

Über neue Körper aus dem Steinkohlentheer, α - β - γ -Isomeren des Pyrocressol.

Von Prof. Dr. **H. Schwarz** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. October 1882.)

Bei den so zahlreichen Untersuchungen, denen der Steinkohlentheer unterworfen wurde, sollte man es kaum für möglich halten, demselben noch neue Körper abzugewinnen. Einer meiner ausgezeichnetsten Schüler, Herr Smerzlikar, derzeit chemischer Leiter der grossen Theerdestillations- und Schwellenimpregnations-Anstalt der Gebrüder Rütgers in Angern bei Wien, sandte mir indessen vor einiger Zeit ein butterartiges Destillat, welches bei der Rectification der dort in grosser Menge und vorzüglichen Reinheit dargestellten Carbolsäure in den letzten Perioden der Destillation übergeht.

Er begleitete diese Sendung mit nachfolgender Erläuterung, welche ich im Wortlaute einschalte¹, indem dadurch die Entstehungsart am besten charakterisirt erscheint.

„In unseren Carbolsäure enthaltenden Ölen haben wir 30 bis 35⁰/₀ saure Öle.

Wollte man diesen die Hälfte und mehr Säure direct durch einmaliges Auslaugen entziehen, so erhielte man Laugen, die sich selbst nach dem sorgfältigsten Eindampfen beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger trüben würden. Durch Schütteln der Lauge mit mehreren Ölen hintereinander erhält man jedoch eine Lauge, die selbst ohne Eindampfung in Wasser ganz löslich ist. Es tritt ein Austausch der Phenol-Homologen gegen reines Phenol ein.

Säure von Laugen, die sich nicht vollkommen in Wasser lösen, gibt immer und zwar um so mehr des fraglichen Zersetzungskörper, je unreiner sie war.

Säure aus reiner Lauge dagegen gibt nur Spuren des Körpers, die man gewöhnlich gar nicht bemerkt; doch auch ganz reine krystallisirte Säure gibt den Körper, sobald sie über überhitzte Blasenwände destillirt. Die Säure wird darin gelblich bis dottergelb gefärbt.¹

Herr Smerzlikar übersendete mir zuerst eine Flasche mit butterartigem Destillat, welches anfangs weiss erschien, später aber von der Oberfläche aus sich allmählig dunkelbraun färbte.

Später war er so freundlich, mir eine grössere Menge des durch wiederholte Destillation concentrirten, dann durch heisses Pressen weiter gereinigten Körpers, sowie der dabei ablaufenden butterartigen braunen Schmiere zu übersenden. Auch einen ganz durch wiederholte Umkrystallisation aus Benzol durch den dortigen Chemiker, Herrn Pálffy gereinigten Körper legte derselbe bei, der mir später für die Darstellung von Derivaten sehr nützlich wurde.

Für alle diese wesentliche Unterstützung spreche ich Herrn Smerzlikar hier meinen herzlichsten Dank aus; ohne dieselbe wäre diese Untersuchung überhaupt nicht möglich gewesen.

Das Auftreten fester, in verdünnter Phenolnatriumlösung nicht löslicher Körper bei der Carbonsäurearstellung ist früher schon mehrfach beobachtet worden; man hat dasselbe als die Abscheidung von Naphtalin erklärt. Dies liegt entschieden hier nicht vor. Abgesehen davon, dass es sich beim Abdampfen der Laugen verflüchtigen müsste, geht beim Destilliren des fraglichen Körpers mit Wasser kein Naphtalin über. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Reactionen sind grundverschieden. Die Analyse zeigt

¹ Meine Versuche zeigten, dass der Körper im gereinigten Zustande durchaus in Alkali unlöslich ist, und dass auch eine concentrirte Phenolnatriumlösung nichts daran aufnimmt.

Es muss daher angenommen werden, dass in den Theerölen ein saurer Körper vorliegt, der bei seiner Destillation bei erhöhter Temperatur diesen nicht sauren Körper abspaltet.

Als ich reines Phenol und Cressol in Dampfgestalt durch einen erhitzten Flintenlauf trieb, löste sich das Condensat zwar in concentrirtem Alkali klar, trübte sich aber beim Verdünnen mit Wasser. Es setzte sich indessen kein fester, sondern nur ein ölartiger Körper ab, der auch beim Destilliren kein erstarrendes Product ergab. Der saure Körper im Theer, dessen ich eben gedachte, muss daher noch ein höheres Homolog sein.

(H. Schwarz.)

stets einen bedeutenden Sauerstoffgehalt. Wir können daher das Naphtalin gänzlich aus dem Spiele lassen.

Die butterartige Masse wurde zuerst mit eingesenktem Thermometer vorsichtig rectificirt. Sie beginnt bei 180° C. zu sieden. Es tritt ein Haltepunkt bei circa 207° C. ein, der Siedepunkt steigt dann langsam bis 225° C. Von 225—265° C. geht wenig über, mehr dagegen von 265—320° C., wo das Destillat zu erstarren anfängt. Zwischen 320—330° C. geht viel hellgelbes Destillat über, das rasch erhärtet. Zwischen 330—350° C. ist das Destillat dunkelgelb, endlich über 350° C. braungelb und weicher.

