

398. H. Schwarz: Ueber das sogenannte Pyrocressol.
Richtigstellung der Formeln.

(Eingegangen am 9. August.)

In meinem Aufsätze über eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung (siehe diese Berichte XVI, 1056) erwähnte ich, dass die mit den von mir dargestellten Pyrocressolen angestellten Dampfdichtebestimmungen keineswegs der von mir angenommenen Formel $C_{23}H_{26}O_2$ entsprächen, eine Formel, deren Interpretation auch auf einen sehr complicirten Aufbau des Moleküls hinwies. Die Dampfdichte ergab vielmehr die Formel $C_{15}H_{14}O$, die sich als die eines Ditolylketons oder Dibenzylketons,

$C_6H_4CH_3COC_6H_4CH_3$ oder $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$
schreiben liesse.

Ich suchte nun zuerst nach dem Grunde, welcher bei den Elementaranalysen fast immer einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt veranlasst haben könnte, und fand ihn schliesslich in der Anwendung des Bajonnetverbrennungsrohres. Hier war; wie es schien, trotz einer langen vorgelegten Schicht gekörnten Kupferoxyds, die stark erhitzt wurde, möglicher Weise etwas Kohlenoxyd mit fortgegangen; ein Kohlenstoffrest konnte bei dem langdauernden nachträglichen Durchleiten von Sauerstoff und Luft nicht zurückbleiben. Die Verbrennungen wurden nunmehr im beiderseits offenen Rohre, mit langsamem Sauerstoffstrom von Anfang an, durchgeführt und gaben sofort Resultate, welche sich der angenommenen Formel sehr gut anpassten. Nachdem nochmals das α -Pyrocressol durch wiederholte Umkrystallisation aus Benzol, das γ -Pyrocressol durch Destillation und Umkrystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt waren, wurden folgende Zahlen erhalten:

α -Pyrocressol, im Schiffchen vorsichtig geschmolzen, Erstarungspunkt 195° .

- I. Substanz 0.303, H_2O 0.1825, CO_2 0.952 g.
- II. Substanz 0.2565, H_2O 0.158, CO_2 0.8045 g.
- III. γ -Pyrocressol, im Schiffchen geschmolzen, E.-P. 104° .
Substanz 0.246, H_2O 0.148, CO_2 0.773 g.
- IV. β -Pyrocressol, im Schiffchen geschmolzen, E.-P. 128° .
Substanz 0.2885, H_2O 0.182, CO_2 0.9065 g.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|----------|-------|----------|------------|
| | α | | γ | β |
| C | 85.68 | 85.53 | 85.69 | 85.69 pCt. |
| H | 6.69 | 6.84 | 6.68 | 7.00 » |
| O | 7.63 | 7.63 | 7.63 | 7.41 » |

Die Formel $C_{15}H_{14}O$ verlangt:

| | | |
|----------|-------|------------|
| C_{15} | 180 | 85.71 pCt. |
| H_{14} | 14 | 6.66 » |
| O | 16 | 7.63 » |
| | <hr/> | |
| | 210. | |

Es stimmen daher diese Analysen in allen durch Schmelzpunkt und Krystallisation verschiedenen Isomeren mit der neuen Formel gut überein.

Ein Gleiches stellt sich bei dem durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen α -Pyrocressoloxyd heraus. Da sich dieses vorzugsweise leicht durch Umkrystallisation aus kochendem Alkohol reinigen lässt, wurde es zur erneuten Analyse gewählt.

Substanz 0.2755, H_2O 0.1335, CO_2 0.811 g.

| | Gefunden | | Berechnet | |
|---|----------|----------|-----------|------------|
| C | 80.28 | C_{15} | 180 | 80.35 pCt. |
| H | 5.38 | H_{12} | 12 | 5.35 » |
| O | 14.34 | O_2 | 32 | 14.30 » |
| | | | <hr/> | |
| | | | 225. | |

Aus sehr reinem α -Pyrocressoloxyd wurde durch Lösen in warmer NO_3H , Zusatz von SO_4H_2 und Kochen das möglichst vollkommen nitrirte Produkt erzeugt und dieses zur Reinigung nach dem Auswaschen und Trocknen in Nitrobenzol heiss gelöst. Es krystallisirte dann in feinen gelblichen Nadeln heraus, die mit Eisessig abgewaschen wurden. Nachdem dieser noch durch starken Alkohol verdrängt war, wurde im Exsiccator und bei $100^\circ C.$ getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

Es entsteht dadurch ein Tetranitroprodukt, $C_{15}H_8(4NO_2)O_2$, wie folgende Analyse zeigt.

