

Salpetersäure giebt damit Nitrosubstitutionsproducte. Oxydirende Agentien führen die Verbindung leicht in reine, bei 174° (uncorr.) schmelzende Dimethylprotocatechusäure (Dimethoxybenzoësäure) über.

Aethyl- sowohl wie Methylvanillin besitzen einen deutlichen Vanillegeruch.

### 336. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheerkreosots.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die bis 230° siedenden Antheile des Holztheerkreosots sind zuletzt von S. Marasse<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden. Derselbe hat nachgewiesen, dass darin neben Guajacol und Kreosol auch Phenol und Homologe des Phenols, Kresol und Phlorol, vorkommen und dass man das Gemisch dieser Verbindungen durch fractionirte Destillation in drei Theile zerlegen kann, von denen der unter 199° siedende wesentlich Phenol, der zweite zwischen 200—203° siedende fast ausschliesslich Guajacol und Kresol und der dritte um 220° siedende ueben geringen Mengen der in den niederen Fractionen vorhandenen Körper Kreosol und Phlorol enthält.

Phenol und Guajacol (Methylbrenzcatechin) sind gut charakterisirte Substanzen; das im Holztheer vorkommende Kresol ist, wie Marasse gezeigt hat, da durch Oxydation seines Methyläthers Anissäure entsteht, Parakresol; über die Stellung dieser Verbindungen im chemischen Systeme kann daher kein Zweifel obwalten.

Dies ist nicht in gleicher Weise bei den Hauptbestandtheilen der um 220° siedenden Fraction, Kreosol und Phlorol der Fall.

Man hat das Kreosol Homoguajacol genannt, ohne jedoch vorher entschieden zu haben, dass dasselbe in der That ein methylirtes Methylbrenzcatechin und nicht ein methylirtes Methylresorcin oder Methylhydrochinon ist; man weiss ferner nicht, ob das Kreosol von der Protocatechusäure oder einer der anderen dibydroxylierten Benzoësäuren abzuleiten ist.

Das Phlorol des Holztheerkreosots muss, da eine gleich zusammengesetzte, bei der nämlichen Temperatur (220°) siedende Verbindung aus der ausser einer Phenolhydroxylgruppe nur eine Seitenkette enthaltenden Phloretinsäure entsteht, und diese, wie vor einigen Monaten Körner und Corbetta<sup>2)</sup> gezeigt haben, durch Methylirung und nacherige Oxydation in Anissäure übergeführt wird, als Paräthylphenol angesprochen werden; jedoch ist diese Auffassung durch directe Versuche bei dem fraglichen Phlorol nie constatirt worden.

<sup>1)</sup> S. Marasse, Ann. Chem. Pharm. CLII, 59.

<sup>2)</sup> W. Körner und P. Corbetta, *Monit. scientif.* 1875, Juillet 650.

Die bis 230° siedenden Antheile des Holztheerkreosots enthalten ausser den sauer reagirenden, in kaustischen Alkalien löslichen phenolartigen Verbindungen noch reichliche Mengen indifferenten, in verdünnter Kali- oder Natronlauge unlöslicher Oele, welche bislang nie mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden sind.

Wir haben in Gemeinschaft eine Arbeit begonnen, um die chemische Natur der erwähnten Verbindungen aufzuklären.

Zu den folgenden Versuchen wurde rheinisches Holztheerkreosot verwandt, aus welchem man den zwischen 200 — 230° siedenden, also von Phenol fast freien Antheil durch wiederholte fractionirte Destillation isolirt hatte.

Letzterer wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung längere Zeit mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Kaliumhydrat geschüttelt. Sehr concentrirte Kalilauge darf man nicht anwenden, da diese auch indifferente, nicht phenolartige Substanzen aufnimmt. Eine ähnliche Beobachtung hat Müller<sup>1)</sup> bereits bei der Reinigung des Phenols *par excellence* gemacht. Die, die indifferenten Oele enthaltende Aetherschicht wurde durch den Scheidetrichter von der alkalischen Lösung getrennt und letztere nochmals mit reinem Aether geschüttelt, um Spuren darin suspendirt vorhandener Verunreinigungen zu entfernen. Sie wurde darauf mit Schwefelsäure angesäuert und das dadurch gefällte Oel in Aether aufgenommen. Man destillirte den Aether auf dem Dampfbade ab und unterwarf den öligen Rückstand der fractionirten Destillation.