Schliesslich bleibt etwas Kohle in der Retorte. Zugleich bemerken wir, dass auch die festen Destillate an der Luft nachdunkeln, besonders im Lichte, dass sie sich in kochendem Alkohol, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit, zu einer gelben, etwas grünlich fluorescirenden Flüssigkeit lösen, dass diese Färbung aber in dem Maasse verschwindet, als man sich den grösseren Graden der Reinheit nähert.

Selbst vollkommen farblose Destillate färben sich besonders an der dem Tageslichte ausgesetzten Seite gelb.

Wenn man das Destillat in Eisessig kochend löst und dann mit Zinkstaub erwärmt, so tritt eine wesentliche Aufhellung ein, und ein nunmehr vorgenommener Destillationsversuch gibt ein farbloses, nur sehr allmähig sich färbendes Product.

Berühren wir ferner die Zusammensetzung des öligen, nicht erstarrenden Productes, so lässt sich daraus durch Behandeln mit Kalilauge, Abfiltriren von dem neutralen Öl, das durch einen Gehalt an dem neuem Körper butterartig erstarrt, Sättigen mit Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf, Sammeln des unter-sinkenden Öls im Destillat, Troknen über geschmolzenem Chlorcalcium und Rectification mit eingesetztem Thermometer ein saures Öl ausscheiden, dessen Haupttheil zwischen 193—195° C. siedet. Eine Elementaranalyse gab:

Gefunden		Berechnet	
C	77·34 ⁰ / ₁₀₀	C ⁷	77·77 ⁰ / ₁₀₀
H	7·45	H ⁸	7·40
O	15·21	O	14·83

Es liegt also, wie zu erwarten, Cressol und zwar Metacressol vor.

Reindarstellung des α - β - γ -Pyrocressol.

Das feste Product dieser Destillation, sowie die im Grossen erhaltenen Presskuchen, auch das hieraus beim Pressen abgeflossene butterartige Product, das nochmals destillirt wurde, sind den mannigfaltigsten Reinigungsoperationen unterworfen worden.

Es löst sich das Material besonders in siedendem Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, starkem Alkohol etc. auf und krystalisirt beim Erkalten in silberfarbenen glänzenden Blättchen und Nadeln heraus, die schon nach einer einzigen Umkrystallisation rein genug zur Analyse erscheinen.

Als indessen diese scheinbar reinen Substanzen auf ihren Schmelzpunkt, oder vielmehr, was mir genauer erscheint, auf ihren Erstarrungspunkt (E. P.) untersucht wurden, stellten sich geradezu verwirrende Differenzen heraus, indem E. P. von 85 bis 195° C. erhalten wurden.

Diese E. P. wurden übrigens in zugeschmolzenen Haarröhrchen beobachtet, die in ein Paraffinbad, oder bequemer in concentrirte Schwefelsäure getaucht wurden. Damit letztere sich durch Spuren organischer Substanz nicht braun färbt, setzt man ihr eine minimale Menge Salpetersäure hinzu. Es wurde bis zum Schmelzen erhitzt und dann der Moment beobachtet, wo der Substanzfaden in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel erstarrt. Je reiner das Product, desto momentan trat diese Erstarrung ein.

Es begann nun eine ganze Reihe von Versuchen, um zu constanten Erstarrungspunkten zu gelangen. Auswaschen mit kaltem Alkohol, Auskochen mit verdünntem, dann immer stärkerem Alkohol, Ausziehen mit Ligroin, Ausziehen mit Äther im continuirlichen Extractionsapparate u. s. w. Es zeigte sich dabei, dass hier eine Reihe gleich zusammengesetzter, isomerer Substanzen vorliegt, die sich in der relativen Löslichkeit etwas abweichend von einander verhalten. Durch Differenz der Siedepunkte war keine Trennung zu bewirken.

Die bei niederer Temperatur schmelzenden sind auch die löslicheren, die bei hoher Temperatur schmelzenden die unlöslicheren. Immerhin sind diese Löslichkeitsdifferenzen doch nicht gross genug, um mehr als die definitive Absonderung des höchst und niedrigst schmelzenden Productes zu gestatten. Um ersteres zu isoliren, zeigte sich die wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Benzol noch am geeignetsten. Von dem ursprünglich erhaltenen Pressgut von $127^{\circ}\text{C. E. P.}$ stieg man so stufenweise auf 147, 157, 168, 181, endlich auf $195^{\circ}\text{C. E. P.}$ Das so erhaltene reine Product stellt sich in grossen, silberfarbenen, atlasglänzenden dünnen Blättchen dar, die sich vollkommen farblos in Benzol lösen.

Die dann erfolgte Krystallisation zeigt denselben E. P., und auch, was man aus der Mutterlauge durch Abdestillation des Benzols an Substanz erhält, hat einen gleichen E. P. Die Substanz charakterisirt sich ausserdem durch ihre eminente Sublimationsfähigkeit. Es gelingt kaum, sie in offenen Gefässen zum Schmelzen zu bringen, da sie, schon ehe die ganze Masse geschmolzen ist, zum grössten Theile sublimirt. Sie bildet dabei lange glänzende Nadeln.

