Hexachlorxylon ein Gemenge der homologen Verbindungen: $C_8 H_4 Cl_4 O_2$ und $C_9 H_6 Cl_4 O_2$ gewesen sein möge. Die Menge des mir noch von jener Untersuchung übrigen Material's würde nicht hingereicht haben, um darüber ins Klare zu kommen. Professor Hlasiwetz in Innsbruck hatte aber die grosse Freundlichkeit, mir den Rest seiner Präparate zu überlassen. Obgleich auch dieser ziemlich geringfügig war, so war er mir doch sehr werthvoll, denn er reichte hin, meiner Vermuthung den thatsächlichen Boden zu entziehen. Die Präparate von Hlasiwetz enthielten den Körper $C_8 H_4 Cl_4 O_2$, dann aber wahrscheinlich ein Gemenge der Verbindungen $C_8 H_6 Cl_3 O_2$ und $C_7 H_3 Cl_3 O_2$, von welchen letztere durch eine vollständige Analyse nachgewiesen, erstere aber aus einer Chlorverbindung erschlossen wurde. Das Hexachlorxylon war jedenfalls ein Gemenge der Körper $C_8 H_4 Cl_4 O_2$ und $C_8 H_6 Cl_3 O_2$ gewesen.
