Schwefelsäurehydrats in Wasser betrachtet, ist ein solcher Gegensatz vorhanden, auch zwischen dem gebundenen und freien Wasser, dessen Verhältniß bei erhöhter Schwefelsäuremenge (für die ganze Flüssigkeit) abnimmt. Die Verbindung SO^3, HO würde schon mit einem trockenen Salze zu vergleichen sein. Der erwähnte Gegensatz würde auch einsehen lassen, oder umgekehrt bestätigen, daß Salze noch leichter als die entsprechenden Säurehydrate zersetzt werden.

Göttingen, den 15. November 1858.

Ueber den Cresylalkohol und einige daraus entstehende Verbindungen;

von *Lucien Duclos* aus Rouen.

Nach den Untersuchungen von Fairlie *) enthält das Kreosot aus Steinkohlentheer neben dem bei 187° siedenden Phenylhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$, einen neuen alkoholartigen Körper, das *Cresylhydrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, welcher gewonnen wird, wenn man den bei der Rectification des Steinkohlentheerkreosots zwischen 200 und 220° übergehenden Antheil der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält so eine farblose, bei 203° siedende Flüssigkeit, von welcher Fairlie nachgewiesen hat, daß sie in der That homolog mit dem Phenylhydrat ist. Durch vorsichtige Behandlung mit abgekühlter Salpetersäure entsteht daraus die der Pikrinsäure entsprechende Trinitrocresylsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_4)_3\text{O}_2$; durch Einwirkung von

*) Chem. Soc. Qu. J. VII, 232; diese Annalen XCII, 319.

Fünffach-Chlorphosphor bildet sich, neben phosphorsaurem Cresyl, das dem Chlorphenyl homologe Chlorcresyl; auch die Existenz einiger ätherartiger, das Radical Cresyl enthaltender Verbindungen ist von Fairlie angedeutet worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Will und unter dessen Leitung habe ich in dem chemischen Laboratorium zu Gießen eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Absicht, die Existenz des Cresylalkohols (aus Steinkohlentheer-Kreosot) durch Darstellung und Untersuchung einiger weiteren Derivate desselben zu bestätigen; es hatten ferner diese Versuche den Zweck, darzuthun, ob in dem Kreosot des Holztheers, über dessen Constitution mehrere Untersuchungen ohne bestimmtes Resultat in dieser Beziehung vorliegen, ebenfalls Cresylalkohol enthalten sei.

Zur Gewinnung gröfserer Mengen von Cresylalkohol nach dem von Fairlie angegebenen Verfahren verwendete ich käufliches Steinkohlentheer-Kreosot, von Hrn. Merck in Darmstadt bezogen; zur Nachweisung des Cresylalkohols im Holztheer diente Theer der Giessener Holzgas-Fabrik, welche lediglich Holz und zwar vorzugsweise Fichtenholz zur Gasfabrikation verarbeitet.

Der Holztheer wurde für sich der Destillation unterworfen, und der das Kreosot enthaltende, zwischen 150 und 220° übergehende Antheil zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen mit nicht zu concentrirter Natronlauge behandelt, welche Behandlung mit dem durch verdünnte Schwefelsäure aus der alkalischen Flüssigkeit abgeschiedenen Product so oft wiederholt wurde, bis sich dasselbe vollkommen und klar in Natronlauge löste. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium wurde es der fractionirten Destillation unterworfen, wodurch ein bei 187° und ein anderes bei 203° siedendes Präparat erhalten wurde.

Der bei 187° siedende Antheil besaß alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenylalkohols. Er erstarrte bei — 18° zu einer aus langen Prismen bestehenden Krystallmasse und zeigte ein spec. Gew. = 1,0554. Bei der unter Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführten Analyse wurden nachstehende Zahlen erhalten.

0,3216 gaben 0,1956 Wasser und 0,9046 Kohlensäure, entsprechend :

		berechnet	gefunden
C ₁₂	72	76,59	76,71
H ₆	6	6,38	6,75
O ₂	16	17,02	16,54
	94	100,00	100,00.

Durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure, Stehenlassen bis die Mischung in Wasser völlig löslich war, Sättigen der verdünnten Flüssigkeit mit Kalkmilch, zuletzt mit kohlensaurem Kalk, Verdampfen des Filtrats und Umkrystallisiren des rückständigen Salzes aus Alkohol, wurde ein in Wasser wie in Alkohol sehr leicht lösliches, im leeren Raume zu einer krystallinischen Masse eintrocknendes Kalksalz erhalten, dessen Kalkgehalt mit der Zusammensetzung des phenylschwefelsauren Kalks übereinstimmt, wie aus den nachstehenden Bestimmungen hervorgeht :

I. 1,3360 gaben 0,3264 kohlensauren Kalk.

II. 1,3372 „ 0,3428 „ „

Dies entspricht in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden	
	C ₁₂ H ₅ S ₂ O ₈ Ca	I.	II.
Calcium	10,36	9,77	10,28.

Der bei 203° siedende Antheil des Holztheer-Kreosots besaß alle von Fairlie angegebenen Eigenschaften des Cresylhydrats, nur fand ich seine Löslichkeit in Ammoniak nicht merklich geringer, als die des Phenylhydrats. Nach

der Angabe von Gerhardt *) ist das Cresylhydrat in Ammoniak fast ganz unlöslich.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,2593 gaben 0,7343 Kohlensäure und 0,1760 Wasser

II. 0,3182 „ 0,9015 „ „ 0,2155 „

entsprechend :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	84	77,77	77,23	77,26
H ₈	8	7,41	7,54	7,52
O ₂	16	14,82	15,03	15,22
	108	100,00	100,00	100,00.

Mit Alkohol und Aether ist das Cresylhydrat in allen Verhältnissen mischbar. Fichtenholz mit seiner wässerigen Lösung getränkt, dann mit Salzsäure befeuchtet, färbte sich im Sonnenlicht blau. Salpetersäure erzeugt damit, in der Kälte wie in der Wärme, unter heftiger Reaction eine braune unkrystallisirbare Substanz. Kalium oder Natrium entwickeln in gelinder Wärme Wasserstoffgas, und die erkaltende bräunliche Verbindung erstarrt zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden, zerfließlichen Krystallmasse, welche selbst durch Umkrystallisiren aus Aether und Verdampfen im leeren Raum nur schwierig rein zu erhalten ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cresylhydrat mit röthlicher Färbung und unter Bildung von Cresylschwefelsäure auf. Bei etwa 60° ist die Umwandlung in 24 Stunden vollendet; die Masse löst sich dann ohne Abscheidung von Oeltropfen in Wasser auf. Durch Sättigen dieser Lösung mit frisch gefälltem kohlen-saurem Bleioxyd und vorsichtiges Verdampfen des Filtrats erhält man cresylschwefelsaures Bleioxyd als einen farblosen

*) Traité de chim. org. IV, 1029.

Syrup, der bei 100° nach und nach zu einer amorphen Masse eintrocknete. Dieses Bleisalz, welches sich erst bei 140° zersetzt, gab bei der Analyse nachstehende Resultate :

- I. 2,2036 gaben 1,1446 schwefelsaures Blei;
0,3298 gaben 0,3374 Kohlensäure und 0,0821 Wasser.
- II. 1,7628 gaben 0,9039 schwefelsaures Blei;
0,390 gaben 0,4006 Kohlensäure und 0,0979 Wasser.
- III. 1,636 gaben 0,8430 schwefelsaures Blei.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₄	84	28,82	27,90	28,00	—
H ₇	7	2,40	2,41	2,79	—
S ₂	32	—	—	—	—
O ₈	64	—	—	—	—
Pb	103,7	35,67	35,55	35,05	35,22
	290,7.				

Zur Darstellung des leicht zersetzbaren Barytsalzes wurde die Auflösung des Cresylhydrats in concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlen-saurem Baryt gesättigt. Durch gelindes Verdampfen des Fil-trats zuletzt im leeren Raum wurde das Barytsalz ebenfalls als amorphe Masse erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate :

- I. 0,3128 gaben 0,1386 schwefelsauren Baryt;
0,355 gaben 0,4315 Kohlensäure und 0,1122 Wasser.
- II. 1,0836 gaben 0,4882 schwefelsauren Baryt;
0,4237 gaben 0,5241 Kohlensäure und 0,1374 Wasser.
- III. 0,4415 gaben 0,5078 Kohlensäure und 0,1306 Wasser.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₄	84	32,87	33,15	33,73	33,65
H ₇	7	2,73	3,49	3,63	3,31
S ₂	32	—	—	—	—
O ₈	64	—	—	—	—
Ba	68,5	26,81	26,05	26,48	—
	255,5.				