Wird sie in einem Reagenzrohre rasch erhitzt, so füllt sich dasselbe mit zusammenhängenden weissen Flocken an.

Eine Siedepunktsbestimmung wird dadurch unmöglich gemacht.

Endlich charakterisirt sie sich dadurch, dass sie in Eisessig mit Chromsäure oxydirt, schöne Nadeln eines Oxydationsproductes ergibt, die beim Erkalten herauskrystallisiren.

Beim Verdünnen fallen ebenfalls krystallinisch flockende Massen nieder.

Auch die weiteren Derivate zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit, relativ hohen Schmelzpunkt und schwierige Löslichkeit aus. Ich habe mehrere derselben hergestellt und werde sie weiter unten beschreiben.

An der anderen Grenze der Serie steht eine Substanz, welche constant bei $104\text{--}105^{\circ}\text{C.}$ erstarrt. Man concentrirt sie in den Mutterlaugen, auch erhält man sie aus dem schmierigen Product, welches beim Heisspressen abfliesst.

Hier zeigt sich die Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub zur Beseitigung des färbenden Stoffs sehr geeignet.

Man schmilzt die Masse, fügt etwas warmen Eisessig hiezu, der sich damit mischt, setzt Zinkstaub zu, kocht bis zur Entfärbung, giesst klar in eine Schale zum Erstarren ab, presst scharf zwischen Fliesspapier und wiederholt dieses Verfahren nochmals. Beim Destilliren des Presskuchens geht dann ein farbloses Destillat über, das porzellanartig, indessen auf dem Bruche nadelig kristallisirt erstarrt. Wiederholtes Umkrystalisiren aus Ligroin etc. gibt keine Änderung des E. P.

Die Löslichkeit ist bedeutend grösser, als beim hochschmelzenden Material.

Die Sublimation fehlt, die Derivate sind weniger gut krystallisirbar, das Oxydationsproduct schmilzt unter heissem Wasser.

Weniger genau ist die dritte, zwischen den beiden genannten innestehende Substanz definirt. Die mir übersendeten Presskuchen, roh geschmolzen, zeigten den Erstarrungspunkt von $127-128^{\circ}\text{C}$.

Obwohl es mir gelang, aus denselben durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, Äther, Benzol, die Substanz von 195°C . E. P. in den Krystallisationen, die von 104°C . E. P. in der Mutterlauge nachzuweisen, respective daraus darzustellen, so war es doch keineswegs möglich, die ganze Masse in diese zwei Endglieder zu zerlegen, und ich glaube annehmen zu können, dass noch eine Mittelsubstanz von 124°C . E. P. existirt, die in kleineren Blättchen krystallisirt und in Lösungsfähigkeit etc. zwischen den zuerst angeführten Substanzen mitten inne steht und auch in den Derivaten diesen Mittelcharakter bewährt.

Alle diese drei Substanzen zeigen dieselbe Elementarzusammensetzung, was ich durch eine grosse Zahl Analysen von Körpern verschiedener Darstellung, von Krystallen erster, zweiter Ernte und aus Mutterlaugen constatirt habe.

Vor Allem wurde auf möglichst genaue Bestimmung des Wasserstoffgehaltes geachtet (s. u.) und dazu die geschmolzene Masse im Schiffchen in die gut getrocknete Verbrennungsröhre gebracht und der Rest des Rohres mit noch sehr heissem, fast glühendem gekörnten Kupferoxyd gefüllt. Um der etwas schwie-

rigen Totalverbrennung des Kohlenstoffs sicher zu sein, wurde eine lange Schicht CuO vorgelegt und sehr langsam verbrannt, natürlich zuletzt im Sauerstoff und Luftströme.

Ich gebe eine Reihe der Resultate, indem ich den Körper von 195° C. E. P. mit α , den mit 124° C. E. P. mit β , den mit 104° C. E. F. mit γ bezeichne.

$$\alpha$$

C	84·87 ⁰ / ₀ ,	85·06 ⁰ / ₀ ,	85·19 ⁰ / ₀
H	6·65	, 6·73	, 6·84
O	8·48	, 8·21	, 7·97

$$\beta$$

	85·24 ⁰ / ₀ ,	84·97 ⁰ / ₀
	6·61	, 6·62
	8·15	, 8·41

$$\text{und } \gamma$$

C	85·12 ⁰ / ₀ ,	85·02 ⁰ / ₀
H	6·61	, 6·72
O	8·27	, 8·26

Diese Zahlen stimmen mit der Formel C¹⁴ H¹³ O überein, welche erfordert:

C	85·28 ⁰ / ₀
H	6·64
O	8·08

In solchen hohen Moleculen ändert der Zutritt von 1 C. nicht viel an der procentischen Zusammensetzung: So erfordert:

C ¹³ H ¹² O	C 84·78 ⁰ / ₀	H 6·52 ⁰ / ₀	O 8·70 ⁰ / ₀
C ²⁷ H ²⁵ O ²	C 85·03	H 6·58	O 8·39
C ¹⁵ H ¹⁴ O	C 85·71	H 6·66	O 7·63

Die Untersuchung der Derivate lieferte allen Grund, an der Rohformel C¹⁴H¹³O festzuhalten.

