

Über die Konstitution des α -Pyrokresols

von

Franz Zmerzlikar.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Im Jahre 1882 beobachtete mein Vater F. Zmerzlikar,¹ damals chemischer Leiter der Teerproduktenfabrik Julius Rütgers in Angern bei Wien, bei der Destillation roher Karbolsäure, welche neben Phenol auch Phenolhomologe in größerer Menge enthielt, die Bildung einer gelbgefärbten Masse von butterartiger Konsistenz, die als letzter Anteil der Destillation vor der Koksbildung überging.

H. Schwarz,² der die nähere Untersuchung dieses Produktes unternahm, konnte durch ein langwieriges Trennungsv erfahren drei isomere Substanzen daraus isolieren, denen er, wohl mit Rücksicht auf die Wahrscheinlichkeit ihrer Entstehung aus Kresolen, den Namen Pyrokresole gab.

Er schrieb ihnen zuerst die Molekularformel $C_{28}H_{14}O$ zu und unterschied

α -Pyrokresol mit dem Schmelzpunkt 195° bis 196° ,

β -Pyrokresol mit dem Schmelzpunkt 124° ,

γ -Pyrokresol mit dem Schmelzpunkt 104° bis 105° .

Doch schon im nächsten Jahre korrigierte er auf Grund neuer Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung die zuerst aufgestellte Formel und ersetzte sie durch $C_{15}H_{14}O$.³

W. Bott⁴ sowie W. Bott und Miller,⁵ die sich später eingehend mit den Pyrokresolen befaßten, bestätigten diese

¹ Monatshefte für Chemie, *3*, 726 (1882).

² Ebenda.

³ Berl. Ber., *16*, 2141 (1883).

⁴ Chem. Soc. Ind., *6*, 646 (1887).

⁵ Soc., *55*, 51 bis 56 (1889).

Formel sowie alle anderen auf die Darstellung zahlreicher Derivate bezüglichen Angaben H. Schwarz' und stellten noch mehrere neue Verbindungen aus den Pyrokresolen dar.

Zur Aufklärung der Struktur der Pyrokresole haben diese Arbeiten nicht geführt.

Herr Prof. Goldschmiedt, dem ich die Anregung zu vorliegender Untersuchung verdanke, sprach auf Grund von Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium von R. Jeiteles¹ bei der Destillation von *o*-Kresol über Bleioxyd gemacht worden sind, vermutungsweise die Ansicht aus, die Pyrokresole könnten Dimethylxanthane² sein. Da auch andere über die Pyrokresole bekannt gewordene Tatsachen mit dieser Ansicht gut übereinstimmten, unternahm ich es, die Aufklärung der Struktur dieser interessanten Körper sofort in der angedeuteten Richtung zu versuchen.

Als geeignetester Weg hiezu erschien die Kalispaltung des Pyrokresoloxys, welche, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich ist, die Richtigkeit der gemachten Annahme bestätigte.

Das Material, dessen ich mich zu meinen Untersuchungen bediente, war ein von meinem Vater, wohl noch aus der Zeit der Schwarz'schen Untersuchungen, stammendes α -Pyrokresol. Es war blendend weiß, genau der Beschreibung Schwarz' entsprechend und zeigte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Schwarz' und Bott's den Schmelzpunkt 196°, der sich durch Umkrystallisieren aus Toluol nicht mehr erhöhen ließ. Es war daher als rein anzusehen, was durch das Ergebnis der Verbrennung in Übereinstimmung mit der Schwarz'schen Formel $C_{15}H_{14}O$ bestätigt wurde.

0·2803 g Substanz gaben 0·8786 g Kohlendioxyd und 0·1691 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$
C	85·48	85·71
H	6·67	6·66

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 57 (1896).

² Nomenklatur nach A. v. Baeyer, A. 372, 98 (1910).