Derselbe wird auf diesem Wege in zwei Hauptfractionen zerlegt, von denen die eine zwischen 195—212°, die andere zwischen 217—226° siedet.

Die erstere enthält Guajacol und Kresol, die letztere die in Frage kommenden Verbindungen, Kreosol und Phlorol; sie allein wurde daher weiter verarbeitet. Wir haben unser Augenmerk zunächst auf das darin vorhandene Kreosol gerichtet.

#### Methylkreosol (Dimethylhomobrenzcatechin).

Aus dem zwischen 217—226° siedenden Antheile des Holztheerkreosots lässt sich nach Hlasiwetz<sup>2)</sup> reines krystallisirtes Kreosolkalium abscheiden, wenn man eine Lösung desselben in dem gleichen Volumen Aether mit einem geringen Ueberschuss von sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge versetzt. Nach unseren Versuchen wird ein von Phlorolkalium nahezu freies, wenngleich stets braun gefärbtes Kreosolkalium auch erhalten, wenn man eine alkoholische mit Alkali im gelinden Ueberschuss versetzte Lösung des obigen Gemisches von Kreosol und Phlorol auf dem Wasserbade bis zur begin-

<sup>1)</sup> Müller, Dingl. pol. Journ. CLXXIX, 461.

<sup>2)</sup> Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CVI, 340.

nenden Krystallisation eindampft, die Masse darauf erkalten lässt und den dabei resultirenden Krystallbrei scharf zwischen Fliesspapier abpresst.

Das so gewonnene rohe Kreosolkalium wurde in Methylalkohol gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und das Gemisch 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man destillirte das nicht angegriffene Jodmethyl und den grössten Theil des Methylalkohols auf dem Dampfbade ab und versetzte den Rückstand mit Wasser, wodurch ein schweres Oel abgeschieden wurde. Man schüttelte letzteres mehrfach mit verdünnter Kalilauge, um darin vorhandene unveränderte Phenole zu entfernen und unterwarf es darauf der fractionirten Destillation. Der grössere Theil ging zwischen 214 bis 218° über.

Die so isolirte Verbindung ist, wie aus der im Folgenden beschriebenen Zersetzung derselben erhellt, fast reines Methylkreosol.

Die im Holztheerkreosot vorhandenen phenolartigen Verbindungen werden sämmtlich, wenn man alkoholische Lösungen derselben mit Eisenchlorid versetzt, charakteristisch und meist grün gefärbt; eine gleiche Reaction geben die rein anisolartigen Verbindungen, also auch Methylguajacol und Methylkreosol nicht mehr; man kann sich daher mit Hülfe dieser Reaction leicht überzeugen, ob die Phenole vollständig in die entsprechenden Aether übergeführt worden sind.

Methylkreosol ist eine wasserhelle, specifisch schwere Flüssigkeit, im reinen Zustande von nicht unangenehmem Geruch, es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

#### Dimethylprotocatechusäure.

Das Methylkreosol wurde durch Erhitzen mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung oxydirt; man wandte auf 1 Theil Methylkreosol etwa  $2\frac{1}{2}$  Theile Kaliumpermanganat und 150 Theile Wasser an. Sobald die anfangs tiefrothe Flüssigkeit entfärbt war, filtrirte man von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, dampfte das Filtrat, zuletzt auf dem Wasserbade, auf ein geringes Volum ein und versetzte die concentrirte, noch heisse Lösung mit überschüssiger Salzsäure. Beim Erkalten scheiden sich lange Prismen einer Säure ab, welche durch die Analyse unschwer als Dimethoxybenzoesäure erkannt wurde.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	59.34	59.57	58.91
H <sub>10</sub>	10	5.49	5.79	5.63
O <sub>4</sub>	64	—	—	—
	182			

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 174° und geht bei gelindem Schmel-

zen mit Kaliumhydrat glatt und ohne Bräunung in Protocatechusäure über. Sie wird durch den Schmelzpunkt und die soeben angeführte Zersetzung als Dimethylprotocatechusäure charakterisirt.