Die Formel C¹⁴H¹⁴O erfordert endlich

C	84·33 ⁰ / ₀	H 7·07 ⁰ / ₀	O 8·60 ⁰ / ₀
---	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

und die Formel $C^{14}H^{12}O$ erfordert

$$C\ 85.71\% \quad H\ 6.12\% \quad O\ 8.17\%.$$

Wie man sieht, passen die Analysen im Wasserstoff (und Kohlenstoff) nie mit einer Formel, welche eine paarige Zahl Wasserstoffatome enthält. Da nun eine unpaare Zahl Wasserstoffatome unzulässig erscheint, bleibt nichts übrig, als das Molecul zu verdoppeln, so dass die Formel $C^{28}H^{26}O^2$ lautet.

Ich bezeichne die Körper vorläufig als α - β - γ -Pyrocressole, da sie wahrscheinlich durch Condensation und H-Abspaltung aus den verschiedenen Isomeren des Cressols entstehen.

Versuchte Reduction.

Um vielleicht den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, leitete ich die Dämpfe der gemischten Körper über eine lange Schicht glühenden Zinkstaubes, ohne indessen eine Elimination des Sauerstoffes zu erzielen. Nach genügender Reinigung erhielt ich aus dem Destillat wieder α -Pyrocressol, durch E. P. Sublimirfähigkeit etc. charakterisirt, das bei der Analyse auch die entsprechende Zusammensetzung

$$C\ 85.01\% \quad H\ 6.59\% \quad O\ 8.40\%$$

ergab.

Oxydationsproducte.

α - β - γ -Pyrocressoloxyd.

Besseren Erfolg ergab die Oxydation, sei es mit Salpetersäure, sei es mit dem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sei es mit Chromsäure in Eisessig. Bei der Anwendung der Salpetersäure von 1.40 spec. Gew. erhält man meist nur das Oxydationsproduct, indem die Nitrirung eine energischere Einwirkung erfordert.

Besonders schön ist das Oxydationsproduct von α -Pyrocressol. Man übergiesst die reine Substanz in einen Kolben mit Eisessig, erwärmt bis zum Sieden und fügt dann die berechnete Menge krystallisirte Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, allmählig hinzu. Es erfolgt eine heftige Reaction, ein starkes Aufkochen; die Flüssigkeit färbt sich grün und etwa noch ungelöste Theile

des Pyrocressols lösen sich auf. Beim Erkalten krystallisirt dann ein Theil des entstandenen Oxydationsproductes in langen, glänzenden Nadeln heraus, die durch Waschen mit Eisessig weiss werden.

Einfacher fällt man mit Wasser, wobei sich krystallinische Nadelaggregate abscheiden, wäscht aus, trocknet und lässt aus kochendem Alkohol beim Erkalten krystallisiren.

Es bilden sich dabei ebenfalls sehr schöne, etwas gelbliche Nadeln, die am Lichte, wie es scheint, etwas dunkler gelb werden, sich sonst aber ganz rein zeigen. Ihr E. P. liegt bei 168° C., also um 27° C. niedriger als bei der Ursubstanz; ebenso ist die Löslichkeit in Alkohol etc. sehr wesentlich erhöht.

Die Substanz destillirt unverändert, ohne Kohle zu hinterlassen, ihre Sublimationsneigung ist gering.

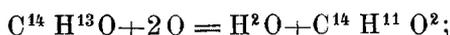
Nach mehrfachem Umkrystallisiren ergab die vollkommen weisse, auch farblos schmelzende Substanz:

Gefunden				
	1.	2.	3.	4.
C	78·95 ⁰ / ₀ ,	79·76 ⁰ / ₀ ,	79·74 ⁰ / ₀ ,	79·60 ⁰ / ₀
H	5·77 ,	5·31 ,	5·37 ,	5·22
O	15·28 ,	14·93 ,	14·89 ,	15·18
Berechnet				
	C ¹⁴	79·67 ⁰ / ₀		
	H ¹¹	5·21		
	O ²	15·12		

1. Durch Oxydation mit NO³H, 2—4 mit CrO³ in Eisessig erhalten.

Bei 1. kann möglicher Weise eine spurweise Nitrirung eingetreten sein, wodurch der Kohlenstoffgehalt sich vermindert.

Die Rohformel der Umsetzung ist



natürlich muss auch hier Verdoppelung zu C²⁸ H²² O⁴ eintreten. Ich gebe den vorläufigen Namen α -Pyrocressoloxyd.

Die aus dem β und γ -Pyrocressol durch CrO³ in \bar{A} entstehenden Körper zeigen einen viel niedrigeren E. P., grössere Lös-

lichkeit und verminderte Krystallisationsfähigkeit. Sie wurden in analoger Art dargestellt, durch Wasser gefällt, aus Alkohol umkrystallisirt, auch wohl destillirt, und das Destillat alsdann z. B. aus Ligroin umkrystallisirt.