α -Pyrokresoloxyd. Pyrokresol läßt sich, wie H. Schwarz gezeigt hat, sehr leicht durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung in Pyrokresoloxyd verwandeln. Das genau nach den Angaben des Genannten hergestellte Präparat entsprach in allen Eigenschaften seiner Beschreibung, nur wurde der Schmelzpunkt der reinsten Fraktion mit 169 bis 170° gegen 168° (Schwarz) gefunden. Ferner habe ich beobachtet, daß es in konzentrierter Schwefelsäure mit nicht allzu intensiver blauvioletter Fluoreszenz löslich ist.

0·2399 g Substanz gaben 0·7056 g Kohlendioxyd und 0·1192 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$
C	80·21	80·35
H	5·52	5·35

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf α -Pyrokresoloxyd. In eine mäßig erhitzte Schmelze von 50 g mit wenig Wasser versetztem Ätzkali wurden 5 g Pyrokresoloxyd unter fortwährendem Rühren allmählich eingetragen. Die Reaktion wurde unterbrochen, sobald eine kleine Probe der Schmelze sich in Wasser nahezu vollständig löslich zeigte. Dann wurde die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und längere Zeit stehen gelassen, wobei sich die anfangs ölige Ausscheidung zum größten Teil als schmutzigbrauner krystallinischer Niederschlag abschied, welcher abfiltriert wurde. In kochendem Wasser ist er größtenteils löslich und scheidet sich beim Erkalten in Gestalt nahezu weißer Nadeln ab, die zwischen 174° bis 183° schmelzen.

Durch Destillation mit Wasserdampf konnte die Substanz leicht gereinigt werden und zeigte nun den Schmelzpunkt 177°, der sich durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht mehr erhöhen ließ. Dies ist der Schmelzpunkt der 3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Carbonsäure.

Die von mir erhaltene Substanz zeigte im Gemisch mit einer reinen, von Kahlbaum bezogenen »Metakresotinsäure« keine Schmelzpunktdepression und gab auch die Ferrichloridreaktion wie diese.

0·2157 g Substanz gaben 0·4985 g Kohlendioxyd und 0·1032 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C	63·03	63·15
H	5·31	5·26

Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb im Kolben eine sehr geringe Menge einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure zurück, die bei 300° noch nicht flüssig wird. Sie sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, unter teilweiser Zersetzung, ist in Wasser schwer löslich, gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung und bei der Destillation mit Sand Geruch nach Phenol; demnach ist sie zweifellos als Oxyterephthalsäure anzusprechen, die durch weitere Oxydation der primär entstandenen Kresotinsäure gebildet wurde.

Daß in den Mutterlaugen der Kresotinsäure eine andere Säure in nachweisbarer Menge nicht vorhanden war, davon habe ich mich überzeugt.

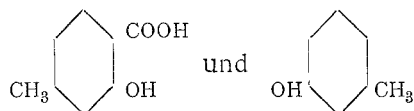
Das schwefelsaure Filtrat von der rohen Kresotinsäure wurde mehrmals ausgeäthert, der Äther bis auf ein geringes Volumen abdestilliert und dann die eingeeengte ätherische Lösung dreimal mit einer Lösung von Natriumbicarbonat ausgeschüttelt, um die noch vorhandene Säure zu entfernen. Auch diese konnte als *m*-Kresotinsäure identifiziert werden. Hierauf wurde die Ätherlösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum in einem kleinen Kölbchen unter stetem Zufluß verdampft. Es blieb ein braun gefärbtes Öl von starkem Kresolgeruch zurück, welches in wässriger Lösung eine intensiv blauviolette Eisenreaktion zeigte und mit Bromwasser einen, im Vergleich zu Phenol bei derselben Reaktion, wenig voluminösen Niederschlag gab.

