

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Chemie der Benzolderivate oder der aromatischen Substanzen**

**Kekulé, August**

**1867**

Hadroxylderivate des Benzols

## Hydroxylderivate des Benzols.

Wenn im Benzol:  $C_6H_6$ , eins, zwei, oder drei (oder vielleicht auch 184. mehr) Wasserstoffatome durch den Wasserrest:  $\text{OH}$  vertreten werden (vgl. §. 7.), so entstehen Substanzen, die im Allgemeinen als Hydroxylderivate, oder kürzer als Oxylderivate des Benzols bezeichnet werden können. Der empirischen Formel nach unterscheiden sich diese Substanzen durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome, die zu der Kohlenstoffgruppe des Benzols hinzutreten.

empirische Formeln:	$C_6H_6O$	$C_6H_6O_2$	$C_6H_6O_3$
rationelle Formeln:	$C_6H_5(OH)$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
	Monoxyl-benzol.	Bioxybenzol.	Trioxybenzol.

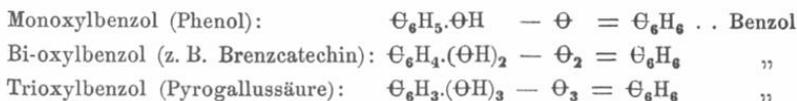
Dass für das Monoxylbenzol nur eine Modification denkbar ist, ergibt sich aus den früher mitgetheilten Betrachtungen (§. 17.); ebenso lässt es die Theorie wahrscheinlich erscheinen, dass für das Bioxybenzol und das Trioxybenzol je drei verschiedene, isomere Modificationen existiren müssen. (§. 17.).

Die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, also das Methylbenzol (Toluol), die verschiedenen Kohlenwasserstoffe von der Formel:  $C_8H_{10}$ , etc. (§§. 22. ff.), erzeugen durch ein-, zwei- oder drei-maligen Eintritt der Gruppe  $\text{OH}$  ganz entsprechende Abkömmlinge, die natürlich mit den eben erwähnten Oxylderivaten des Benzols homolog sind. (§§. 243. ff.).

Der allgemeine Charakter der in diesem Abschnitte zu be- 185. sprechenden Substanzen kann leicht aus den eben mitgetheilten Ansichten über ihre Constitution abgeleitet werden.

Bei einer gewissen Anzahl von Metamorphosen erleidet nur die ein- oder mehr-mals vorhandene Gruppe  $\text{OH}$  Veränderung; ihr Wasserstoff wird durch Metalle, oder auch durch zusammengesetzte Gruppen (Radicale) ersetzt; oder die ganze Gruppe wird entzogen und durch Chlor, oder Brom, oder auch durch Wasserstoff vertreten. Die letztere

Reaction namentlich ist von Interesse; sie findet dann statt, wenn Hydroxylderivate des Benzols in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet werden; sie scheint, nach Baeyer's Versuchen, sehr allgemein zu sein. Man hat:



Bei anderen Metamorphosen dagegen bleibt die Gruppe  $\Theta H$  unverändert, während jetzt 1, 2 oder mehr Atome des im Benzolkern befindlichen, also mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs entzogen, und durch andere Elemente oder auch durch zusammengesetzte Gruppen ersetzt werden. Die so entstehenden Abkömmlinge der Oxylderivate des Benzols zeigen, der Natur der Sache nach, mit den früher beschriebenen entsprechenden Abkömmlingen des Benzols selbst eine grosse Aehnlichkeit. Der Wasserstoff kann vertreten werden durch: Chlor, Brom oder Jod, oder auch durch die Nitrogruppe  $N\Theta_2$ ; diese letztere ist dann mannigfacher Umwandlungen fähig, und es können so Amidoderivate, Azoderivate und Diazoderivate erhalten werden. Der Wasserstoff kann ferner ersetzt werden durch den Rest  $S\Theta_3H$  der Schwefelsäure, und die so erzeugten Sulfosäuren können wiederum in verschiedener Weise zur Bildung neuer Abkömmlinge Veranlassung geben. Der im Kern befindliche Wasserstoff der Oxylderivate des Benzols ist endlich durch Alkoholradicale vertretbar, man erhält so die mit den Oxyderivaten des Benzols homologen Substanzen, die oben als Hydroxyl-enthaltende Abkömmlinge der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe aufgefasst wurden.

186.

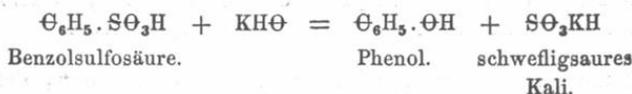
In Bezug auf Bildung der Hydroxylderivate genügen hier wenige Worte, da nur wenige Bildungsweisen allen hierher gehörigen Körpern oder wenigstens einer grossen Anzahl der hier abzuhandelnden Substanzen gemeinsam sind. Es sind hier namentlich zwei Reactionen zu erwähnen, die von theoretischem Gesichtspunkt aus besonderes Interesse bieten. Einerseits der synthetische Aufbau der Hydroxylderivate aus dem Benzol selbst, oder wenigstens aus dem Benzol näher stehenden Abkömmlingen; andererseits die Bildung der Hydroxylderivate bei Zersetzung aromatischer Oxy-carbonsäuren.

