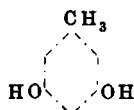


Orcin kommt demnach in der That die bereits von Vogt und Henninger vermuthete Constitution zu, welche durch die nachstehende Formel



auszudrücken ist.

### 387. Ferd. Tiemann und Paul Koppe: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheers.

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

Seitdem die umfassenden Arbeiten Reichenbach's über den Holztheer zur Entdeckung des Holztheerkreosots geführt haben, ist zumal dieses, d. h. der von 195—220° siedende saure Antheil des Holztheers sehr wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. E. von Gorup-Besanez <sup>1)</sup> hat die Arbeiten ausführlich zusammengestellt, welche bis zum Jahre 1867 zur Ermittlung der chemischen Natur des Holztheerkreosots und besonders zur Unterscheidung desselben von Phenol unternommen worden sind. Wir führen aus diesen Arbeiten nur an, dass H. Hlasiwetz <sup>2)</sup> zuerst das Kreosol als einen Bestandtheil des Holztheerkreosots nachgewiesen hat und dass das gleichzeitige Vorkommen von Guajacol, welches Hlasiwetz <sup>3)</sup> unter den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes aufgefunden hat, in dem Holztheerkreosot von E. von Gorup-Besanez <sup>4)</sup> dargethan worden ist. Hugo Müller <sup>5)</sup> hat die Resultate der Hlasiwetz'schen Untersuchung bestätigt und gezeigt, dass aus dem Kreosol mittelst Jodwasserstoffsäure eine mit dem Brenzcatechin verwandte Substanz (Homobrenzcatechin) dargestellt werden kann.

Dass das Guajacol der primäre Methyläther des Brenzcatechins ist, erhellt aus den Untersuchungen von Gorup-Besanez <sup>6)</sup>, Probst <sup>7)</sup>, S. Marasse <sup>8)</sup> und A. Baeyer <sup>9)</sup>, und dass das Kreosol als ein homologes Guajacol aufzufassen ist, geht aus den citirten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 129.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CVI, 339.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit. sup.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 108.

<sup>6)</sup> loc. cit. sup.

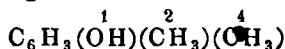
<sup>7)</sup> Zeitschr. f. Chemie N. F. III, S. 280.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLII, 69.

<sup>9)</sup> Diese Berichte VIII, 154.

Untersuchungen dieser Verbindung und zumal aus der angeführten Beobachtung Hugo Müller's hervor.

Später hat Max Biechele <sup>1)</sup> das Holztheerkreosot wieder untersucht und mehrere kreosolsulfonsaure Salze beschrieben. S. Marasse <sup>2)</sup> hat gezeigt, dass in dem Holztheerkreosot ausser Guajacol und Kreosol auch Phenol und Homologe des Phenols (Parakresol und Phlorol) vorkommen. Eine Untersuchung von W. Bräuninger <sup>3)</sup> sucht dagegen darzuthun, dass in manchen Holztheerkreosoten Phenol und seine Homologen sich nur in äusserst geringer Menge befinden. Benno Mendelsohn und der Eine von uns <sup>4)</sup> haben Homologe des Phenols ebenfalls in dem Holztheerkreosot beobachtet und nachgewiesen, dass das darin vorhandene Phlorol bei der Oxydation in  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure übergeht und daher ein nach der Formel



zusammengesetztes Oxyxylol, d. h.  $\alpha$ -Metaxylenol <sup>5)</sup> ist. Durch die nämliche Untersuchung ist das Kreosol als parahydroxylirtes, methoxyirtes Toluol charakterisirt und gleichzeitig festgestellt worden, dass das käufliche Holztheerkreosot noch wesentliche Mengen indifferenter Oele und unter diesen den Dimethyläther des Homobrenzcatechins enthält.