Substanz 0.2255 g, nach Dumas mit meinem Apparat verbrannt, gaben 30 ccm Stickstoff, Bar. 731.9 mm und $25^\circ C.$ = 25.278 ccm normal = 0.03169 g Stickstoff.

Substanz 0.172 g, mit feinem Kupferoxyd gemischt, mit vorgelegtem gekörnten Kupferoxyd und Kupferdrahtnetz ergaben 0.032 g Wasser und 0.2815 g Kohlensäure.

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|---|----------|----------|---|-------------|
| | | | Tetranitropyrocressoloxyd, $C_{15}H_8N_4O_{10}$ | |
| C | 44.62 | C_{15} | 180 | 44.55 pCt. |
| H | 2.06 | H_8 | 8 | 1.98 » |
| N | 14.05 | N_4 | 56 | 13.86 » |
| O | 39.27 | O_{10} | 160 | 39.61 » |
| | | | <hr/> | |
| | | | 404 | 100.00 pCt. |

Das Bromprodukt des α -Pyrocressols endlich wurde durch Lösen von reinem α -Pyrocressol in kochendem Eisessig, Zusatz von Bromüberschuss ebenfalls in Eisessiglösung, Abfiltriren, Abwaschen mit Alkohol (der das gelbe Parabromid zersetzt), Trocknen und mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Benzol in ziemlich derben, weissen, langen Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 215° , sein E.-P. liegt bei 209° .

Die Brombestimmung wurde nach der von mir im betreffenden Artikel angegebenen Methode durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit Platinasbest und vorgelegtem Schiffchen mit reiner Soda ausgeführt.

Je weiter die Reinigung getrieben, desto mehr stieg der Bromgehalt und fiel der Kohlenstoffgehalt; es scheint sich neben einer Bibrom- auch eine Monobromverbindung zu bilden, die aber viel löslicher in Benzol ist und daher bei wiederholter Reinigung sich eliminiren lässt. Die Verbrennung wurde im Gemisch mit PbCrO_4 vorgenommen.

- I. Substanz 0.269 g, 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ n $\text{AgNO}_3 = 0.1056$ Br
 Substanz 0.2795 g, H_2O 0.1025, CO_2 0.5215 g
 = 39.26 pCt. Br, 50.88 pCt. C, 4.07 pCt. H.
- II. Durch erneute Umkrystallisation aus Benzol gereinigte Substanz 0.2645 g, brauchte 14.1 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{AgNO}_3 = 0.1128$ g Br
 Substanz 0.2907 g, H_2O 0.095, CO_2 0.527 g
 = 42.65 pCt. Br., 49.43 pCt. C, 3.63 pCt. H.
- III. Eine neue Darstellung und mehrfache Reinigung ergab endlich eine Substanz von der 0.2275 g, H_2O 0.070, CO_2 0.407 g gaben und 0.1715 g 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 erforderten = 0.0736 g Br.

| | Gefunden | | | Berechnet für | |
|------|----------|-------|-------|-------------------|----------------|
| | I. | II. | III. | Bibrompyrocressol | |
| C | 50.88 | 49.43 | 48.78 | C_{15} | 180 48.91 pCt. |
| H | 4.07 | 3.63 | 3.42 | H_{12} | 12 3.26 > |
| Br | 39.26 | 42.65 | 42.91 | Br_2 | 160 43.48 > |
| O | 5.79 | 4.29 | 4.89 | O | 16 4.35 > |
| 368. | | | | | |

Man sieht, dass die Substanz, je reiner sie wird, sich um so mehr in den Zahlenresultaten der rationellen Formel nähert.

Sowohl das Nitroprodukt als auch das Bromprodukt waren der Dampfdichtebestimmung nicht zugänglich, da ersteres verzichtete, das letztere bei der Destillation Kohle hinterliess.

Dagegen ergaben α - und γ -Pyrocressol und die entsprechenden Oxyde sehr gut fibereinstimmende Dampfdichten, besonders dann, als ich ein möglichst weites Verbrennungsrohr wählte, das durch einen

doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen werden konnte. Durch die eine Bohrung ging ein enges Gasleitungsrohr bis zum verschlossenen Ende des Verbrennungsrohres. Durch die andere Bohrung das kurze Rohr, welches zum Gasmessapparate führte. Durch längeres Durchleiten von trockenem Wasserstoff wurde alle Luft entfernt. Das Schiffchen mit der Substanz war schon vorher eingebracht und der Stopfen fest aufgesetzt. War das Rohr gleichmässig im Luftbade erhitzt, so wurde der Wasserstoff durch Schraubenquetschhahn abgesperrt, der Kautschukschlauch zum Gasmessapparate aufgeschoben und der Ofen aufgerichtet. Die Substanz zeigte sich dann nach dem Erkalten vollkommen unverändert. Die Resultate waren folgende:

α -Pyrocressol (V. Meyer's Apparat Stickstofffüllung, L. Meyer's Luftofen)

S = 0.148 g t = 19° C. B—w = 717.2 mm Vol. = 17.64 ccm
D = 106.2.