A. Synthese. Das Benzol kann nicht direct in Hydroxylderivate umgewandelt, sein Wasserstoff kann also nicht direct durch den Wasserrest  $\Theta H$  vertreten werden. Auf indirectem Weg dagegen kann diese Vertretung erreicht werden, und zwar auf mehrfache Weise.

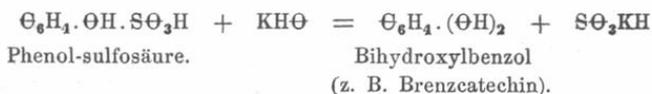
1) Sehr allgemein ist folgende Reaction. Der Wasserstoff des Benzols und sehr vieler Benzolderivate kann leicht durch die Nitrogruppe  $N\Theta_2$  vertreten werden; diese wird durch Reductionsmittel in die Amidogruppe  $NH_2$  umgewandelt (§. 67.), welche dann in die Diazogruppe ( $N=N$ ) übergeführt werden kann (§. 157). Werden die so erzeugten

Diazoverbindungen dann durch Wasser zerlegt, so tritt der Wasserrest  $\Theta\text{H}$  an die Stelle der Diazogruppe; man hat also schliesslich, wenn auch auf indirectem Weg, den Wasserstoff des Benzols oder des angewandten Benzolderivats durch Hydroxyl ( $\Theta\text{H}$ ) ersetzt.

2) Eine zweite Methode, welche die Umwandlung des Benzols in Monohydroxybenzol (Phenol) und ebenso die Ueberführung des Phenols in Bihydroxybenzole gestattet ist in neuester Zeit von Kekulé aufgefunden worden. Sie beruht auf der Zersetzung der Sulfoderivate durch Kalihydrat. Wird z. B. die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol entstehende Benzolsulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so entsteht, neben schwefligsaurem Salz, Phenol:



In derselben Weise erzeugen die Monosulfosäuren des Phenols beim Schmelzen mit Kalihydrat die entsprechenden Bihydroxylderivate des Benzols;



3) Die Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Benzols selbst, und der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe zeigen mit Alkalien, selbst beim Schmelzen, keine doppelte Zersetzung; wenigstens hat man die Bedingungen bis jetzt nicht auffinden können, in welchen eine derartige Zersetzung stattfindet. Wenn aber auf diesem Wege auch keine Umwandlung des Benzols selbst in Hydroxylderivate möglich ist, so kann doch in ganz entsprechender Weise das Monoxylderivat des Benzols in Bioxylderivate umgewandelt werden. Man kann aus Phenol (Monoxybenzol), indem man seine Brom- und namentlich Jod-substitutionsproducte mit Kali schmilzt die Bihydroxylderivate: Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin darstellen; man kann auf dieselbe Weise das aus Phenol darstellbare Bijodphenol in Trihydroxybenzol (Pyrogallussäure) umwandeln.

B. Zersetzung der Oxycarbonsäuren. Gerade so wie die Benzoësäure, die als Carboderivat des Benzols, also als Benzolcarbonsäure angesehen werden kann, in Kohlensäure und Benzol zu zerfallen im Stande ist (§. 25. III.), so können die der Benzoësäure entsprechenden Oxysäuren sich in Kohlensäure und Hydroxylderivate des Benzols zerlegen. Man hat z. B.:

Benzolcarbonsäure:	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$= \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \dots \dots$	Benzol
	Benzoessäure		
Oxybenzol-carbon- säure	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$= \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$	Oxybenzol- Phenol.
	Oxybenzoessäure Para-oxybenzoessäure Salicylsäure		
Bioxybenzol-car- bonsäure	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$= \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	Bioxybenzol z B. Hydrochinon.
	Protocatechusäure Oxysalicylsäure Carbohydrochinons.		
Trioxybenzol-car- bonsäure	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$= \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	Trioxybenzol. Pyrogallussäure.
	Gallussäure		

Dass alle im Vorhergehenden erwähnten Reactionen, der Theorie nach, auch auf homologe Substanzen anwendbar sind, bedarf kaum besonderer Erwähnung; sie sind in der That, in einzelnen Fällen wenigstens, auch für homologe Substanzen beobachtet worden.

