

## Über Coerulignol, Reichenbach's oxydirendes Princip.

Von P. Pastrovich.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Die hochsiedenden Antheile des Buchenholztheeröles charakterisiren sich dadurch, dass ihre alkoholische Lösung, mit Barytwasser versetzt, eine prachtvoll cyanblaue Färbung ergibt, welche schon Reichenbach<sup>1</sup> in seinen Schriften erwähnt, ebenso auch mit Chlorkalk für sich. Von den übrigen Theerölen ist der diese Farbreaction hervorrufende Körper bisher äusserst schwierig zu trennen gewesen und gelang dies Herrn Fabriksbesitzer A. Grätzel in Hannover, welcher die Rohmaterialien gütigst zur Verfügung stellte, erst nach sechs Jahre langen Bemühungen. Er ist derselbe Körper, welchen Reichenbach in seinen Schriften als „oxydirendes Princip“ bezeichnet und als Chromogen seines Pittacall zu erkennen glaubte. Herr Grätzel hat für diesen Körper den Namen Coerulignol oder Blauöl vorgeschlagen.

Die Reinigung des Rohöles war äusserst schwierig; bei Versuchen, es fractionirt zu destilliren, stieg der Quecksilberfaden des Thermometers constant und die Destillate färbten sich schon nach eintägigem Stehen an der Luft intensiv dunkel. Erst als im Destillationsrückstande, der schwarz und in der Kälte pechartig war, grössere Mengen, und in den verschiedenen Fractionen geringere, mit dem Siedepunkt aber steigende Mengen Stickstoff quantitativ nachgewiesen wurden, war der zur Reinigung des Blauöles einzuschlagende Weg gegeben. Das Rohöl wurde in möglichst verdünnter Essigsäure gelöst und längere Zeit damit gekocht; beim Eingiessen in viel Wasser schied sich das Öl wieder ab, während die essigsäure Lösung den stickstoffhaltigen Körper enthielt. So gereinigt konnte das Blauöl nach dem

---

<sup>1</sup> Schweigger's Jahrbuch, 68, 295 u. 350.

Trocknen anstandslos destillirt werden und bewegte sich der Siedepunkt nur zwischen  $240^{\circ}$ — $241^{\circ}$  (corr). Das so erhaltene Öl war nahezu farblos, von nicht unangenehmem kreosotähnlichen Geruch und brennendem aromatischen Geschmack, Siedepunkt  $240^{\circ}$ — $241^{\circ}$ , spec. Gewicht bei  $15^{\circ}$  C. 1,05645 (Mittel aus 10 Wägungen). Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Äther und Essigsäure aber in fast unbeschränkten Mengen löslich; die Lösungen reagiren neutral. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Blauöl roth, mit Kalilauge färbt es sich beim Stehen an der Luft dunkel. Barytwasser bringt in der alkoholischen Lösung die schon erwähnte prachtvolle Blaufärbung hervor welche auch bei directer Behandlung des Öles mit Chlorkalk auftritt. Alkoholisches Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Blauöles grün, wässriges Eisenchlorid die wässrige Lösung prächtig carmoisinroth. Das Öl, der Analyse unterworfen, lieferte folgende Zahlen:

1. 0.310 Grm. gaben 0.821 Grm. Kohlensäure und 0.240 Grm. Wasser.
2. 0.3185 Grm. gaben 0.8405 Grm. Kohlensäure und 0.2455 Grm. Wasser.
3. 0.27575 Grm. gaben 0.7285 Grm. Kohlensäure und 0.2155 Grm. Wasser.
4. 0.2485 Grm. gaben 0.65775 Grm. Kohlensäure und 0.195 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C . . . . .	72.28	72.27	71.97	72.05	72.19
H . . . . .	8.43	8.60	8.56	8.68	8.71
O . . . . .	19.29	19.13	19.47	19.27	19.10

Die aus diesen Daten gewonnene Formel wird bestätigt durch die Dampfdichte, deren Bestimmung nach dem Meyer'schen Verdrängungsverfahren vorgenommen wurde.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden	
D =	5.76	5.69	5.84

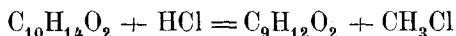
## Zersetzung des Coerulignols durch Salzsäure.

Bei längerem Erhitzen von Coerulignol mit überschüssiger concentrirter Salzsäure auf 140° C. im zugeschmolzenen Rohre verwandelt es sich nach und nach in eine braune Flüssigkeit, in welcher kleine, nadelförmige, farblose Krystalle auftreten. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chlormethyl in riesigen Strömen. Die Reaktionsmasse wurde am Wasserbade eingedampft, mehrmals in Wasser aufgenommen und wieder abgedampft, um die Salzsäure möglichst zu entfernen. Nach längerer Zeit erstarrte die Masse krystallinisch und wurde durch Abpressen zwischen Filtrirpapier, mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und schliesslich aus siedendem Benzol gereinigt. So wurden farblose, dünne Prismen (vom Schmelzpunkt 56° C.) erhalten, deren Analyse für die Formel  $C_9H_{12}O_2$  gut stimmende Zahlen ergab.