Die γ -Verbindung zeigt den E. P. von 77°C ., also auch hier eine Temperatur-Differenz gegen 104°C . von 27°C . Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.
C	79·96 $\%$	79·57 $\%$	79·59 $\%$
H	5·33	5·21	5·34
O	14·71	15·22	15·07

Berechnet	
C ¹⁴	79·67 $\%$
H ¹¹	5·21
O ²	15·12

1. mit NO^3H , 2. mit $\text{Ka}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ und SO^4H^2 , 3. mit CrO^3 in $\bar{\text{A}}$ dargestellt.

Das destillirte Oxydationsproduct erschien vollkommen farblos, färbte sich indessen am Lichte allmählig roth.

Aus Ligroin krystallisirt, bildete es kleine rhombische Täfelchen.

Das β -Pyrocressoloxyd wurde, da es in weniger gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, mit etwas grösserem C-Gehalte, vielleicht noch gemengt mit der Ursubstanz erhalten, E. P. = 95°C . Differenz 29°C .

	Gefunden			berechnet	
C	80·22 $\%$	80·24 $\%$	80·17 $\%$	C ¹⁵	80·35 $\%$
H	5·38	5·27	5·34	H ¹²	5·35
O	14·40	14·49	14·49	O ²	14·30

Man könnte die Analysen auf das Vorhandensein dieses höheren Homologes interpretiren, doch sprechen die Analysen der Ursubstanz dagegen.

Oxynitroproducte.

 α - β - γ -Heptanitropyrocressoloxyd.

Aus den Oxyproducten lassen sich durch sehr energische Nitrirung mit einem Gemisch von 1 Vol. NO^3H und 2 Vol. SO^4H^2 beim Kochen ohne beträchtliche Gasentwicklung Nitroproducte erhalten.

Die Oxyproducte lösen sich zuerst klar, beim weiteren Kochen trübt sich die Flüssigkeit, nachdem der grösste Theil der NO^3H entwichen, unter Ausscheidung eines mehr oder weniger krystallinischen hellgelben Körpers, eine Ausscheidung, die sich durch Wasserzusatz vollenden lässt.

Das ausgewaschene und getrocknete Product schmilzt in Reagenzrohre und verpufft alsdann bei stärkerer Erhitzung unter Abscheidung von viel pulverförmiger Kohle. Man kann das α Nitroproduct in heissem Nitrobenzol bequem lösen, aus dem es sich in hellgelben Blättchen beim Erkalten ausscheidet. Eisessig löst beim Kochen nur eine geringe Menge, gibt aber dieselben Blättchen. Auch in starker reiner Salpetersäure löst es sich unverändert beim Kochen auf und krystallisirt beim Erkalten und Verdünnen in sehr hellgelben, fast weissen Blättchen und Nadeln. E. P. wurde wegen der Verpuffung nicht bestimmt.

Das γ -Nitroproduct ist bedeutend leichter in kochender Essigsäure löslich, aus der es in gelben Körnchen und Warzen anschießt, besonders bei längerem Stehen.

Das β -Nitroproduct wurde aus einem Gemisch von NO^3H und $\bar{\text{A}}$ in kleinen gelben Blättchen erhalten.

Die Analyse, mit vorgelegtem Kupferdrathnetz durchführt, und indem die Substanz innig mit feinpulverigem Kupferoxyd gemischt, sonst aber die Röhre mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt wurde, ergab bei dem aus α -Pyrocressol erzeugte Nitroproducte:

	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
C	44·94 ⁰ / ₀ ,	45·52 ⁰ / ₀ ,	45·37 ⁰ / ₀ ,	45·47 ⁰ / ₀
H	2·27 ,	2·37 ,	2·53 ,	2·25
N	13·90 ,	13·53 ,		13·47 ¹
O	38·99 ,	38·59 ,		38·81
			Berechnet	
			C ²⁸	45·53 ⁰ / ₀
			H ¹⁵	2·03
			N ⁷	13·28
			O ¹⁸	39·16

1. und 2. aus Nitrobenzol, 3. aus NO³H und A krystallisiert, 4. aus kochenden A beim Erkalten abgetrennt.

Das Nitroproduct aus β -Pyrocressol, zweimal nitriert und aus A krystallisiert, gab:

C	45·06 ⁰ / ₀	C ²⁸	45·53 ⁰ / ₀
H	2·07	H ¹⁵	2·03
N	13·57	N ⁷	13·28
O	39·30	O ¹⁸	39·16

Das aus γ -Pyrocressol erhaltene Nitroproduct zeigt eine abweichende Zusammensetzung, nämlich:

C	54·80 ⁰ / ₀	C ²⁸	55·81 ⁰ / ₀
H	3·49	H ¹⁸	2·99
N	9·18	N ⁴	9·30
O	32·53	O ¹²	31·90

Ich werde den Körpern weiteren Reinigungsoperationen, vielleicht einer neuen Nitrierung unterwerfen, um besser zur Formel passende Zahlen zu erhalten.