Die Kenntniss der bei der trockenen Destillation des Holzes sich bildenden sauren Oele ist endlich neuerdings durch Untersuchungen von A. W. Hofmann <sup>6)</sup> wesentlich erweitert worden. Der genannte Forscher hat nachgewiesen, dass in den höher siedenden Antheilen der sauren Holztheeröle saure Methyläther auch dreisäuriger Phenole vorhanden sind, und daraus den bei 51—52° schmelzenden, bei 253° siedenden Dimethyläther der Pyrogallussäure, den bei 36° schmelzenden und bei 265° siedenden Dimethyläther der Methylpyrogallussäure und den bei 285° siedenden Dimethyläther der Propylpyrogallussäure isolirt.

Wie aus den mitgetheilten Resultaten der angeführten Untersuchungen erhellt, sind zur Zeit als Bestandtheile der von 180° bis 300° siedenden Antheile der sauren Holztheeröle die folgenden Verbindungen mit Sicherheit nachgewiesen worden:

- 1) Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , 2) Parakresol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^1(\text{OH})$ ,  
 3)  $\alpha$ -Metaxylenol (Phlorol)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3)^3(\text{CH}_3)^4(\text{OH})$ , 4) Guajacol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLI, 104.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXXV, 389.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 1136; X, 57.

<sup>5)</sup> Siehe auch Ferd. Tiemann, diese Berichte XII, 1838.

<sup>6)</sup> Diese Berichte VII, 78; VIII, 66; XI, 329, 1455; XII, 1371, 2216.

$C_6H_4(OCH_3)(OH)$ , 5) Kreosol  $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ , 6) Dimethyläther der Pyrogallussäure  $C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)(OH)$ , 7) Dimethyläther der Methylpyrogallussäure  $(CH_3)C_6H_2(OCH_3)(OCH_3)(OH)$  und 8) Dimethyläther der Propylpyrogallussäure  $(C_3H_7)C_6H_2(OCH_3)(OCH_3)(OH)$ .

Von den angeführten Verbindungen sind durch blosses Fractioniren nur zwei aus den sauren Holztheerölen einigermaßen zu isoliren, nämlich das Phenol und der Dimethylpropylpyrogallussäureäther. Das erstere siedet am niedrigsten, der letztere am höchsten von den in Frage kommenden Körpern. Die übrigen Verbindungen sind entweder selbst durch charakteristische Eigenschaften oder durch nahe Beziehungen zu Substanzen von charakteristischen Eigenschaften ausgezeichnet. Das Parakresol ist durch Oxydation seines Methyläthers leicht in Anissäure, das  $\alpha$ -Metaxylenol (Phlorol) durch eine geeignete Oxydation in  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure überzuführen, Guajacol und Kreosol bilden in Alkohol-Aether nahezu unlösliche Kaliumsalze, der Dimethyläther der Pyrogallussäure geht, wie A. W. Hofmann <sup>1)</sup> gezeigt hat, bei der Einwirkung oxydirender Agentien in Cedrret über und ein Gemisch von Natriumhydrat und den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure wird, wie derselbe Forscher <sup>2)</sup> dargethan hat, durch Erwärmen an der Luft in pittakallsaures (eupitonsaures) Natrium umgewandelt.

Durch die Feststellung der bezeichneten Eigenschaften und durch die Ermittlung der angeführten Beziehungen ist ein leichter Nachweis der fraglichen Verbindungen in den sauren Holztheerölen ermöglicht worden.

Ein Jeder, welcher es einmal unternommen hat, einen der genannten Körper aus den sauren Holztheerölen zu isoliren, wird dabei zu der Ueberzeugung gekommen sein, dass man es in diesen Oelen mit einem Gemisch zu thun hat, welches nicht nur die angeführten, bereits charakterisirten Substanzen, sondern auch eine Reihe damit isomerer und homologer Verbindungen enthält. Dazu kommt, dass die sauren Holztheeröle mit grosser Hartnäckigkeit indifferente Oele zurückhalten. In letzteren ist, wie schon bemerkt, der Dimethyläther des Homobrenzcatechins nachgewiesen worden; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sich unter den in den sauren Oelen aufgelösten indifferenten Oelen neutrale Aether auch von anderen ein- und mehrsaurigen Phenolen befinden.