Kreosol ist danach in der That ein Abkömmling der Protocatechusäure und als methylirtes Methylbrenzcatechin oder Homogujacol aufzufassen.

#### Indifferente Oele des Holztheerkreosots.

Die, die indifferenten Oele enthaltende ätherische Lösung wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, bis durch die oben erwähnte Eisenchloridreaction keine phenolartigen Körper mehr darin nachgewiesen werden konnten. Man verjagte den Aether auf dem Wasserbade und unterwarf den Rückstand der fractionirten Destillation. Es wurde dabei ein zwischen 214—218° siedendes Oel isolirt, welches, da es bei der Oxydation in Dimethylprotocatechusäure überging, unschwer als Methylkreosol oder Dimethylhomobrenzcatechin erkannt wurde. In den indifferenten Oelen sind ausser Methylkreosol noch niedriger und namentlich auch höher bis 250° siedende Verbindungen, wahrscheinlich neutrale Methyläther von Guajacol, Phlorol und von Homologen des Kreosols enthalten. Wir hoffen in Bälde, die Untersuchung auch dieser Verbindungen abschliessen und über die Resultate derselben, sowie über die mit Phlorol angestellten Versuche der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Anmerkung. Es ist wahrscheinlich, dass die im Holztheerkreosot vorkommenden, in naher Beziehung zu der Protocatechusäure stehenden Verbindungen (Guajacol, Kreosol, Methylkreosol etc.) bis zu einem gewissen Grade präformirt im Holze vorhanden sind. Auch Marasse deutet (Ann. Chem. Pharm. CLII, 86) diese Möglichkeit an. Die von Erdmann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 223) und Bente (diese Ber. VIII, 478) ausgeführten chemischen Untersuchungen verschiedener Hölzer liefern weitere Belege für die gleiche Ansicht. Coniferin ist vielleicht ein einfaches Umbildungsproduct der ursprünglichen Verbindung der Holzsubstanz mit dem bei den angeführten Arbeiten stets beobachteten, aber bis jetzt nicht näher definirten aromatischen Atomcomplex. Durch partielle Oxydation von Kreosol können Vanillin und Vanillinsäure oder Isomere derselben entstehen, aus dem viel leichter oxydirbaren Methylkreosol kann sich unter gleichen Bedingungen Methylvanillin bilden. Es sind das Substanzen, welche, soweit sie bekannt sind, nach Vanille riechen und voraussichtlich sämmtlich mehr oder weniger danach riechen werden. Dieser Quelle entstammt, daran ist kaum zu zweifeln, der Vanillegeruch, welchen längere Zeit mit alkalischen Laugen in Berührung gewesenes Holz zuweilen besitzt und auf welchen ich im Laufe meiner Untersuchungen von den verschiedensten Seiten, so von Hrn. Dr. Hugo Müller in London etc. aufmerksam gemacht worden bin. Versuche, das Vanillin aus diesen Laugen zu gewinnen, haben bis jetzt zu keinem Ergebniss geführt. Noch will ich hier daran erinnern, dass auch Hr. Liebermann im Januar dieses Jahres der Gesellschaft Eichenholz vorzeigte, welches behufs Darstellung von Papierstoff mit Lauge unter Druck behandelt worden war und welches den soeben erwähnten Vanillegeruch sehr deutlich wahrnehmen liess. Hrn. Liebermann ist es gelungen, durch Extraction der kleinen ihm zur Verfügung stehenden Probe mit Aether einige Oeltropfen zu isoliren, welche den intensiven Geruch Monate lang behielten. Wir (Hr. Liebermann und der Unterzeichnete) haben uns zur Aufsuchung der riechenden Substanz im Eichenholzpapierstoff vereinigt und hoffen, der Gesellschaft darüber später eine weitere Mittheilung machen zu können. Ferd. Tiemann.