1. 0.2355 Grm. gaben 0.6115 Grm. Kohlensäure und 0.1700 Grm. Wasser.
2. 0.1750 Grm. gaben 0.453 Grm. Kohlensäure und 0.1285 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2$	Gefunden.	
		1.	2.
C . . . . .	71.06	70.82	70.63
H . . . . .	7.88	8.02	8.15
O . . . . .	21.16	21.16	21.22

Auf Grund der bisher gefundenen Formeln lässt sich die Zersetzung des Coerulignols durch concentrirte Salzsäure durch die Gleichung



versinnlichen.

Die Lösung des entmethyirten Productes färbt sich mit Eisenchlorid grün, mit Alkalien verdunkelt sie allmählig beim Stehen an der Luft.

Das Coerulignol erweist sich gegen Reagentien äusserst widerstandsfähig; so war z. B. erst durch zwei Tage langes Kochen von 3 Theilen Coerulignol mit 1 Theil Essigsäureanhydrid die

## Acetverbindung

zu erhalten. Ein einziges Mal konnte diese im krystallisirten Zustande in Form von weberschiffchenähnlichen Kryställchen

erhalten werden, doch war die Menge derselben zur Schmelzpunktbestimmung zu gering. Trotz aller Bemühungen konnten Krystalle nicht wieder dargestellt werden. Die Acetverbindung stellt ein dickflüssiges, fast farbloses Öl dar, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Essigsäure sehr leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser rothviolett gefärbt. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 265° C., doch tritt beim Sieden schon theilweise Zersetzung ein. Aus den Elementaranalysen wurden folgende Daten erhalten:

1. 0.293 Grm. gaben 0.74075 Grm. Kohlensäure und 0.2145 Grm. Wasser.
2. 0.215 Grm. gaben 0.5425 Grm. Kohlensäure und 0.1535 Grm. Wasser.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{13}(C_2H_3O)_2$	1.	2.
C . . . . .	69.23	68.95	68.81
H . . . . .	7.69	8.15	7.93
O . . . . .	23.08	22.90	23.26

Weder aus der Acetverbindung, noch aus dem Coerulignol selbst konnten durch Einwirkung von Brom Derivate erzielt werden, da immer nur braune, schmierige Massen resultirten; auch Oxydationsversuche mit Chromsäure blieben erfolglos. Durch Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.12 wurde als Hauptproduct Oxalsäure, in geringer Menge aber ein

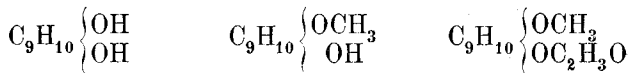
#### Nitrocoerulignol

erhalten. Die Verbindung war anfänglich dickflüssig und braun, erstarrte jedoch bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure zu einer gelben, spröden, harzartigen Masse; dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Sodalösung aufgenommen und diese tief gelbbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der Nitrokörper schied sich in gelben Flocken aus und wurde aus heissem Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt. Die honiggelb gefärbten Krystalle haben viele Ähnlichkeit mit Pikrinsäurekrystallen; sie schmelzen unter Zersetzung bei 124° C.

Analys e: 0.1955 Grm. gaben nach Dum a's Methode verbrannt 11.6 CC. Stickstoff bei 14° C. und 732 Mm. B.

Berechnet für $C_{10}H_{13}(NO_2)O_2$	Gefunden
N. . . . . 6.63%	6.72%

Die Zersetzung des Coerulignols durch concentrirte Salzsäure, sowie die Existenz der Acetverbindung sprechen für das Vorhandensein der Gruppen  $OCH_3$  und  $OH$ . Es dürfte darnach das Coerulignol als Methyläther eines höheren Homologons eines der drei Dioxybenzole, die durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Verbindung als dieses höhere Homologon selbst aufzufassen sein. Für das Homologon, das Coerulignol und die Acetverbindung ergeben sich somit die Formeln:



Um zu sehen, von welchem der drei Dioxybenzole sich das Coerulignol ableitet, wurde folgende Reaction von Brunner benützt. Wird eine geringe Menge eines Dioxybenzols mit einem Tropfen Nitrobenzol und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf  $135^\circ C$ . erwärmt, die Schmelze dann mit Wasser aufgenommen und schwach alkalisch gemacht, so liefert Resorcin eine brillantrothe Lösung mit gelber Fluorescenz, Brenzkatechin eine blauviolette und Hydrochinon eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Nachdem sich nun das Coerulignol hierbei genau so verhält, wie Brenzkatechin, so scheint es wahrscheinlich, selbes als Homologon des Guajacols betrachten zu können. Ob die Substitution aber durch eine Propylgruppe oder durch andere Gruppen erfolgt, ist noch unentschieden.

A. Grätzel stellt durch einen von ihm nicht näher beschriebenen Oxydationsvorgang eine erdige Masse aus dem Coerulignol dar, aus welcher Liebermann einen Farbstoff erhielt, den er Eupitton nannte. Über die Versuche, aus dem Coerulignol zu diesem Farbstoff zu gelangen, werde ich mir erlauben in einer anderen Mittheilung zu berichten.