Sind nun die sauren Holztheeröle in der That ein technisch unentwirrbares, nahezu gleichartiges Gemisch der verschiedenartigsten Phenole, sowie von Methyläthern dieser Phenole oder kommen darin

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 335.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1377.

einzelne dieser Verbindungen in vorwiegender Menge vor? Die Beantwortung dieser Frage scheint uns für die Beurtheilung einer etwaigen praktischen Verwendung der sauren Holztheeröle nicht ohne Bedeutung zu sein.

Wir haben gemeinschaftlich eine Untersuchung begonnen, durch welche ein Beitrag zur Klarstellung der soeben bezeichneten Verhältnisse geliefert werden soll, und theilen im Folgenden die ersten bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate mit.

Wir haben uns bei unserer Arbeit vorläufig auf die bis 240° siedenden Antheile der sauren Holztheeröle beschränkt. Dieselben sind frei von den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und ihrer Homologen.

Das Rohmaterial haben wir aus verschiedenen Quellen bezogen, sind aber zumal Herrn Adolf Grätzel in Hannover für Ueberlassung grösserer Mengen desselben zu bestem Danke verpflichtet. Wir haben stets Proben von mindestens 5 kg in Arbeit genommen und die Zusammensetzung des, verschiedenen Quellen entstammenden Rohmaterials im Allgemeinen gleichartiger gefunden, als wir erwartet hatten. Noch glauben wir hervorheben zu sollen, dass wir in den uns von Herrn Grätzel übersandten niedrig siedenden Antheilen der sauren Holztheeröle die Anwesenheit nur sehr geringer Mengen von Phenol haben constatiren können. Das von uns verarbeitete Material begann nach genügendem Reinigen und Trocknen fast immer erst um 195° zu kochen; die folgenden Angaben beziehen sich daher auf die von 195—240° siedenden Antheile roher, saurer Holztheeröle.

### Verarbeitung der sauren Holztheeröle.

Die in dem doppelten Volum Aether gelösten sauren Oele werden mit fünfprocentiger Kalilauge geschüttelt, solange diese noch phenolartige Verbindungen aufnimmt. Die sauren Oele gehen dabei in die Kalilauge über, während die indifferenten Oele in dem Aether zurückbleiben. Es ist nothwendig, eine verdünnte Kalilauge anzuwenden, da mit Hülfe concentrirterer alkalischer Flüssigkeiten eine scharfe Trennung der sauren und indifferenten Oele von einander nicht zu bewirken ist.

Aus der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt, der Rückstand längere Zeit auf 110° erhitzt, um hartnäckig zurückgehaltene Reste von Aether zu verjagen, und dann einer häufig wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Es gelingt auf diese Weise lange Zeit klar bleibende, hellgelb gefärbte Destillate zu erhalten, welche in Alkalilauge unlöslich sind, welche wir daher als indifferente Oele bezeichnen und auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Die verdünnte Kalilauge, welche die in den Theerölen vorhandenen phenolartigen Verbindungen enthält, wird zur Abtrennung von Spuren mechanisch mitgerissener indifferenten Oele wiederholt mit reinem Aether geschüttelt und, wenn dieser derselben wahrnehmbare Mengen von Oelen nicht mehr entzieht, mit Salzsäure angesäuert. Um die dadurch in Freiheit gesetzten Phenole möglichst vollständig abzuschcheiden, sättigt man die Flüssigkeit zweckmässig mit Kochsalz und nimmt die sauren Oele in Aether auf. Man wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, um mitgerissene geringe Mengen von Kochsalz u. s. w. abzutrennen, entfernt den Aether und das Wasser durch Destillation und schliesslich durch Erhitzen des Rückstandes auf etwa  $110^{\circ}$  und siedet die dadurch gewonnenen sauren Oele einmal über. Man vermischt das Destillat mit seinem halben Volum Aether und zwei Volumen einer gesättigten alkoholischen Kalilauge. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark und geseht in wenigen Minuten zu einem gelben Krystallbrei. Sobald die Temperatur auf etwa  $15^{\circ}$  gesunken ist, bringt man die Masse in ein Colirtuch aus starkem Leinenzeug und setzt sie in einer Schraubenpresse einem allmählich gesteigerten, möglichst starken Druck aus. Wenn dabei Flüssigkeit nicht mehr austritt, wird der Druck aufgehoben, der im Colirtuch gebliebene Brei gehörig durchgeknetet und von Neuem gepresst. Man wiederholt diese Operationen, bis der Presskuchen Flüssigkeit nicht mehr ausgiebt, vollkommen fest und dabei bröckelig geworden ist und, zwischen Fliesspapier gedrückt, keinen Fleck mehr erzeugt.