S = 0.137 g t = 17° C. B—w = 724.0 mm Vol. = 15.96 ccm
D = 106.8.

α -Pyrocressol, mein Apparat im Wasserstoffstrom

S = 0.1505 g t = 22° C. B—w = 711.6 mm Vol. = 18.6 ccm
D = 104.2.

γ -Pyrocressol, ebenso bestimmt

S = 0.105 g t = 23° C. B—w = 711.2 mm Vol. = 13 ccm
D = 104.5.

Dieselbe Substanz

S = 0.139 g t = 20° C. B—w = 723.3 mm Vol. = 16.5 ccm
D = 106.5.

Dieselbe Substanz

S = 0.146 g t = 20° C. B—w = 722.2 mm Vol. = 17.5 ccm
D = 105.0.

α -Pyrocressoloxyd, destillirt

S = 0.1915 g t = 19° C. B—w = 701.4 mm Vol. = 22 ccm
D = 112.6.

Dieselbe Substanz

S = 0.201 g t = 23° C. B—w = 692.3 mm Vol. = 23.5 ccm
D = 113.1.

Nochmals gereinigtes α -Pyrocressoloxyd

S = 0.1115 g t = 23° C. B—w = 711.2 mm Vol. = 13 ccm
D = 111.2.

γ -Pyrocressoloxyd, aus Alkohol krystallisirt und destillirt

S = 0.177 g t = 21° C. B—w = 705.4 mm Vol. = 20.5 ccm
D = 110.6.

Man sieht, wie gut diese Dampfdichten mit dem halben Molekulargewicht des Pyrocressols (105) und des Pyrocressoloxydes (112) übereinstimmen.

Von weiteren Versuchen will ich noch erwähnen, dass es nicht gelang, dem Pyrocressol durch Behandlung mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° C. seinen Sauerstoff zu entziehen, resp. ihn durch Wasserstoff zu ersetzen. Wäre aus $C_{15}H_{14}O + 4H$, $C_{15}H_{16} + H_2O$ entstanden, so hätte man dann vielleicht das bekannte Dimethyldiphenylmethan erhalten. Das α -Pyrocressoloxyd ergab in gleicher Weise behandelt zurückgebildetes α -Pyrocressol, das durch die glänzenden Blättchen, die leichte Sublimation, den Erstarrungspunkt und die Analyse verificirt wurde, die freilich wegen nicht vollendeter Reduktion nur 89.51 pCt. Kohlenstoff und 6.90 pCt. Wasserstoff ergab.

Als Pyrocressoloxyd (α - und γ -) in Toluol gelöst und mit blankem Natrium zum Sieden erhitzt wurde, überzog sich das Metall mit einer prachtvollen dunkelblauen Schicht, die vom Pyrocressoloxyd herrühren musste, da ein Controlversuch mit Toluol allein dieses Resultat nicht ergab.

Wenn auch die Formel $C_{15}H_{14}O$ mit der des Ditolyl- oder Dibenzylketons übereinstimmt, so ist dies doch nicht genügend, da die Eigenschaften, wenigstens der bisher von Fischer und Weiler (diese Berichte VII, 1183), E. Hepp (diese Berichte VII, 1439) u. A. beschriebenen Verbindungen mit denen der Pyrocressole nicht übereinstimmen. Wäre nur irgend eine Einwirkung von Alkalien auf das Pyrocressol oder das Pyrocressoloxyd zu erkennen, so könnte man das Vorhandensein der Hydroxylgruppe annehmen, es also als einen Alkohol des Pyrocressoloxyds als die correspondirende Säure ansehen. Dem Aethyl-Alkohol, $CH_3 \dots CH_2OH$, entspräche



der Essigsäure, CH_3COOH , entspräche



Es fehlen die passenden Parallelen zu den Brom- und Nitroprodukten.

Unter diesen Umständen halte ich es für das Sicherste, die Namen Pyrocressol u. s. w. beizubehalten, natürlich mit Aenderung der Formeln und der Namen bei dem Bibrompyrocressel, $C_{15}H_{12}Br_2O$, und Tetranitropyrocressoloxyd, $C_{15}H_8(NO_2)_4O_2$.