C²⁸H¹⁵N⁷O¹⁸ entsteht aus C²⁸H²²O⁴ + 7. NO³H = C²⁸H¹⁵N⁷O¹⁸, und scheint mir diese Formel durch die zahlreichen

¹ Nach Dumas; indessen mit meinem Apparate siehe die Berliner Berichte Bd. XIII, S. 771, der sich — auch in den Händen Ungeübter — als sehr bequem und genau bewährt hat.

Analysen sorgfältig und wiederholt gereinigter Substanzen festgestellt.

Da bei der Dumas'schen N-Bestimmung meist ein kleiner N Überschuss, von Luftbeimengung herrührend, gefunden wird, so ist die Formel $C^{28}H^{14}N^8O^{20}$, welche C 42·97% H 1·79% N 14·34% O 40·90% erfordert, mit den Analysen nicht in Übereinstimmung zu bringen.

Dieses Heptanitropyrocressoloxyd unterstützt die wegen des paarigen Wasserstoffes vorgenommene Verdoppelung der Formel.

Es wurde auch ein Amidoproduct durch Lösen des Nitroproductes in Eisessig, Zusatz von Salzsäure und Zinnspähnen und Erwärmen darzustellen versucht. Es trat Reaction ein und die Flüssigkeit färbte sich allmählig braungrün, doch muss die Isolirung des entstandenen Reductionsproductes wegen Mangel an Material einer späteren Zeit vorbehalten werden.

Das Nitroproduct löst sich nicht in kochender Kalilauge, welche sich nur schwach gelblich färbt.

α - β - γ -Tribrompyrocressol und Perbromid.

Das α , β und γ -Pyrocressol verhalten sich auch zu Brom ziemlich gleichartig.

Wenn man die gereinigten Substanzen in Eisessig löst und dann eine Bromeisessiglösung im Überschusse zusetzt, so schlägt sich fast augenblicklich ein krystallinischer Körper von rothgelber Farbe nieder, der sich nach dem Absaugen, Ausdecken mit Eisessig und Abtrocknen auf Thonplatten über Ätzkalk oder Kalihydrat ziemlich unverändert hält, obwohl das Brom darin zum Theil sehr lose gebunden ist. Der rothgelbe Körper wird z. B. beim Trocknen bei 100° unter starkem Gewichtsverlust weiss, ebenso beim Auswaschen mit Alkohol, noch sicherer beim Auskochen mit Wasser. Nimmt man dies in einer Retorte oder einem Bunsen'schen Chlorbestimmungskolben vor, so geht Brom im freien Zustande über und kann durch Einleiten in Jodkaliumlösung titrimetrisch bestimmt werden. In der Lösung ist BrH durch Silber nachzuweisen und zu bestimmen. Der weisse Rückstand wird getrocknet und aus kochendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Das α -Product ist wiederum am schwerlöslichsten.

Setzt man auf 1 Mol. $C^{25}H^{26}O^2$ nur 6Br hinzu, so fallen schöne Blättchen heraus, die nur Spuren freien Broms enthalten und schon durch wenig Alkohol fast farblos werden.

Das γ -Product, ebenso dargestellt, erfordert zu seiner völligen Reinigung die Umkrystallisation aus kochendem Alkohol. Wenn dagegen bei γ -Picrocressol mehr Brom zugegeben und gekocht wird, so entwickelt sich stürmisch BrH , und es scheiden sich körnige gelbliche Krusten aus, endlich wird dann durch Wasser eine gelbliche Verbindung gefällt, welche ziemlich leicht, selbst unter kochendem Wasser schmilzt.

Schwierigkeiten machte die Brombestimmung, da die Bromide flüchtig sind und durch NO^3H unter Druck nur schwer zer setzt werden. Das Aufschliessen mit $NaOH$ und Salpeter gelang schlecht, ebenso liess auch die Brombestimmung im Doppelplattintiegel mit Soda etwas zu wünschen übrig, sobald man die Temperatur nicht sehr genau regulirte und sehr langsam steigerte.

Am bequemsten fand ich die von Brügelmann (Zeitschrift für analytische Chemie, Band XVI) angegebene Methode, das Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem platinirtem Asbest.

Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen. Es folgte sich im beiderseits offenen Verbrennungsrohr, von der Einströmung des Sauerstoffs ausgehend, Platinasbest, Substanzschiffchen, leerer Verbrennungsraum, 15^{cm} lange Platinasbestschicht, ein langes und ein kurzes Platinschiffchen mit reiner Soda,¹ endlich als Abschluss eine mit Wasser gefüllte Will'sche Kugelhöhre. Das kleine Platinschiffchen zeigte nur Bromspuren, das Wasser im Will'schen Apparat war ganz bromfrei.

Bei sehr langsamer Erhitzung des Substanzschiffchens blieb der Platinasbest vollkommen weiss. Die Erhitzung des Soda muss mässig sein, damit sich nicht Bromnatrium verflüchtigt. Man kann aus der Atomgewichsdifferenz zwischen Na^2CO^3 und $2 Br Na$ ($206 - 106 = 100$) das aufgenommene Brom berechnen. 0.050 Gr. Differenz entsprechen 0.080 Gr. Brom.