Mononitrocresylsäure. — Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man eine wässrige Auflösung von Cresylhydrat auf 60 bis 70° und fügt alsdann vorsichtig sehr verdünnte Salpetersäure zu, wo die anfangs farblose Flüssigkeit, ohne Entwicklung von salpetrigen Dämpfen, gelbbraun wird, einen aromatischen Geruch annimmt und nach beendigter Einwirkung ölartige Tropfen von Mononitrocresylsäure abscheidet, welche sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen im leeren Raum erhält man sie rein. Sie bildet ein gelbbraunes Liquidum von syrupartiger Consistenz, ist geruchlos, schmeckt bitter und färbt die Haut gelb. In Alkohol löst sie sich sehr leicht. Mit Ammoniak und Kali scheint sie sich zu verbinden.

0,2896 der Verbindung gaben 0,5841 Kohlensäure und 0,1150 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	54,90	55,00
H ₇	7	4,57	4,77
N	14	—	—
O ₆	48	—	—
	153.		

Die Mononitrocresylsäure hat danach die Formel C₁₄H₇(NO₄)O₂.

Dinitrocresylsäure. — Diese Säure ist in reinem Zustande schwieriger darzustellen, als die vorhergehende; am besten gelingt dies unter Anwendung von Cresylschwefelsäure.

Man erwärmt mit dem 5- bis 6 fachen Volum Wasser verdünnte Cresylschwefelsäure (oder auch die in gleicher Weise verdünnte Auflösung von Cresylhydrat in wenig Schwefelsäure) unter Zusatz von wenig (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter) Salpetersäure und läßt dann erkalten. Aus der braun gewordenen Flüssigkeit hat sich ein harzartiger Körper abgeschieden, den man abfiltrirt. Erhitzt man nun das Filtrat zum Sieden und fügt von Neuem verdünnte Salpetersäure zu, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Oel ab, welches die Zusammensetzung der Dinitrocresylsäure besitzt. Auch durch langsames Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung im leeren Raum gelingt es nicht, sie im krystallisirten Zustande zu erhalten.

0,3930 gaben 0,5998 Kohlensäure und 0,1118 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	42,42	41,62
H ₆	6	3,03	3,16
N ₂	28	—	—
O ₁₀	80	—	—
	198.		

Ein Präparat von einer anderen Bereitung gab bei der Analyse 44,14 pC. Kohlenstoff und 3,19 pC. Wasserstoff, was darauf hindeutet, daß dasselbe eine geringe Quantität Mononitrocresylsäure enthielt.

Die Eigenschaften der Dinitrocresylsäure sind denen der einfach nitrirten Verbindung sehr ähnlich; beim raschen Erhitzen in einer Röhre verpufft sie, bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil, wie es scheint unzersetzt. Das sehr leicht lösliche Ammoniaksalz dieser Säure ist schwierig krystallisirbar.

Trinitrocresylsäure. — Fairlie erhielt diese Verbindung, wie schon oben erwähnt, durch Behandlung von Cresylhydrat

mit concentrirter Salpetersäure in niederer Temperatur; am leichtesten und sichersten gelingt indessen ihre Darstellung, wenn man eine verdünnte Auflösung von Cresylschwefelsäure zuerst mit etwas Salpetersäure erwärmt, den sich bildenden harzartigen Körper abfiltrirt und das Filtrat von Neuem mit Salpetersäure behandelt. Die sich hierbei abscheidende zweifach nitrirte Verbindung verwandelt sich beim Eindampfen durch die Wirkung der Salpetersäure in Trinitrocresylsäure, welche neben Oxalsäure in dem beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand enthalten ist. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Oxalsäure; durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der Auflösung im leeren Raum erhält man die Säure krystallisirt. Die Analyse zeigt, daß die so dargestellte Säure rein war.

