

heit der Reactionen, in denen sie sich bilden. Kein Wunder, dass die Industrie nicht gezögert hat, von dem neuerschlossenen Gebiet alsbald Besitz zu ergreifen.

Ich hatte nur kleine Mengen Resorcin und Phtalsäure zur Verfügung, allein sie waren hinreichend, um im Laufe weniger Stunden eine erhebliche Menge von Fluorescin mit allen Eigenschaften, wie sie Hr. Baeyer beschreibt, zu erhalten. Versetzt man eine Lösung von Fluorescin in Eisessig mit ein Paar Tropfen Brom, so wird letzteres augenblicklich fixirt. Wasser bringt nunmehr in dieser Lösung einen röthlichen Niederschlag hervor, welcher sich in Ammoniak und verdünnter Natronlauge mit der prachtvollen, das Eosin charakterisirenden, granatrothen Farbe löst. Auf Zusatz einer reichlichen Menge von Wasser zeigen sich die unverkennbaren Fluorescenzerscheinungen des Eosins, zumal die accessorische rosenrothe Tinte, welche dem nicht gebromten Körper abgeht. Die Lösung des röthlichen Niederschlags in heissen Eisessig liefert beim Erkalten genau dieselben gelblichen Prismen der Säure, welche aus dem Handelsprodukt erhalten worden waren.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne dankend der sehr werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir ein talentvoller junger Chemiker, Hr. Julius Uppenkamp, Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

19. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Buchenholztheeröls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVIII.)

Vor einiger Zeit bin ich bei der Untersuchung einiger hochsiedender Bestandtheile des Buchenholztheers auf einige phenolartige Verbindungen gestossen, welche sich durch die Leichtigkeit charakterisiren, mit der sie sich bei der Oxydation in krystallisirte Produkte verwandeln¹⁾. Die Fortsetzung dieser Untersuchung ist durch die Schwierigkeit der Beschaffung des geeigneten Materials für die Darstellung der Verbindungen verzögert worden. In letzter Zeit bin ich aber durch die Güte meines Freundes, des Hrn. Prof. Fresenius, sowie des Hrn. Dr. F. Rumpf in Frankfurt a. M. mit reichlichen Quantitäten der hochsiedenden Rohsubstanz versehen worden, so dass ich es unternehmen konnte, den Fragen, welche diese Körper anregen, weiter nachzugehen. Es sei gestattet, schon heute der Gesellschaft einige neuere Beobachtungen über diese Verbindungen vorzulegen.

Ich habe bereits früher angeführt, dass sich aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers eine bei 270⁰ siedende Flüssigkeit isoliren lässt, welche sich mit Kaliumbichromat in den schönen Körper

¹⁾ Hofmann, diese Ber. VII, 78.

verwandeln lässt, welchen Hr. Liebermann vor einiger Zeit unter dem Namen Cörolignon beschrieben hat. Es wurde aber gleichzeitig, erwähnt, dass neben dem Cörolignon in diesem Oxydationsprocess eine prachtvolle, in langen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung auftritt, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe auflöst. Durch häufiges Fractioniren und mehrfaches Umkrystallisiren des aus dem ganz hochsiedenden Antheile dargestellten Natriumsalzes ist es mir nunmehr gelungen, ein bei 285° siedendes Oel zu isoliren, welche bei der Oxydation keine Spur von Cörolignon mehr giebt, dagegen reichliche Mengen des gelben Körpers liefert. Das hochsiedende Oel hat nach mehrfachen Analysen die Zusammensetzung

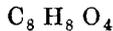


welche Formel durch die Untersuchung eines schönen bei 108—109° schmelzenden Bromderivats

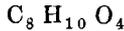


gestützt wird.

Das gelbe Oxydationsproduct ist eine chinonartige Verbindung. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

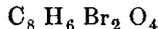


ausgedrückt. Mit Reductionsmitteln behandelt, geht dasselbe in einen Hydrokörper



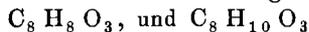
über, welcher in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Die Umwandlung und Rückbildung des Chinons geht so leicht von statten, dass sich der Process quantitativ verfolgen liess und eine Molekularbestimmung des Chinons gestattete.

Brom verwandelt das Chinon in prachtvolle, rothe, bei 175° schmelzende Krystalle, welche nach der Formel:



zusammengesetzt sind.

Das gelbe Chinon gewinnt ein erhöhtes Interesse durch die Mittheilung, welche Hr. Fittig der Gesellschaft in der heutigen Sitzung über ein aus dem Mesitylendiamin gewonnenes Chinon gemacht hat. Die von demselben beschriebenen Verbindungen haben die Formeln:



welche sich von den Formeln meiner Körper nur durch 1 Atom Sauerstoff unterscheiden, welches sie weniger enthalten.