¹ Genügt vollkommen und erfordert nicht die umständliche Darstellung des reinen Ätzkalkes nach Brügelmann.

Sicherer und kaum umständlicher ist die vortreffliche Volhardtsche Methode mit correspondirenden Silber- und Rhodan-Titerflüssigkeiten durchzuführen.

Die etwas gesinterte Soda fällt aus den Platinschiffchen in ein Becherglas und wird mit Wasser gelöst, mit reiner Salpetersäure übersättigt und titirt.

Das rothgelbe α -Perbromid ergab z. B. aus der Gewichtszunahme des Soda $60 \cdot 20\%$, mittelst der Silber-Rhodanmethode $60 \cdot 44\%$ Br.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich:

Gefunden					
	C	32·62 ⁰ / ₀			
	H	2·30			
	Br	60·32	i. M.		
	O	4·76			
Berechnet					
	<i>a.</i>		<i>b.</i>		<i>c.</i>
C ²⁸	31·76 ⁰ / ₀	C ²⁸	32·06 ⁰ / ₀	C ²⁸	32·55 ⁰ / ₀
H ²⁴	2·25	H ²⁴	2·29	H ²⁴	2·32
Br ⁸	60·15	Br ⁸	61·07	Br ⁸	62·01
O ⁴	5·74	O ³	4·58	O ²	3·12

Ich will nicht entscheiden, welche der letzteren drei Formeln giltig ist. Man kann sich leicht vorstellen, dass das Brom, mit H²O sich umsetzend, Sauerstoff ins Molecul einführt (s. o.), ebenso aber auch, da Brom sehr leicht von der Verbindung abgegeben wird, dass die Bestimmung eine im Brom zu niedrige, und dass demnach die Formel *c* vorzuziehen ist.

Formel *a* stimmt mit dem Gefundenen im Brom, *c* dagegen besser im Kohlenstoffgehalte.

Die Formel C²⁸ H²⁶ O² + 10 Br = C²⁸ H²⁴ Br⁸ O² + 2 Br H stimmt mit dem Versuch, wobei auf 1 Mol. α -Pyrocressol 10 At. Brom angewendet wurden, von dem nur wenig frei zurückblieb.

Bei der Destillation mit Wasser wurden schwankende Mengen Br und BrH erhalten. Es wurden 61—62% weisser Rückstand, 24·10—12·55% BrH und 18·66—24·71% freies Brom constatirt.

Dieser weisse Rückstand von constanter Zusammensetzung ergab die Formel $C^{28}H^{23}Br^3O^2$, Tribrompyrocressol.

Wenn man die Menge davon berechnet, welche bei Zersetzung des Tribrompyrocressolpentabromids zurückbleiben muss, so beträgt dieselbe 61.01%, was zur weiteren Bestätigung dient.

Hiernach sollten sich $BrH + Br$ abspalten, doch mag letzteres auch auf Wasser zersetzend einwirken, und so mehr BrH ergeben.

Auch beim γ -Pyrocressol wurde ein solches Perbromid beobachtet, indessen nicht näher untersucht; aus dem β -Pyrocressol wurde keine Bromverbindung hergestellt.

Um das Tribrompyrocressol rein darzustellen, genügt es, der Eisessiglösung auf 1 Mol. α oder γ -Pyrocressol nur 6 At. Br zuzusetzen. $C^{28}H^{26}O^2 + 6 Br = C^{28}H^{23}Br^3O^2 + 3BrH$.

Es krystallisiren dann beim Erkalten feine rhombische Blättchen heraus, welche mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Beim γ -Pyrocressol wurde bei etwas überschüssigem Brom und Aufkochen eine andere Verbindung in gelben Krusten erhalten, von der beim Verdünnen mit Wasser noch mehr herausfiel, die aber zum Theil unter kochendem Wasser schmolz, während das α -Tribrompyrocressol bei $200^\circ C$., das γ -Tribrompyrocressol bei $183^\circ C$. seinen Erstarrungspunkt hat. Die Aufklärung hierüber muss für später vorbehalten werden. Ich stellte vorläufig nur eine Brombestimmung mit den bei $100^\circ C$. geschmolzenen Substanzen, welche 35.36% Br . ergab.

Die in schönen rhombischen Blättchen krystallisirten Bromide ergaben:

		Gefunden		
		α -Substanz		γ -Substanz
C	52.78%			52.69%
H	3.69			3.49
Br	38.35	38.29%	38.04%;	39.16
O	5.18			4.66

Berechnet	
C ²⁸	53·24 ⁰ / ₀
H ²³	3·64
Br ³	38·03
O ²	5·09

Also ist auch hierdurch die Verdoppelung des Moleküls gerechtfertigt.

Bei einem Versuche, das α -Pyrocressoloxyd zu bromiren, erhielt ich in Eisessiglösung ebenfalls eine Krystallisation von schönen rothgelben Nadeln, die aber schon am Licht über Kalihydrat ausbleichten, und daher direct mit Wasser gekocht wurden.