I. 0,316 gaben 0,3958 Kohlensäure und 0,0702 Wasser.

II. 0,3402 gaben 0,4245 Kohlensäure und 0,0770 Wasser.

Diefs entspricht :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	84	34,56	34,16	34,03
H ₅	5	2,05	2,46	2,51
N ₃	42	—	—	—
O ₁₄	112	—	—	—
	243.			

Die Formel ist danach C₁₄H₅(NO₄)₃O₂, wie sie auch von Fairlie gefunden wurde. Die Trinitrocresylsäure krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in citrongelben Nadeln. Sie bedarf bei 20° 449 Theile, in der Siedehitze 123 Theile Wasser zur Auflösung; die Pikrinsäure löst sich, nach Marchand, bei 20° schon in 80 Theilen und bei 77° in 21 Theilen Wasser. Auch in Aether und in Benzol ist die Trinitrocresylsäure löslich. Die wässerige schön gelbe Auflösung röthet Lackmus; Seide und Wolle färben sich darin

gelb. Beim Erhitzen schmilzt die Säure etwas über 100° zu einem röthlichgelben Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; beim stärkeren Erhitzen verzischt sie, ähnlich der Pikrinsäure. Aus einer gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz einer Mineralsäure ein Theil der Trinitrocresylsäure aus; in überschüssiger Salpetersäure ist dieselbe in der Wärme jedoch löslicher als in Wasser. Mit Bleichkalklösung oder mit chloresauem Kali und Salzsäure erhitzt, entwickelt sie den Geruch des Chlorpikrins.

Trinitrocresylsaures Ammoniak, $C_{14}H_4(NO_4)_3(NH_4)O_2$, erhält man durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Verdampfen der Lösung in gelben, in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen Nadeln, welche beim Erhitzen verzischen.

0,3171 des Salzes gaben 0,3752 Kohlensäure und 0,0954 Wasser, entsprechend :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	32,30	32,26
H_8	8	3,07	3,24
N_4	56	—	—
O_{14}	112	—	—
	260.		

Trinitrocresylsaures Kali, $C_{14}H_4(NO_4)_3KO_2$, erhält man durch Sättigen der Säure mit kohlen-sauem Kali in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, welche beim Erhitzen stark verpuffen.

0,7786 des Salzes gaben 0,2522 schwefels. Kali, entsprechend 14,55 pC. Kalium. Obige Formel verlangt 13,94 pC.

Versetzt man eine kochende verdünnte Lösung von essigsauem Blei mit trinitrocresylsaurem Ammoniak und filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, so scheiden sich aus dem Filtrat gelbe mikroskopische Nadeln ab, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen verpuffen. Nach der damit vorgenommenen Analyse enthält dieses Salz

45,34 pC. Blei (0,1974 gaben 0,1318 schwefelsaures Bleioxyd). Die Formel $C_{14}H_4(NO_4)_3PbO_2 + PbO$ verlangt 45 59 pC.

Beitrag zur Kenntnifs der Beryllerde;

von G. Scheffer.

In Betreff der Bereitungsweise der Beryllerde gaben mir die Methoden von Weeren *) und Debray **) ungenügende Resultate. Bei Anwendung der ersteren blieb stets, ungeachtet mehrstündigen Kochens, wobei vor Fällung der Thon- und Beryllerde grofse Mengen Chlorammonium der Lösung zugesetzt wurden, eine nicht unbeträchtliche Menge Beryllerde bei der Thonerde zurück, sobald gröfsere Quantitäten, von etwa 1 Pfund, in Arbeit genommen wurden. Mehrfache Versuche über die von Debray angewandte Methode ergaben stets einen Verlust an Beryllerde dadurch, dafs diese aus der kalkhaltigen Masse durch Kochen mit Salmiak enthaltendem Wasser mit dem Kalk theilweise ausgezogen wurde.

Das Aufschliessen des Berylls gelang mir sehr gut durch Mengen von 7 Gewichtstheilen Beryll mit 13 Theilen Flufsspath, Uebergiefsen des Gemenges mit etwa 18 Theilen englischer Schwefelsäure und Digestion in gelinder Wärme (100° bis 200° C.), wobei Fluorkieselgas in grofser Menge

*) Pogg. Ann. XCII, 91.

**) Ann. de chim. et de phys. [3] XLIV, 5.