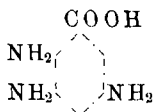
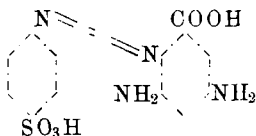


trachtung, dass der letzteren keine andere relative Formel als die oben gegebene



zukommen kann. Von selbst verständlich ist ferner auch, dass in Uebereinstimmung hiermit die Constitution der Azo- $\delta$ -diamidobenzoë-säure-*p*-benzolsulfosäure durch



auszudrücken ist.

Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. F. Fuchs, welcher einige auf diese Abhandlung sich beziehende Analysen für mich hat ausführen wollen, und dieses auch wirklich gethan hat, meinen verbindlichsten Dank für die mir bewiesene Güte auszusprechen.

#### 442. H. Schwarz: Ueber neue Körper aus dem Steinkohlentheer, $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -Isomeren des Pyrocressols.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch einen meiner ausgezeichnetsten Schüler, Hrn. Smerzlika, derzeit chemischer Dirigent der grossen Steinkohlentheer-Destillation zu Angern bei Wien erhielt ich ein butterartiges Destillat, welches entsteht, wenn man die sauren Oele des Steinkohlentheers auf einmal durch Natronlauge auszuziehen versucht. Die erhaltene Lösung trübt sich alsdann beim Verdünnen, selbst nach dem Abdampfen, und die daraus erhaltene Carbonsäure giebt gegen Ende der Destillation, besonders wenn die Wände des Destillationsgefässes überhitzt werden, dieses butterartige Produkt. Dasselbe färbt sich an der Luft braun. Es lässt sich leicht nachweisen, dass hier keineswegs das sonst wohl als Begleiter des Phenols angenommene Naphtalin vorliegt, da die Krystalle in Schmelzpunkt, Flüchtigkeit und Zusammensetzung wesentlich abweichen (s. u.). Hr. Smerzlika stellte mir später auf meine Bitte durch Abpressen zwischen heissen Pressplatten grössere Mengen der fraglichen Substanz in reinerem Zustande dar und zur Diposition, und bin ich ihm für seine freundliche Unterstützung auf das Herzlichste verbunden.

Die butterartige Masse wurde zuerst mit eingesenktem Thermometer vorsichtig rektificirt. Sie beginnt bei ca.  $180^{\circ}$  C. zu sieden. Bei ca.  $320^{\circ}$  C. fängt das Destillat zu erstarren an, es erhärtet rasch zwischen  $320$ — $330^{\circ}$  C.; zwischen  $330$ — $350^{\circ}$  C. erscheint es gelb, über  $350^{\circ}$  C. braungelb und weicher. Zuletzt bleibt etwas Kohle zurück. Die Destillate dunkeln an der Luft und im Lichte nach und sind in kochendem Alkohol mit verschiedener Leichtigkeit zu einer grünlich fluorescirenden Lösung löslich. Je mehr man sich der Reinheit nähert, desto mehr verschwindet diese Färbung. Besonders in Eisessiglösung tritt die grüne Färbung der Verunreinigung hervor. Es scheint ein Oxydationsprodukt zu sein, indem beim Kochen der essigsauen Lösung mit Zinkstaub eine merkliche Aufhellung eintritt.

Aus dem ersten öligen Destillate lässt sich durch Alkalilauge, Abfiltriren des neutralen, theilweise erstarrten Oels, Ansäuern, Destilliren im Wasserdampfstrom, Trocknen des gesammelten Oels und vorsichtige Rektifikation ein saures Oel abscheiden, dessen Hauptantheil zwischen  $193$ — $195^{\circ}$  C. siedet und bei der Elementaranalyse C 77.34, H 7.45, O 15.21 pCt. ergibt;  $C_7 = 77.77$ ,  $H_8 = 7.40$ ,  $O = 14.83$  pCt. berechnet. Es liegt also Metacressol vor.

#### Reindarstellung des $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -Pyrocressols.

Das feste Produkt liess sich scheinbar sehr leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin, Benzol u. s. w. reinigen, indem sich beim Erkalten feine, silberweisse Blättchen, doch auch Nadeln abscheiden. Bei Bestimmung des Schmelz- oder richtiger Erstarrungspunktes stellten sich indessen sehr grosse Differenzen heraus, obwohl die Elementaranalysen sehr genau übereinstimmten. Es handelt sich also um Isomere von verschiedenem Schmelzpunkte. Die gebotene Kürzung dieser Mittheilungen macht es unmöglich, die zahlreichen Versuche anzuführen, die zur Isolirung der Isomeren angestellt wurden.