Aus der abgepressten Flüssigkeit werden Alkohol und Aether abgedunstet. Nach Hinzufügen von etwas Wasser setzt man die in dem Rückstand vorhandenen Phenole durch Salzsäure in Freiheit, nimmt sie in Aether auf, siedet den Aether ab und unterwirft die so isolirten Oele der Destillation.

Das Destillat wird in der beschriebenen Weise von Neuem mit alkoholisch-ätherischer Kalilauge behandelt. Man presst die ausgeschiedenen Krystalle ab, setzt die in der Mutterlauge vorhandenen Phenole wieder in Freiheit, destillirt sie und wiederholt diese Operationen, bis man schliesslich Oele gewinnt, aus denen durch alkoholisch-ätherische Kalilauge Krystalle nicht mehr abgeschieden werden, selbst wenn man das Gemisch längere Zeit einer Temperatur von  $-15^{\circ}$  aussetzt, und welche einer ätherischen Lösung durch ganz verdünnte Kalilauge vollständig entzogen werden. Wir bezeichnen diese Oele vorläufig als Kresolöle, da sie Kresole und Homologe derselben enthalten.

Wir haben die Behandlung mit alkoholisch-ätherischer Kalilauge oft fünf bis sechsmal zu wiederholen gehabt, bis dieser Punkt erreicht war.

Die bei dem Pressen in den Tüchern zurückgebliebenen Krystallmassen sind von nahezu weisser Farbe und halten sich an der Luft beliebig lange fast unverändert, wenn man das Abpressen genügend weit getrieben hat. Sie bestehen aus den bereits von Hlasiwetz<sup>1)</sup> und Gorup-Besanez<sup>2)</sup> dargestellten Kaliumverbindungen des Guajacols und Kreosols und enthalten wahrscheinlich auch kleine Mengen von Homologen dieser Verbindungen. Man löst die Krystallkuchen in wenig Wasser, scheidet die phenolartigen Verbindungen durch Salzsäure ab und unterwirft sie der Destillation. Das Destillat, welches wir als Guajacolöl bezeichnen wollen, enthält gewöhnlich noch Spuren indifferenten Verbindungen. Man löst es daher von Neuem in Aether und entzieht der ätherischen Lösung die darin vorhandenen sauren Oele durch fünfprocentige Natronlauge. Das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschiedene Guajacolöl wird zur Abtrennung färbender Verunreinigungen bei gewöhnlicher Temperatur circa 4 Stunden mit  $\frac{1}{2}$  Volum concentrirter Schwefelsäure in Berührung gelassen. Man giesst die schwarz gewordene Flüssigkeit in Wasser, wäscht das ausgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser und zuletzt mit Sodalösung, um die letzten Reste anhaftender Schwefelsäure zu entfernen, trocknet es und unterwirft es danach der Destillation. Man erhält dabei ein wasserklares, stark lichtbrechendes, farbloses Destillat, welches sich jahrelang unverändert hält, wenn man für eine vollständige Abtrennung der Schwefelsäure Sorge getragen hat.