Sie wurden dabei rasch weiss, es bildet sich Bromwasserstoff, und Brom ging über.

Die rückständige Substanz war in warmen Alkohol leicht löslich und krystallisirte daraus in feinen weissen Nadeln, die indessen beim Trocknen sich local gelblich färbten und kleine Mengen Brom zurückhielten. Eine Analyse mit bleioxydhaltigem Kupferoxyd ergab

$$\text{C } 73\cdot54\% , \quad \text{H } 5\cdot03\% , \quad \text{O } 21\cdot43\% .$$

Die Formel C²⁸H²²O⁶ verlangt

$$\text{C}^{28} \text{ } 74\cdot00\% \quad \text{H}^{22} \text{ } 4\cdot84\% \quad \text{O}^6 \text{ } 21\cdot16\% .$$

Es liegt daher hier ein α -Pyrocressoldioxyd vor, eine Substanz, die noch weitere Untersuchung fordert.

Sulfonverbindung.

Bei den Versuchen einer Sulfonirung erfolgte die Vereinigung, sowohl des α - als γ -Pyrocressol, mit Schwefelsäure mit ziemlicher Energie zu einem rothbraunen Syrup, der indessen beim Verdünnen mit Wasser eine stark flockige Abscheidung ergab, welche nach der Umkrystallisation aus Alkohol sich als unverändertes α - und γ -Pyrocressol herausstellte, was durch den Erstarrungspunkt 195° C., Sublimirbarkeit und Oxydationsproduct beim α -Pyrocressol, durch den Erstarrungspunkt 105° C. beim γ -Pyrocressol constatirt wurde.

Die Lösung lieferte beim Sättigen mit BaCO_3 und $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Abfiltriren und Abdampfen des Filtrats nur in einem Falle beim α -Pyrocressol gut ausgebildet aus der heissen Flüssigkeit beim Erkalten herauskrystallisirende Nadeln, welche bei der Analyse

$\text{Ba } 25 \cdot 05\%$ und $24 \cdot 95\%$

$\text{S } 11 \cdot 57\%$ ergaben.

Aus $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^2 + 4\text{SO}^4\text{H}^2$ entsteht $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{O}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. Das dieser Tetrasulfo-pyrocressolsäure entsprechende Barytsalz $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{S}^4\text{O}^{14}\text{Ba}^2$ verlangt¹

$\text{Ba } 27 \cdot 84\%$
 $\text{S } 13 \cdot 08$

Möglicherweise ist eine Di- oder Trisulfosäure beigemischt.

Ein Natronsalz aus γ -Pyrocressol durch Sättigen der rohen Sulfosäure mit reinem Na_2CO_3 , Abdampfen, Auskochen des zerriebenen Rückstandes mit Alkohol und Abdampfen desselben erhalten, frei von Natriumsulfat und undeutlich krystallisirt, ergab nach dem Trocknen im Exsiccator, bei 100°C . einen Krystallwasserverlust, und bei der Einäscherung mit Schwefelsäure den Na-Gehalt, beim Schmelzen mit reinem NaOH aus Na in Silberschale und allmähigem Zusatz von KNO_3 den S-Gehalt.

	Gefunden	Berechnet nach $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{Na}^4\text{S}^4\text{O}^{14} + 2\text{H}^2\text{O}$
H^2O	$4 \cdot 84\%$	$4 \cdot 19\%$
Na	10·33	10·72
S	16·11	14·92

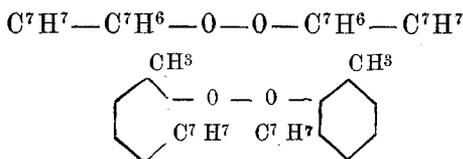
Als ich versuchte, das α -Pyrocressoloxyd zu sulfoniren, schied sich beim Verdünnen mit Wasser dasselbe vollkommen unverändert aus, und die mit BaCO_3 gesättigte Lösung hielt kaum Spuren von Baryt. Es hatte sich also keine Sulfonsäure gebildet wohl, weil die zu substituierenden H-Atome schon oxydirt sind.

¹ Bei einer neuen Darstellung aus α -Pyrocressol erhielt ich ein in gelblichen Körnern krystallisirendes Barytsalz mit einem Gehalt von $25 \cdot 72\%$ Ba, also ebenfalls obiger Formel nahezu entsprechend.

Leider macht der Eintritt der Ferien und die dringend nöthige Erholung von einer wahrhaft erdrückenden Last von Berufsgeschäften es mir unmöglich, der Untersuchung der Pyrocressole den von mir gewünschten Abschluss zu geben. Ich bitte daher, mir die betreffenden Körper für's nächste Jahr reserviren zu dürfen.

Der Name Pyrocressol ist nur der Kürze halber gewählt. Er mag genügen, bis es gelungen ist, der Constitution der Körper näher zu treten.

Als durchaus nicht massgebenden Versuch einer Constitutionsformel spreche ich die Ansicht aus, dass hier ein Ditolylditolylendioxyd vorliegt,



das natürlich mannigfache Isomeren zulässt.