Ich erwähne nur, dass die Differenz der Siedepunkte keine Trennung ergab, dass die bei niederer Temperatur schmelzenden Produkte auch die löslicheren sind, und dass man aus der zwischen heissen Platten abgepressten dicken Masse am leichtesten das niedrigst schmelzende Isomere ( $\gamma$ ) aus dem festen Pressrückstand durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol endlich das höchst schmelzende Isomere ( $\alpha$ ) und aus den Zwischenprodukten ein freilich nicht so genau charakterisirtes Isomeres vom mittleren Schmelzpunkt ( $\beta$ ) erhielt. Es ist unmöglich, das Pressprodukt durch noch so sorgfältig wiederholte Trennungsoperationen gänzlich in Isomere  $\alpha$  und  $\gamma$  zu zerlegen, sondern man kommt schliesslich immer zu einem Mittelprodukte, bei welchem Grundsubstanz, Krystallisation und Mutterlaugenprodukt denselben Erstarrungspunkt besitzen.

$\alpha$ -Pyrocressol. Durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Benzol stieg der Erstarrungspunkt von  $127^{\circ}$  C. auf  $147^{\circ}$  C.,  $157^{\circ}$  C.,  $168^{\circ}$  C.,  $181^{\circ}$  C., endlich  $195^{\circ}$ , wo eine weitere Steigerung aufhörte, Krystalle und Mutterlage identisch waren. Das reine Produkt stellt grosse, silberfarbene, atlasglänzende, dünne Blättchen dar, die sich schieferartig übereinander legen. Die Substanz charakterisirt sich durch ihre eminente Sublimationsfähigkeit, was z. B. die Siedepunktsbestimmung unmöglich macht. Beim Erhitzen im Reagenrohr füllt sie dasselbe mit weissen Flocken an. Beim langsamen Erhitzen erhält man unendlich dünne, platte, glänzende Nadelchen. Sehr charakteristisch ist das Oxydationsprodukt, durch Chromsäure in Eisessig erhalten, welches glänzende, lange Nadeln darstellt.

$\gamma$ -Pyrocressol, aus den Mutterlaugen und der beim heissen Pressen abfliessenden, dicken Masse erhalten, wird durch wiederholtes Zusammenschmelzen mit Eisessig, Behandeln mit Zinkstaub, Abgiessen, Erstarrenlassen, Pressen, endlich durch Destillation rein erhalten und schliesslich aus Ligroin umkrystallisirt, bis Produkt, Krystalle und Mutterlage identisch sind. Erstarrungspunkt ist dann  $104$ — $105^{\circ}$  C. Die Löslichkeit ist bedeutend grösser, die Krystalle nadelförmig, die Sublimation fehlt, das Oxydationsprodukt krystallisirt schlechter und schmilzt unter heissem Wasser.

$\beta$ -Pyrocressol, wie oben beschrieben erhalten, zeigt den Erstarrungspunkt von  $124^{\circ}$  C. und steht in den Eigenschaften zwischen den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomeren.

Die Elementaranalysen im Bajonetrohr und mit Schiffchen, sowie mit gekörntem, fast glühend eingefülltem Kupferoxyd ausgeführt, um auch beim Wasserstoff die grösste Genauigkeit zu erzielen, zeigten bei allen drei Isomeren dieselbe Zusammensetzung:

	Gefunden					Berechnet	
	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\gamma$	$\gamma$		
C	85.06	85.19	85.24	85.12	85.02	C <sub>14</sub>	85.28 pCt.
H	6.73	6.84	6.61	6.61	6.72	H <sub>13</sub>	6.64 »
O	8.21	7.97	8.15	8.27	8.26	O	8.08 »

Durch die Paarigkeit der Wasserstoffatome wird die Verdoppelung der Formel auf C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> erfordert, wozu auch mehrere der später zu erwähnenden Derivate stimmen.

Ich bezeichne die Körper vorläufig als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Pyrocressole, da sie wahrscheinlich durch Condensation und Wasserstoffabspaltung aus den verschiedenen Isomeren des Cressols entstehen.

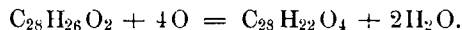
Um vielleicht den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde die Destillation über eine lange Schicht stark erhitzten Zinkstaubs versucht, ohne indessen eine Aenderung der Zusammensetzung herbeizuführen.