Auf die angegebene Weise sind die rohen, sauren, von 195 bis 240° siedenden Holztheeröle in

- 1) indifferente Oele,
- 2) Kresolöle und
- 3) Guajacolöle

gespalten. Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass die vielen Reinigungsprocesse und wiederholten Destillationen sehr erhebliche Verluste zur Folge haben und dass aus diesem Grunde der Gehalt der rohen, sauren Holztheeröle an den soeben erwähnten drei Arten von Oelen sich nicht genau angeben lässt. Wir haben daraus gewöhnlich auf 20 Theile indifferenten Oele, 50 Theile Kresolöle und 30 Theile Guajacolöle gewonnen.

Jedes der obigen drei Oele haben wir bei verschiedenen Darstellungen zwanzig bis dreissigmal einer methodischen fractionirten Destillation unterworfen. Die in der angegebenen Weise gereinigten Oele liessen sich vollständig übersieden, ohne dass dadurch irgendwie zu beachtende Mengen von theerartigen, nicht ohne Zersetzung destillir-

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

baren Substanzen erzeugt wurden. Soweit es sich um die indifferenten Oele und die Kresolöle handelt, ist es uns nicht gelungen, durch fractionirte Destillation eine Anhäufung der übersiedenden Flüssigkeiten bei bestimmten Temperaturen zu bewirken; wohl aber haben wir in Uebereinstimmung mit den Resultaten früherer Arbeiten beobachtet, dass die Guajacolöle sich schliesslich bei  $200^{\circ}$  und um  $220^{\circ}$  ansammeln. Von den von uns untersuchten Guajacolölen gingen etwa zwei Drittel bis  $210^{\circ}$  über, während ein Drittel zwischen  $210$ – $240^{\circ}$  destillirte.

Nach den mehrfach erwähnten Ergebnissen der bisher angestellten Untersuchungen ist es wahrscheinlich, dass in den indifferenten Oelen neutrale Methyläther verschiedensäuriger Phenole vorkommen und dass die Kresolöle zum grossen Theile aus Kresol und Homologen desselben bestehen. Es unterliegt ferner keinem Zweifel mehr, dass in den Guajacolölen Guajacol und Kreosol sich befinden.

Um Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage zu gewinnen, um welche der angedeuteten Verbindungen es sich bei den von uns untersuchten Oelen handeln könne, haben wir dieselben von 5 zu  $5^{\circ}$  in Fractionen gespalten und von den einzelnen Fractionen das Gasvolumgewicht bestimmt.

Wir haben das letztere stets nach A. W. Hofmann bei der Temperatur des siedenden Anilins in der Barometerleere ermittelt, da uns keines der in letzterer Zeit in so grosser Mannichfaltigkeit vorgeschlagenen Verfahren zur Dampfdichtebestimmung gleich genaue Resultate gegeben hat. Die Schärfe der Bestimmungen ist aber von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, darum handelt, aus den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen zu erschliessen, ob eine, bei bestimmter Temperatur siedende Flüssigkeit ein chemisches Individuum oder ein Gemenge von Verbindungen ist, deren Moleculargewichte sich nur wenig von einander unterscheiden <sup>1)</sup>.

Die Bestimmung der Gasvolumgewichte der einzelnen Fractionen der indifferenten Oele hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

<sup>1)</sup> Anmerkung. Es ist in der letzten Zeit vielfach üblich geworden, die Resultate der Gasvolumgewichtsbestimmungen auf Luft und nicht mehr auf Wasserstoff zu beziehen. Es ist dies voraussichtlich geschehen, weil bei dem Beziehen auf Luft die Unterschiede zwischen gefundenen und berechneten Wertheu etwa fünfzehn mal kleiner als bei dem Beziehen auf Wasserstoff erscheinen; es hat dies aber den Nachtheil, dass die Beziehungen zwischen Moleculargewicht und Gasvolumgewicht der fraglichen Substanzen nicht alsbald klar hervortreten, was bei dem Beziehen auf Wasserstoff bekanntlich der Fall ist. Der Unterzeichnete glaubt, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diesen Punkt lenken und sie einladen zu sollen, den bezeichneten *wirklichen* Vortheil nicht länger dem angeführten *scheinbaren* Vortheil zu opfern.