Ich beuge mich für heute jeder Interpretation der oben beschriebenen Substanzen, da ich diese Untersuchung, bei welcher ich gleichfalls von Hrn. Jul. Uppenkamp mit grossem Eifer und Geschick unterstützt worden bin, noch etwas weiter zu führen gedenke.

Ich habe bei dieser Arbeit begreiflich auch die ältere Literatur über den Buchenholztheer sorgfältig durchgesehen. Beim Durchlesen der Reichenbach'schen Arbeiten kann man sich alsbald nicht der Ueberzeugung verschliessen, dass das Cörolignon mit dem Reichenbach-

schen Cedrret identisch ist. Hr. Liebermann, dem ich diese Bemerkung mittheilte, weil er in seiner Abhandlung¹⁾ die erste Beobachtung des Cörlignon Hr. Lettenmayer zuschreibt, machte mich darauf aufmerksam, dass Reichenbach auch bereits von anderer Seite, namentlich von Hr. C. Marx Gerechtigkeit geworden ist. Diese Notiz ist indessen, da sie einem Localblatt²⁾ abgedruckt, nur durch Wagner's Jahresbericht³⁾ zugänglich geworden ist, nur wenig bekannt geworden, und Reichenbach verdient um so mehr als Entdecker des Cörlignon proclamirt zu werden, da er die Körper mit einer Präcision beschrieben hat⁴⁾, welche nichts zu wünschen übrig lässt. In seiner Abhandlung ist das Cedrret in der That so anziehend geschildert, dass es nur zu verwundern ist, wie ein Körper von so reizenden Eigenschaften dreissig Jahre lang unbeachtet bleiben, man möchte sagen in Vergessenheit gerathen konnte.

1) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. CLXIX, 221.

2) C. Marx, Württembergisches Gewerbeblatt 1874, No. 8, 85.

3) Wagner, Jahresb. 1872, 827.

4) Berzelius giebt in seinem Jahresbericht (XV, 408) die Beobachtungen Reichenbach's über das Cedrret in folgenden Worten: Reichenbach hat aus den Produkten der trockenen Destillation noch einen Körper dargestellt, dem er den Namen Cedrret beigelegt hat. Er ist nicht als solcher fertig in den Emphyreumaten enthalten, sondern er entsteht aus einem anderen Stoffe während der Behandlung. Kleine Proben von diesem Stoffe zeigte Hr. Reichenbach bei der Versammlung der Naturforscher in Prag vor. Das Cedrret wird nur in kleinen Mengen erhalten, und seine Darstellung erfordert diejenige Uebung in der Behandlung und Erkennung der Brennstoffe, worin der Entdecker seine Meisterschaft so vielfach bewährt hat.

Das rectificirte Brandöl, welches durch Umdestillirung des Theers von Buchenholz erhalten wird, wird mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden vom ungelösten entfernt und mit Essigsäure gesättigt. Es scheidet sich hierbei ein Theil Oel aus, ein anderer wird durch Destillation des essigsauren Kali's erhalten. Wenn ungefähr ein Drittel übergangen ist, so prüft man, ob das nun übergangene mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt. Sobald dieses geschieht, sammelt man das folgende getrennt auf. Alle leicht Sauerstoff abgebende Substanzen bringen diese rothe Färbung im Destillat hervor, wie zum Beispiel chromsaures Kali mit Weinsäure versetzt. Bei Zusatz dieser Stoffe entsteht nach fünf Minuten ein rother, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam daraus absetzt und alsdann die Flüssigkeit farblos hinterlässt. Auch der Sauerstoff der Luft bringt diese Veränderung hervor. Dieser Stoff ist nun das Cedrret, welcher Name aus *Cedrium*, Theerwasser, und *rete*, Netz, zusammengesetzt ist, weil die Krystalle auf dem Filter sich wie ein Netz gruppieren. Das Cedrret hat folgende Eigenschaften. Es krystallisirt in feinen, rothen Nadeln, lässt sich anzünden und verbrennt mit lodender Flamme ohne Rückstand. Es schmilzt nicht, zersetzt sich schon bei gelinder Hitze und wird in höherer verkohlt. Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigoblaue Farbe auf. Beim Erwärmen des Gemisches findet Bräunung und Zersetzung Statt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, allen Aethern, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Eupion, Pikamar, Steinöl, Mandelöl und vielen anderen Flüssigkeiten. Kreosot löst es mit Purpurfarbe auf, und es wird durch Alkohol wieder daraus krystallinisch gefällt. Diese Lösung in Kreosot wird sowohl durch Sonnenlicht als Erhitzung zersetzt, und das Cedrret zersetzt und gelb gefärbt. Reichenbach glaubt, dass dieses Verhalten zu Kreosot den Schlüssel geben werde zu den vielen am Theer und dessen Educten beobachteten Farbveränderungen.