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Pyrocressoloxyd. Besseren Erfolg ergibt die Oxydation, welche wohl auch mit  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_4\text{H}_2$ , am besten aber in Eisessiglösung durch vorsichtigen Zusatz von Chromsäure durchgeführt wird, wobei eine starke Temperatursteigerung und Aufkochen eintritt.

Das in Eisessig nur schwierig sich lösende  $\alpha$ -Pyrocressol geht durch die Oxydation rasch in Lösung; das Oxydationsprodukt desselben scheidet sich zwar beim Erkalten in schönen Nadeln aus, am besten aber verdünnt man mit Wasser, wäscht sorgfältig aus und krystallisirt aus kochendem Alkohol um.

$\alpha$ -Pyrocressoloxyd. Schöne, lange Nadeln, die am Lichte sich etwas gelblich färben; ihr Erstarrungspunkt liegt bei  $168^\circ \text{C}$ ., also um  $27^\circ$  niedriger als beim  $\alpha$ -Pyrocressol; die Löslichkeit in Alkohol ist sehr wesentlich erhöht. Die Substanz destillirt, ohne Kohle zu hinterlassen, Sublimationsneigung ist noch vorhanden, aber gering. Die Substanz der verschiedensten Darstellungsarten gab dieselben gut stimmenden Zahlen.

	Gefunden			Berechnet	
C	79.76	79.74	79.60	$\text{C}_{28}$	79.67 pCt.
H	5.31	5.37	5.22	$\text{H}_{22}$	5.21 »
O	14.93	14.89	15.18	$\text{O}_4$	15.12 »



$\gamma$ -Pyrocressoloxyd, in analoger Art durch Abscheidung mit Wasser, Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroin in rhombischen Täfelchen erhalten, färbt sich am Lichte leicht roth. Erstarrungspunkt  $77^\circ \text{C}$ ., also gegen  $104^\circ \text{C}$ . (Erstarrungspunkt des  $\gamma$ -Pyrocressols) ebenfalls  $27^\circ \text{C}$ . Differenz. Die Analyse ergab ganz analoge Zahlen.

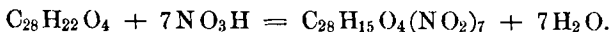
Beim  $\beta$ -Pyrocressoloxyd, das in wenig gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, deren Erstarrungspunkt bei  $95^\circ \text{C}$ . (Differenz gegen  $124^\circ = 29^\circ \text{C}$ .) lag, ergab die Analyse etwas höheren Kohlenstoffgehalt, was vielleicht auf die Beimengung von unoxydirt Substanz zurückzuführen ist.

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Heptanitropyrocressoloxyd. Werden die Ursubstanzen mit Salpetersäure behandelt, so erhält man wesentlich nur die Oxydationsprodukte. Erst wenn diese mit einem Nitrirungsgemisch von 1 Volum concentrirter Salpetersäure und 2 Volum concentrirter Schwefelsäure gekocht werden, tritt, nachdem die Salpetersäure zum Theil verdampft ist, eine Trübung ein, welche beim  $\alpha$ -Produkte deutlicher krystallinisch ist. Man füllt mit Wasser, wäscht aus, trocknet und krystallisirt aus Nitrobenzol oder kochendem Eisessig, endlich auch aus heisser Salpetersäure unter Zusatz von Eisessig um. Besonders das  $\alpha$ -Produkt ist sehr schwer, das  $\beta$ -Produkt leichter, das  $\gamma$ -Produkt auch in Alkohol löslich. Letzteres krystallisirt aus Alkohol beim Stehen in gelben Wärcchen, die beiden anderen in feinen, hell-

gelben, fast farblosen Blättchen. Die Verbindung schmilzt im Glasrohre, verpufft alsdann unter Ausscheidung von viel Kohle. Sehr genau durchgeführte Analysen des  $\alpha$ -Produktes ergaben:

	Gefunden			Berechnet	
C	45.52	45.37	45.47	C <sub>28</sub>	45.53 pCt.
H	2.37	2.53	2.25	H <sub>15</sub>	2.03 »
N	13.53	—	13.47	N <sub>7</sub>	13.28 »
O	38.58	—	38.81	O <sub>18</sub>	39.16 »

Das Produkt entsteht nach der Formel:



Auch das  $\beta$ -Produkt ergab eine analoge Zusammensetzung, während beim vielleicht nicht genügend gereinigten  $\gamma$ -Produkte die Analyse am besten auf die Formel C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> passt.