Ferd. Tiemann.

Siedepunkte der einzelnen Fractionen:	Gasvolumengewichte. Versuche:	
	I	II
200 — 204°	61.17	61.39
205 — 209°	64.95	65.61
210 — 214°	67.84	67.94
215 — 219°	68.75	69.65
220 — 224°	72.05	72.28
225 — 229°	73.42	73.22
230 — 234°	75.27	75.74
235 — 240°	76.25	76.63.

Methyläther der Kresole können in den obigen Oelen nicht wohl enthalten sein, da diese Verbindungen weit unter 200° sieden. Der Dimethyläther des Brenzcatechins siedet bei 205°, sein Gasvolumgewicht beträgt 69, während die bei 205—209° siedende Fraction ein Gasvolumgewicht von 64.95 resp. 65.61 hat. Der Dimethyläther des Homobrenzcatechins siedet bei 215°, sein Gasvolumgewicht beträgt 76, während die bei 215—219° siedende Fraction, in welcher diese Verbindung früher nachgewiesen worden ist, ein Gasvolumgewicht von 68.75 resp. 69.65 hat.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, dass die indifferenten Oele keinesfalls ausschliesslich aus den Methyläthern der in den Holztheerölen aufgefundenen Phenole bestehen; sie enthalten voraussichtlich auch Kohlenwasserstoffe, und weitere Versuche sind erforderlich, um eine Trennung zunächst der verschiedenen Körperclassen herbeizuführen. Wir theilen die vorstehenden ebenso wie die folgenden Resultate gleichwohl schon jetzt mit, weil wahrscheinlich längere Zeit bis zum Abschliessen unserer Untersuchung vergehen wird, und weil wir glauben, dass die angeführten Ergebnisse anderen in gleicher Richtung arbeitenden Chemikern vielleicht von einigem Nutzen sein können.

Bei den mit den einzelnen Fractionen der Kresolöle angestellten Gasvolumgewichtsbestimmungen haben wir die nachstehenden Zahlen erhalten:

Siedepunkte der einzelnen Fractionen:	Gasvolumengewichte. Versuche:					
	I	II	III	IV	V	VI
195—199°	56.8	56.1	—	—	—	—
200—204°	58.3	57.3	57.9	58.3	59.3	58.2
205—209°	62.2	61.5	62.5	61.9	—	—
210—214°	64.0	63.3	63.3	—	—	—
215—219°	66.9	66.3	67.1	—	—	—
220—224°	66.5	66.8	—	—	—	—
225—229°	69.1	69.1	—	—	—	—
230—234°	73.9	72.0	—	—	—	—
235—240°	75.9	76.8	—	—	—	—



In dem Folgenden stellen wir die Gasvolumengewichte und, soweit sie uns bekannt sind, auch die Siedepunkte der Isomeren und Homologen des Kresols zusammen:

	Siedepunkte:				Gasvolumengewichte:
	Kresole				
	<sup>o</sup>	<sup>m</sup>	<sup>p</sup>		
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )(OH)	186 <sup>o</sup>	201 <sup>o</sup>	199 <sup>o</sup>		54
	Xylenole				
	<sup>o</sup>	<sup>α m</sup>	<sup>β m</sup>	<sup>p</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH)	225	211.5;	211	211.5	61
	Mesitylöl				
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OH)		220 <sup>o</sup>			68
C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)		—			75
C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (OH)		—			82

Wir fügen dieser Zusammenstellung noch die Siedepunkte und Dampfdichten von Thymol und Carvacrol, welche sich möglicher Weise unter obigen Oelen befinden können, sowie besonders von Guajacol und Kresol hinzu, welche voraussichtlich in geringer Menge darin noch vorhanden sind:

	Siedepunkte:		Gasvolumengewichte:
	Thymol	Carvacrol	
$C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(OH)$	230 <sup>o</sup>	232 <sup>o</sup>	75
Guajacol			
$C_6H_4(OCH_3)(OH)$	200 <sup>o</sup>		62
Kresol			
$C_6H_4(CH_3)(OCH_3)(OH)$	220 <sup>o</sup>		69

Wenn man in dieser Zusammenstellung die Gasvolumengewichte derjenigen Substanzen, welche als Bestandtheile der Kresolöle zunächst in Frage kommen, mit den Gasvolumengewichten der bei annähernd gleicher Temperatur siedenden Fractionen der Kresolöle vergleicht, so trifft man allerdings nicht auf vollständig übereinstimmende Werthe; wohl aber ist auch ersichtlich, dass die Dampfdichten des Guajacols und des Kresols, welche Verbindungen man früher für fast ausschliessliche Bestandtheile der fraglichen Holztheeröle hielt, erheblich von denen der gleich siedenden Fractionen der Kresolöle abweichen.

Das *m*- und *p*-Kresol sieden um 200<sup>o</sup> und haben ein Gasvolumengewicht von 54. Das Guajacol destillirt bei derselben Temperatur, sein Gasvolumengewicht beträgt 62.

Die Dampfdichte der bei 195—199<sup>o</sup> siedenden Fraction der Kresolöle ist zu 56.4, der von 200—204<sup>o</sup> siedenden Fraction im Mittel zu 58.3 gefunden worden. Es erhellt, dass diese Werthe zwischen

denen liegen, welche die Kresole und Guajacol verlangen. Man ersieht aus diesem Beispiel, dass die als Kresolöle bezeichneten sauren Oele keineswegs ausschliesslich aus Kresolen und Homologen desselben bestehen, sondern noch durch andere Verbindungen, wahrscheinlich Guajacol und Homologe desselben verunreinigt sind.

Wenn wesentlich nur die bezeichneten Verbindungen in Frage kommen, so gestatten die angeführten Dampfdichten einen annähernden Rückschluss auf die in den einzelnen Fractionen vorhandenen Mengen derselben. Wir gehen auf diese Berechnung heute nicht näher ein, weil vorher mit grösserer Sicherheit, als dies bis jetzt der Fall ist, festgestellt sein muss, dass es sich wirklich nur um die erwähnten Körper handelt. Wir sind mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt und hoffen dabei zumal die zur Zeit noch unbekannten, höher methylierten Phenole zu isoliren.

Bei den mit den einzelnen Fractionen der Guajacolöle angestellten Dampfdichtebestimmungen haben wir folgende Zahlen erhalten:

Siedepunkte der einzelnen Fractionen:	Gasvolumgewicht. Versuche:			
	I	II	III	IV
200—204°	61.9	62.4	62.4	62.0
205—209°	64.1	64.1	63.2	—
210—214°	66.4	64.8	—	—
215—219°	68.3	67.0	—	—
220—224°	68.6	69.1	—	—
225—229°	70.4	69.1	69.3	—
230—234°	78.1	77.9	—	—
235—240°	78.4	79.9	—	—

Das Gasvolumgewicht des Guajacols beträgt 62, das des Kreosols 69 und das eines Homokreosols 76.

Aus der obigen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die bis 205° übergehenden Fractionen wesentlich nur Guajacol enthalten, dass von 215 — 225° fast reines Kreosol übergeht und dass in den über 230° siedenden Fractionen, von welchen übrigens nur geringe Mengen erhalten wurden, voraussichtlich ein Homokreosol resp. ein Dimethylguajacol vorhanden ist.

Wir haben zunächst diejenigen Fractionen etwas eingehender untersucht, welche den Dampfdichten nach aus reinem Guajacol und aus reinem Kreosol bestehen.

Wir haben bei dieser Gelegenheit eine Anzahl von Abkömmlingen des Guajacols und Kreosols dargestellt, welche in der folgenden Mittheilung beschrieben werden sollen.