Die einfachste in dieser Gruppe abzuhandelnde Verbindung, das Monoxybenzol wird jetzt gewöhnlich als Phenol bezeichnet. Man würde zweckmässig den Begriff dieses Namens weiter ausdehnen, und nicht nur die mit dem Monoxybenzol homologen Substanzen, sondern auch die Bioxyl- und die Trioxyl-derivate des Benzols, und die mit ihnen homologen Körper, im Allgemeinen Phenole nennen, wie dies einzelne Chemiker schon gethan haben. Die Monoxylderivate, Bioxylderivate und Trioxyl-derivate könnten dann als einatomige, zweiatomige und dreiatomige Phenole unterschieden werden.

Im Nachstehenden sind zunächst die Monoxylderivate des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe, also die einatomigen Phenole, abgehandelt; zuerst das Phenol selbst, mit allen seinen näheren Abkömmlingen, mit einziger Ausnahme der Sulfo-derivate; dann die mit dem Phenol homologen Substanzen. Ein folgendes Kapitel behandelt die isomeren Bioxyl-benzole, ihre Derivate und die mit ihnen homologen Körper; ein weiteres die Trioxylbenzole. Die Beschreibung aller Sulfo-derivate bleibt einem späteren Abschnitt vorbehalten (§. 299).

### Monoxylderivate. Einatomige Phenole.

187. Als Monoxylderivate, oder als einatomige Phenole sind hier diejenigen Substanzen bezeichnet, die sich vom Benzol und den mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen in der Weise herleiten, dass ein Wasserstoffatom des allen aromatischen Substanzen gemeinsamen Kerns:  $\text{C}_6\text{H}_6$  durch den Rest  $\text{OH}$  des Wassers vertreten ist. Die Monoxylderivate bilden demnach folgende homologe Reihe:

- $C_6H_5 \cdot OH$  . . Phenol.  
 $C_7H_7 \cdot OH$  . . Kresol.  
 $C_8H_9 \cdot OH$  . . Xylyl-phenol, Phlorol, etc.  
 $C_9H_{11} \cdot OH$  . .  
 $C_{10}H_{13} \cdot OH$  . . Thymol.

Dass die an das erste Glied der Reihe sich anschliessenden Substanzen mit diesem in verschiedener Weise homolog sein können, ergibt sich schon aus den früher mitgetheilten Betrachtungen (§§. 9, 16, 22.), und soll später noch ausführlicher besprochen werden. (§§. 243 ff.) Hier mag zunächst, und zwar am Beispiel des bei weitem bekanntesten Gliedes dieser Gruppe, des Phenols, das allgemeine Verhalten der hierher gehörigen Verbindungen erörtert werden.

Chemischer Charakter und Umwandlungen. Die Meta-188. morphosen des Phenols (und der Phenole überhaupt) zerfallen in zwei wesentlich verschiedene Gruppen. Bei gewissen Reactionen erleidet nur der vom Wasser herrührende Rest  $OH$  Veränderung; bei andern dagegen bleibt diese Hydroxylgruppe unangegriffen, die Veränderung erfolgt jetzt in dem vom Benzolkern noch vorhandenen Rest:  $C_6H_5$ .

### I. Metamorphosen durch Veränderung der Hydroxylgruppe.

1) Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann durch Metalle, durch Alkoholradicale und auch durch Säureradiale ersetzt werden.

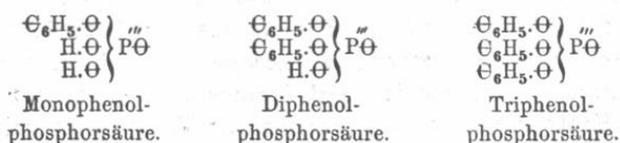
a) Die durch Eintritt von Metallen entstehenden Verbindungen zeigen eine gewisse Analogie mit den Salzen; bei ihrer Bildung spielt also das Phenol gewissermassen die Rolle einer Säure. Sie entstehen entweder durch Einwirkung der Metalle (z. B. Kalium, Natrium), oder durch Einwirkung der Oxyhydrate auf Phenol.

b) Diejenigen Derivate des Phenols bei deren Bildung der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkoholradicale ersetzt wird, sind mit den Säureäthern (z. B. Essigäther) oder auch mit den wahren und namentlich den gemischten Aethern (z. B. Aethyl-methyläther) vergleichbar. Sie können nicht durch directe Einwirkung des Phenols auf Alkohole erhalten werden, aber sie bilden sich, wenn eine salzartige Verbindung des Phenols (z. B. Phenolkali) mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale (z. B. Aethyljodid) behandelt wird. Diese ätherartigen Verbindungen des Phenols zeigen insofern eine gewisse Beständigkeit, als sie von Alkalien wenigstens beim Kochen nicht zersetzt werden. Sie zerfallen indess bei Einwirkung von Chlor-Brom- oder Jod-wasserstoffsäure, indem sie das Alkoholradical gegen Wasserstoff austauschen und so Phenol regeneriren. (§. 232).

