

Mittheilungen.

202. C. Liebermann: Ueber Cörolignon, ein Nebenprodukt bei der Holzessigfabrikation.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. August vom Verfasser.)

Mit dem Namen Cörolignon bezeichne ich, um an ihre Farbe und Abstammung zu erinnern, eine blaue Substanz, welche sich bei der fabrikmässigen Reinigung der rohen Holzessigsäure bildet und zuerst in der Holzessigfabrik des Hrn. Th. Lettenmayer in Königsbronn beobachtet worden ist. Eine Probe derselben erhielt ich durch die Güte der HH. Geb. Rath v. Fehling und Prof. V. Meyer, welche beobachtet hatten, dass sich diese Verbindung in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe gerade wie das früher von mir beschriebene Chrysochinon löst. Später hat mir auf meine Bitte Herr Lettenmayer selbst mit der freundlichsten Bereitwilligkeit eine grössere Menge der Substanz zur Untersuchung zukommen lassen.

Bei der Fabrikation des Holzessigs wird der behufs Gewinnung von Methylalkohol dargestellte rohe holzessigsäure Kalk zunächst zur Trockene gebracht, dann in Destillirgefässen mit der zur Zerlegung nöthigen Menge Salzsäure versetzt und die freigemachte Essigsäure abdestillirt. Wenn Letztere mit kleinen Mengen einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali in der Kälte stehen gelassen wird, so zeigen sich bald an ihrer Oberfläche blaue Häute, die allmählig zu Boden sinken und einen violetten Absatz bilden.

Es ist dies das rohe Cörolignon, welches durch Schlämmen weiter gereinigt werden kann. Unter dem Mikroskop erweist es sich als in kleinen Nadeln krystallisirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf, aber es gelingt nicht, es aus dieser Lösung unverändert wieder abzuschcheiden. Mit Kali erwärmt zeigt es bemerkenswerthe Reactionen. Zuerst giebt es damit eine grüne Lösung, die sehr schnell in Gelb übergeht; concentrirt man bis zum Schmelzen des Kalis, so löst sich in einem bestimmten Moment die braune Schmelze mit sehr intensiv violetter, aber unbeständiger Farbe in Wasser, den kalischen Lösungen des Blauholzes ähnlich. Aber auch bei diesen Reactionen ist das Cörolignon in andere, sehr schwer fassbare Verbindungen verwandelt. Der weitere Umstand, dass das Cörolignon in allen üblichen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, und dass es beim Erhitzen unzersetzt weder sublimirt, noch destillirt, schien die Reindarstellung dieser Substanz, die sich nach dem Schlämmen noch stark aschehaltig erwies, anfangs verhindern zu wollen.

Doch nimmt Phenol in der Kälte die Verbindung mit rother Farbe auf, die filtrirte Lösung giebt mit Alkohol oder Aether einen

dunkelstahlblauen Niederschlag hübscher feiner Nadeln, welche nach dem Auswaschen vollkommen reines Cörolignon sind.

Das Cörolignon besitzt eine mit den Formeln $C_{15}H_{14}O_6$ oder $C_{30}H_{30}O_{12}$ stimmende Zusammensetzung. Es ist eine sehr beständige, wie erwähnt fast ganz unlösliche Verbindung. Es ist kein Farbstoff, färbt weder direct noch mit Beitzen an. Mit Essigsäureanhydrid giebt sie ein farbloses krystallinisches Produkt, durch starke Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160° entsteht der bei der Kalireaction erwähnte Farbstoff, der sich in Aether fast farblos löst, unter der Luftpumpe amorph eintrocknet und alkalische Flüssigkeiten mit prachtvollem, unbeständigem Blau färbt.

Da das Cörolignon unlöslich in Essig und nichtflüchtig ist, so kann es in der umdestillirten Essigsäure unmöglich als solches enthalten sein, sondern muss während des nach der Destillation angewendeten Verfahrens aus irgend einer andern Substanz entstehen, wobei der Zusatz von saurem chromsaurem Kali besonders in die Augen fällt. In der That beruht die Reinigung mit diesem Mittel darauf, dass jeder rohe Holzeßig auf Zusatz desselben einen reichlichen braunen Niederschlag abscheidet. Es ist mir gelungen, in diesem Niederschlag für eine Anzahl von mir untersuchter roher Holzeßige die stete Anwesenheit von Cörolignon nachzuweisen. Man braucht nur 30—40 C. C. des Essigs mit $\frac{1}{4}$ Volum gesättigter chromsaurer Kalilösung in der Kälte zu versetzen, den ausgewaschenen Niederschlag nach einander mit Alkohol und Eisessig auszukochen, zu trocknen und wie oben mit Phenol zu behandeln, um dieses sich röthen zu sehen, und im Filtrat mit Alkohol nach einiger Zeit den blauen Niederschlag zu erhalten.

Dieser Versuch zeigt, dass das Cörolignon von den Holzeßigfabrikanten bisher deshalb übersehen worden ist, weil es sich bei etwas von dem Lettenmayer'schen abweichendem Verfahren zugleich mit einer Anzahl anderer es verdeckender und übrigens zur Untersuchung wenig einladender Verbindungen abscheidet; er zeigt aber auch, dass die Menge der im Holzeßig vorhandenen, Cörolignon erzeugenden Verbindung durchaus nicht gering ist. Ob alle Holzsorten gleichmässig diese Verbindung liefern, habe ich bisher durch Versuche noch nicht entschieden. Der in Königsbrunn producirte Holzeßig wird sowohl aus Buchen- als aus Birkenholz dargestellt, und bei beiden wurde die Bildung von Cörolignon gleichmässig beobachtet; die von mir untersuchten Holzeßige rührten theils von Buchenholz her, theils liess sich ihr Ursprung nicht feststellen.