Durch Lösen des Nitroproduktes in Eisessig, Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnspähnen wurde auch ein Amidoprodukt erhalten, das die Flüssigkeit allmählich braungrün färbt. Das Nitroprodukt ist in Kalilauge nicht löslich.

### Bromverbindungen.

Auch gegen Brom verhalten sich die drei Isomeren ziemlich gleichartig. Die gereinigte Substanz in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig im Ueberschusse versetzt, lässt fast augenblicklich einen rothgelben Körper fallen, der unter dem Mikroskop gut ausgebildete, braungelbe Nadeln zeigt. Diese müssen mit Eisessig ausgedeckt und im Dunkeln über Kalk getrocknet werden, um sich nicht zu zersetzen. Es liegt dann ein Perbromid vor, das beim Erwärmen oder Kochen mit Wasser, auch durch Alkohol zersetzt wird; der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, oder (wenn man den Bromzusatz auf 6 Atome beschränkt) das dabei direkt erhaltene Produkt giebt weisse Blättchen eines Tribromides. Auch hier zeigt sich die Löslichkeitsdifferenz der drei Isomeren.

Die Brombestimmung erfolgt nach einer Modifikation der Brügelmann'schen Methode, die Verbrennung mit vorgelegtem Platinasbest. Statt Aetzkalk wurde zur Absorption des Broms reine Soda verwendet, die in 2 Platinschiffchen eingeschoben wurde. Die Differenz des Gewichtes zwischen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2BrNa kann direkt zur Brombestimmung dienen, sonst verfährt man nach Vollhardt.

Das  $\alpha$ -Perbromid, von dem wohl etwas Brom abgedunstet, über Kalk getrocknet, ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
C	32.62	32.06	32.55 pCt.
H	2.30	2.29	2.32 »
Br	60.32	61.07	62.01 »
O	4.76	4.58	3.12 »

Ich möchte mich für letztere Formel entscheiden:

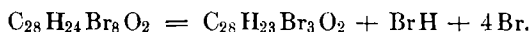


Als nach diesem Verhältniss die Verbindung dargestellt wurde, blieb nur wenig Brom übrig.

Die in schönen, rhombischen, weissen Blättchen krystallisirten  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Tribromide ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat oder Bleioxyd-Kupferoxyd.

	Gefunden		Berechnet	
	$\alpha$	$\gamma$		
C	52.78	52.69	$\text{C}_{28}$	53.24 pCt.
H	3.69	3.49	$\text{H}_{23}$	3.64 »
Br	38.35	39.16	$\text{Br}_3$	38.03 »
O	5.18	4.66	$\text{O}_2$	5.04 »

Aus dem Perbromid entsteht das Tribromid nach der Formel:



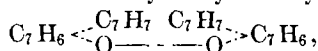
Aus dem  $\alpha$ -Pyrocressoloxyd erhält man durch Brom in Eisessig ebenfalls ein rothgelbes Bromadditionsprodukt, das aber beim Kochen mit Kali fast alles Brom abgiebt und dafür Sauerstoff aufnimmt. Es krystallisirt dann in weissen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln.

Die gefundenen Zahlen (C = 73.54, H = 5.03, O = 21.43 pCt.) passen zu einem Pyrocressoldioxyd, das erfordert  $\text{C}_{28} = 74.00$ ,  $\text{H}_{22} = 4.84$ ,  $\text{O}_6 = 21.16$  pCt.

Auch die Sulfonirung gelang und liessen sich die Natrium- und Baryumsalze erhalten. Beim  $\alpha$ -Pyrocressoloxyd dagegen schied sich die Substanz beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung vollkommen wieder ans. Es scheint, dass die durch die Oxydation eliminirten Wasserstoffatome durch  $\text{SO}_3\text{H}$  zu substituiren sind.

Der Name Pyrocressol ist nur der Kürze halber gewählt. Da die Unlöslichkeit der Körper in Alkali gegen die Annahme einer Hydroxylgruppe darin spricht, so ist der Sauerstoff direkt an dem Kohlenwasserstoff anzunehmen.

Vielleicht liegt hier ein Ditolylditolylendioxyd vor,



das natürlich mehrfache Isomeren zulässt.

Ich bitte mir diese Körper noch einige Zeit zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.