Bei der Destillation ging die Substanz nahezu vollständig als wasserklares Öl bei 201·5° (korr.) über, das in der Kältemischung zum Erstarren zu bringen war und sich bei zirka 1° wieder zu verflüssigen anfang. Da der Siedepunkt des *m*-Kresols bei 202° (im Dampf), sein Schmelzpunkt bei +4° liegt, war man berechtigt, die Substanz schon mit größter Wahrrscheinlich-

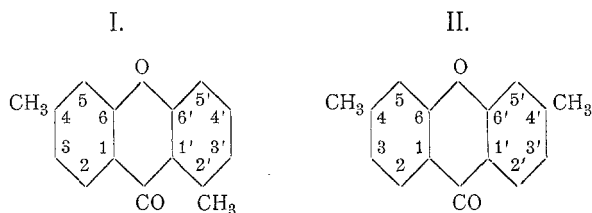
keit als *m*-Kresol anzusprechen. Absolute Sicherheit hierüber konnte durch die Darstellung des Benzoylestere gewonnen werden, da sich die Benzoate der isomeren Kresole nach den Angaben von Béhal und Choay¹ wesentlich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden.

Das durch Destillation gereinigte Kresol wurde genau nach den Angaben der Genannten durch 24 Stunden in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid behandelt, wobei sich schließlich ein farbloses Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde abgedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Schütteln sofort zu schönen Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den für das *m*-Kresolbenzoat angegebenen Schmelzpunkt von 54° zeigten (*o*-Kresolbenzoat: flüssig, *m*-Kresolbenzoat: Schmelzpunkt 54°, *p*-Kresolbenzoat: Schmelzpunkt 71·5°).

Die Spaltung des α -Pyrokresoloxys durch Ätzkali in die 3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Carbonsäure und Metakresol



ist ein ausreichender Beweis dafür, daß diese Verbindung in der Tat ein Dimethylxanthon ist, und zwar kann sie nur 4, 2'- oder 4, 4'-Dimethylxanthon sein, entsprechend den Formeln²



Das α -Pyrokresol selbst, welches man leicht durch Reduktion des Oxyds erhalten kann, hat dann die der Formel I oder II entsprechende Xanthanstruktur.

¹ Bl. [3], 11, 603 (1894).

² Bezifferung nach A. v. Baeyer, l. c.

Keines dieser Dimethylxanthane ist bekannt, hingegen ist von O. Weber¹ durch Destillation der Metakresotinsäure mit Essigsäureanhydrid ein Dimethylxanthon dargestellt worden, welches er als 3, 6-Verbindung² ansieht. Der genannte Forscher fand den Schmelzpunkt 166°, während ich an meinem reinsten Pyrokresoloxyd 169° bis 170° beobachtete. Eine weitere Differenz betrifft die Löslichkeit in Benzol, die nach O. Weber gering sein soll, während mein Dimethylxanthon darin selbst in der Kälte ziemlich löslich ist.

Um endgültig über Identität oder Verschiedenheit der beiden Präparate entscheiden zu können, habe ich nach den Angaben O. Weber's das 4, 4'-Dimethylxanthon hergestellt und mit meinem Präparat verglichen. Dabei ergaben sich die gleichen Löslichkeitsverhältnisse für Benzol und der gleiche Schmelzpunkt für das synthetisierte und das aus α -Pyrokresol gewonnene Dimethylxanthon.

Allerdings könnte man einwenden, daß auch bei der synthetischen Darstellung aus Metakresotinsäure die Bildung eines 4, 2'-Dimethylxanthons unter CO₂-Abspaltung möglich wäre, doch ist dies von vornherein nicht wahrscheinlich. Außerdem hätte dieser Körper bei der Kalispaltung wenigstens geringe Mengen einer 1-Oxy-3-Methylbenzol-2-Carbonsäure, Schmelzpunkt 168°, geben müssen, welche aber, wie früher bemerkt wurde, absolut nicht beobachtet werden konnte.

Es bleibt sonach wohl kein Zweifel daran, daß α -Pyrokresoloxyd als 4, 4'-Dimethylxanthon und α -Pyrokresol als 4, 4'-Dimethylxanthon zu bezeichnen ist.

β - und γ -Pyrokresol konnten, da nur unzureichendes Material vorhanden war, nicht näher untersucht werden, doch dürften auch sie Dimethylxanthane sein.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Goldschmiedt für das stets fördernde Interesse, das er meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank abzustatten.

¹ Berl. Ber., 25, 1745 (1892).

² Entspricht nach A. v. Baeyer's Bezifferung der 4, 4'-Verbindung.