Da das Cörolignon aschefrei dargestellt war, also kein Farblack sein konnte, so lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe durch die oxydirende Wirkung des chromsauren Kalis auf einen im Essig

vorhandenen Körper entstanden sei. Ich versuchte daher, durch Reduction des Cörolignons zu diesem zurückzugelangen.

Mit Zinn und Salzsäure gekocht, geht das Cörolignon bald farblos in Lösung. Wird diese mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich momentan dunkel braunroth, ähnlich wie eine mit demselben Reagens versetzte Rhodankaliumlösung, gleich darauf fällt Cörolignon in schönen violetten seideglänzenden Krystallen aus.

Die bei der Reduction entstandene Verbindung, welche ich Hydrocörolignon nenne, lässt sich auf diese Weise schwer rein gewinnen. Sie wird auch in einer etwas complexen Reaction bei der ersten Einwirkung von Kali auf Cörolignon erhalten. Erwärmt man dies mit wenig Wasser und etwas Stangenkali, so erstarrt bald die Masse zu einem gelben Brei eines Kalisalzes, der mit Salzsäure zersetzt und ausgewaschen wird. Die harzige Masse löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus leicht in farblosen Krystallen von messbarer Grösse.

Am raschesten aber findet die Reduction mit gelbem Schwefelammonium statt. Sie ist momentan und von Wärmeentwicklung begleitet. Die Masse wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol krystallisirt.

Ebenso giebt wässrige schweflige Säure bei 170° Hydrocörolignon in schönen Krystallen; die Reduction mit Natriumamalgam giebt ein weniger gutes Resultat.

Das Hydrocörolignon ist in Alkohol und Essigsäure, wenig in Wasser löslich. Es schmilzt bei 190° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Das Destillat erstarrt zu langen farblosen Krystallen. Es ist mit Essigsäuredämpfen, obwohl nur in geringer Menge flüchtig. Mit jedem Oxydationsmittel, chromsaurer Kalilösung, Eisenchlorid, Chlor- und Bromwasser, Salpetersäure, Kupfer- und Silbersalzen, verwandelt es sich in Cörolignon. Mit Eisenchlorid lässt es sich titriren; so lange noch Hydrocörolignon in Lösung ist, giebt gelbes Blutlaugensalz keine Reaction von Berlinerblau. Seine Zusammensetzung ist $C_{15}H_{16}O_6$. Mit Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl erhält man den entsprechenden des Cörolignons ähnliche Verbindungen; beim Glühen mit Zinkstaub reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orange Farbe, die beim Erwärmen in Fuchsinroth übergeht. Es gelang nicht, das Hydrocörolignon nach Art des Indigweiss in der Küpe zum Färben zu benutzen.

Es unterliegt nach dem Vorerwähnten keinem Zweifel, dass das Hydrocörolignon als das unmittelbar Erzeugende des Cörolignons im Holzessig zu betrachten ist. Beim fabrikmässigen Abdestilliren des Holzessigs nach der Zersetzung des essigsäuren Kalks mit Salzsäure geht aber jedenfalls nur ein kleiner Theil des vorhandenen Hydrocörolig-

nons mit über, während die grösste Menge im Destillirgefäss zurückbleibt. Denn wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, destillirt aus einer Lösung von Hydrocörolignon in Essigsäure dasselbe in grösserer Menge erst dann über, wenn ein Theil der Retortenwandungen überhitzt ist; aber in Folge der Unlöslichkeit des Oxydationsprodukts sammeln sich dennoch in der Fabrikation so bedeutende Mengen Cörolignons an, dass es unbedingt centnerweise gewonnen werden kann.

Die Analysen, sowie das Verhalten des Cörolignons und Hydrocörolignons zeigen, dass Letzteres eine zu den höheren Phenolen gehörende Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$ ist, deren „grünes Hydrochinon“ $C_{30}H_{30}O_{12}$ oder Chiron $C_{15}H_{14}O_6$ das Cörolignon ist. Zwischen beiden letzteren Formeln kann die Analyse kaum mehr entscheiden. Ich gebe aber auch diese Formeln nur als empirische, der procentischen Zusammensetzung entsprechende. Bei der Formulirung ist hier um so mehr Vorsicht geboten, als das Cörolignon beim Stehen mit concentrirter Schwefelsäure unter schwacher Selbsterwärmung in eine Verbindung übergeht, die aus Alkohol in schönen braunrothen, äusserlich dem Isatin ähnlichen Krystallen erhalten wird, welche dieselbe Zusammensetzung wie Cörolignon zeigen, und bei denen dennoch eine glatte Reduction zu Hydrocörolignon nicht gelingt. Dagegen berechtigen die zahlreichen Derivate dieser reactionsfähigen Verbindungen zu der Hoffnung, dass es bald glücken dürfte, den rationellen Formeln und der Natur dieser interessanten Körpergruppe näher zu treten.

Es scheint mir übrigens schon jetzt unzweifelhaft, dass man es hier mit einem weniger entfernten Zersetzungsprodukt der Holzfaser oder der inkrustirenden Substanz als in den bisher bekannten Destillationsprodukten des Holzes zu thun hat.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

203. M. Nencki und E. Ziegler: Die Oxydation des Campher-cymols im Thierkörper.

(Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

In einer in Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv*) bereits vor 2 Jahren gedruckten Arbeit, hat der Eine von uns das bemerkenswerthe Verhalten der aromatischen Verbindungen im Thierleibe hervorgehoben. Man konnte nämlich auf Grund der bis dahin

*) M. v. Nencki: Die Oxydation der aromatischen Verbindungen im Thierkörper. Archiv vom Jahre 1870, S. 399.