

28. S. Marasse: Zweite Notiz über Rheinisches Buchenholztheerkreosot.

Nach den Arbeiten von Hlasiwetz, Hugo Müller und v. Gorup-Besanez über Buchenholztheerkreosot mußte man annehmen, daß dasselbe nur aus Guajacol, dem sauren Methyläther des Brenzkatechins und aus Kreosol, dem sauren Methyläther des Homobrenzkatechins bestände. In einer der Chemischen Gesellschaft im vorigen Jahre vorgelegten Mittheilung*) machte ich darauf aufmerksam, daß der zwischen 200° und 203° siedende Theil des Rheinischen Buchenkreosots bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, die von den für Guajacol oder Kreosol berechneten erheblich abweichen, ich zeigte, daß diese Zahlen mit denjenigen übereinstimmen, die sich für ein Gemenge aus ungefähr gleichen Theilen Cresylalkohol und Guajacol berechnen.

In der That gelang es mir, in dem zwischen 200° und 203° siedenden Theil des Rheinischen Buchenkreosots das Vorkommen von Cresylalkohol nachzuweisen, indem ich bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Kreosot Toluol erhielt, und indem ich durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff, besser Jodwasserstoff, auf Kreosot vom angegebenen Siedepunkt das darin vorkommende Guajacol in Jodmethyl und Brenzkatechin zerlegte, und darauf den bei 203° siedenden Cresylalkohol durch fractionirte Destillation aus dem Gemenge abschied.

Diese Resultate führten mich dazu, auch die höher und niedriger siedenden Destillate des Rheinischen Kreosots zu studiren, und theile ich im Folgenden die Ergebnisse dieser meiner Untersuchungen mit.

Das Rheinische Buchenholztheerkreosot kann man durch wiederholte fractionirte Destillation in drei bei constanten Temperaturen siedende Theile zerlegen, deren erster bei 184° übergeht, während der zweite bei 200°—203°, der dritte bei 217°—220° siedet.

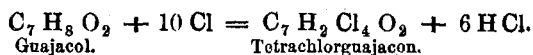
Der bei 184° siedende Theil erstarrt beim Erkalten, er zeigt die langen charakteristischen Nadeln des Phenylalkohols, und lieferte bei der Verbrennung Zahlen, welche mit den für Phenylalkohol berechneten übereinstimmen.

Das bei 200°—203° siedende Destillat ist, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung nachwies, ein Gemenge von Guajacol (Siedepunkt 200°) und Cresylalkohol (Siedepunkt 203°).

*) Diese Berichte Jahrg. I, pag. 99.

Der bei 217°—220° siedende Theil, in welchem Hlasiwetz und H. Müller Kreosol*) nachgewiesen haben, wurde mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt; ich erhielt dabei Jodmethyl, Homobrenzkatechin und Phlorylalkohol. Letzterer Körper wurde durch fractionirte Destillation aus dem Gemenge abgetrennt, er siedet bei 220° und gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche genau mit der für die Formel des Phlorylalkohols $C_8H_{10}O$ berechneten übereinstimmen.

Beim Behandeln von Buchenkreosot mit Salzsäure und chloresauerm Kali erhielt v. Gorup-Besanez Homologe des Chloranils; er erklärt die Entstehung des gechlorten Chinons mit 7 Atomen Kohlenstoff aus dem Guajacol durch folgende Gleichung:



In meiner ersten Notiz sprach ich die Vermuthung aus, daß das bei der Einwirkung der erwähnten Reagentien auf Buchenkreosot erhaltene Chinon nicht dem Guajacol, sondern dem gleichzeitig im Kreosot vorkommenden Cresylalkohol seinen Ursprung verdanke. Ich habe diese Vermuthung seither experimentell bestätigt. Ich habe auf reines Guajacol Salzsäure und chloresaueres Kali einwirken lassen, ohne eine Spur von Chinonen zu erhalten, wohl aber entstand das von v. Gorup-Besanez beschriebene gechlorte Chinon mit 7 Atomen Kohlenstoff beim Behandeln des Buchenholzkreosots vom Siedepunkt 200°—203° mit den erwähnten Reagentien.

Nachdem ich in dem höher siedenden Theil des Buchenkreosots das Vorkommen von Phlorylalkohol nachgewiesen habe, ist dadurch auch die Entstehung des gechlorten Chinons mit 8 Atomen Kohlenstoff bei der Einwirkung von Salzsäure und chloresauerm Kali, und des Phlorons $C_8H_8O_2$ bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf höher siedendes Kreosot**) befriedigend erklärt, besonders da schon Rommier und Bouilhon***) bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf den zwischen 195° und 220° siedenden Theil des sauren Steinkohlentheeröls Phloron dargestellt haben.

*) Der Name Kreosol scheint mir nicht glücklich gewählt, da er leicht zu Verwechslungen mit Kresol (Cresylalkohol) Veranlassung giebt. Eine von Hr. v. Gorup-Besanez in der Zeitschrift für Chemie, N. F. IV, pag. 393 veröffentlichte Notiz kann in Folge einer solchen Verwechslung leicht dahin mißverstanden werden, als habe Hr. v. Gorup schon früher auf die Möglichkeit hingewiesen, daß Cresylalkohol im Buchenkreosot vorkommt.

**) v. Gorup-Besanez und v. Rad. Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 560.

***) Jahresbericht 1862, 322.

Das Rheinische Buchenholztheerkreosot besteht nach meinen Untersuchungen aus folgenden zwei Reihen:

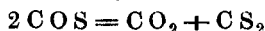
Phenolreihe:	Guajacolreihe:
$C_6 H_5 (OH)$ (Siedep. 184 ^o) Phenylalkohol.	
$C_6 H_4 \begin{cases} OH \text{ (Siedep. 203}^o) \\ CH_3 \end{cases}$ Cresylalkohol.	$C_6 H_4 \begin{cases} OH \text{ (Siedep. 200}^o) \\ OCH_3 \end{cases}$ Guajacol.
$C_6 H_3 \begin{cases} OH \text{ (Siedep. 220}^o) \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ Phlorylalkohol.	$C_6 H_3 \begin{cases} OH \text{ (Siedep. 217}^o) \\ CH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ Kreosol.

Berlin, Org. Labor. der Kgl. Gewerbe-Academie.

29. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Kohlenoxysulfids.

Vor einigen Jahren habe ich in dem Triäthylphosphin ein Reagens kennen gelehrt, welches den Nachweis der kleinsten Mengen von Schwefelkohlenstoff erlaubt. Bei dem Zusammentreffen beider Körper bilden sich schöne rothe Nadeln einer Verbindung von 1 Mol. Triäthylphosphin und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff. Die interessante Entdeckung des dem Schwefelkohlenstoff so nahe stehenden Kohlenoxysulfids von Than,*) welches nach in jüngster Zeit veröffentlichten Beobachtungen in mannigfaltigen Reactionen auftritt, liefs es wünschenswerth erscheinen, das Verhalten auch dieser neuen Verbindung zu dem Triäthylphosphin zu studiren. Lieferte dieselbe eine ähnliche Triäthylphosphinverbindung wie der Schwefelkohlenstoff, so war die Phosphorbase ohne Weiteres als Reagens auf Schwefelkohlenstoff nicht mehr zu verwerthen.

Als das aus Schwefelcyanalium entwickelte Kohlenoxysulfid in einen kleinen Ballon geleitet wurde, dessen Wände mit einigen Tropfen Triäthylphosphin befeuchtet waren, bekleidete sich das Glas alsbald mit einem rothen Krystallnetze, und ich glaubte schon, dafs das Oxy-sulfid ein dem Sulfide analoges Verhalten zeige. Eine genauere Untersuchung, zumal die Schwefelbestimmung, zeigte aber, dafs die entstandenen Krystalle mit den von dem Schwefelkohlenstoff gelieferten identisch sind. Es waren also zwei Fälle denkbar; entweder das Kohlenoxysulfid zerlegte sich in Gegenwart des Triäthylphosphins in Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff



*) Ann. Chem. Pharm., Suppl. V., 286.