Es mag hier schon erwähnt werden, dass die ätherartigen Verbindungen des Phenols isomer sind mit den mit dem Phenol homologen Substanzen, und ferner mit den wahren aromatischen Alkoholen, wie dies gelegentlich der Homologen des Phenols noch ausführlicher erörtert werden wird (§. 243).

c) Treten Säureradicale an die Stelle des der Hydroxylgruppe zugehörigen Wasserstoffs, so entstehen Substanzen, die ebenfalls mit den Säureäthern verglichen werden können, wenn man dabei das Phenol als eine den Alkoholen ähnliche Substanz ansehen will.

Aetherarten des Phenols mit unorganischen Säuren sind bis jetzt nur wenige bekannt. Die drei Phenoläther der Phosphorsäure entstehen bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder von Phosphoroxychlorid (also auch von Phosphorsuperchlorid) auf Phenol:



Die Phenoläther einbasischer organischer Säuren (z. B. Essigsäurephenol) bilden sich nicht bei Einwirkung der Säurehydrate auf Phenol; sie entstehen dagegen wenn Phenol mit Säurechloriden behandelt wird. Ein Phenoläther der zweiatomigen Glycolsäure ist in entsprechender Weise wie die oben (sub b) besprochenen Aetherarten des Phenols erhalten worden; dadurch nämlich, dass man Phenol-natron mit Monochloressigsäure behandelte, die als das Alkoholchlorid der Glycolsäure angesehen werden kann.

Die Säureäther des Phenols sind verhältnissmässig leicht zersetzbar. Sie zerfallen beim Kochen mit Alkalien und selbst beim Erhitzen mit Wasser in ihre Generatoren. Sie sind also bei diesen Reactionen, und bis zu einem gewissen Grade auch bei Einwirkung auf Salze der doppelten Zersetzung fähig. Behandelt man z. B. einen Phosphorsäureäther des Phenols mit essigsäurem Kali so entsteht Essigsäurephenol, etc. Alle Zersetzungen der Art finden übrigens so statt, dass der mit der Gruppe  $\Theta_6\text{H}_5$  verbundene Sauerstoff in dem entstehenden Product verbleibt. Man kann also nicht sagen, die Gruppe  $\Theta_6\text{H}_5$  (das Radical Phenyl der Typentheorie) sei des doppelten Austausches fähig; es ist vielmehr der mit der Gruppe  $\Theta_6\text{H}_5.\Theta$  verbundene Säurerest der durch s. g. doppelten Austausch entfernt wird. Lässt man z. B. Essigsäurephenol auf Schwefelwasserstoffkalium einwirken, so entsteht nicht etwa eine dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung, neben Essigsäure, sondern vielmehr Phenol und Thiacetsäure. Behandelt man Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, oder auch Cyankalium mit Essigsäurephenol,

so wird nicht Phenyl-chlorid, -bromid, -jodid oder Phenyleyanid gebildet (Chlorbenzol, etc.); es findet vielmehr keine Einwirkung statt (Kekulé).

Diese Reactionen zeigen deutlich, dass der Sauerstoff des Phenols mit der Kohlenstoffgruppe des Kerns  $\text{C}_6\text{H}_6$  in sehr fester Bindung steht; ganz ähnlich wie das Chlor, Brom oder Jod in den ersten Substitutionsderivaten des Benzols (vgl. 40).

2) Behandelt man Phenol mit Phosphorsuperchlorid, oder mit entsprechenden Verbindungen des Broms oder Jods mit Phosphor, so wird der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt; es entstehen Chlor- Brom- oder Jodwasserstoffsäure und gleichzeitig Körper von der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ . Die so erzeugten Producte sind identisch mit den früher beschriebenen Substitutionsderivaten des Benzols: Monochlorbenzol, Monobrombenzol und Monojodbenzol, (vgl. §§. 43, 44, 46); sie sind, wie früher schon erörtert, des doppelten Austausches nicht fähig, verhalten sich also nicht wie Phenylchlorid, etc., sondern vielmehr wie Substitutionsderivate des Benzols.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass diese Körper, die nach Bildung und Zusammensetzung (aber nicht nach ihrem Verhalten) als die dem Phenol entsprechenden Aetherarten der Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure angesehen werden könnten, nicht durch Einwirkung dieser Säuren auf Phenol erhalten werden.

3) Leitet man Phenol in Dampfform über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol. Der Sauerstoff des Phenols wird also geradezu entzogen; oder die Hydroxylgruppe  $\text{OH}$  wird vielmehr durch Wasserstoff ersetzt (Baeyer).

4) Wird Phenol mit Phosphorsulfid erhitzt, so wird, für einen Theil des Phenols wenigstens, der Sauerstoff geradezu durch Schwefel vertreten; man erhält so Benzolsulphydrat (§. 318), neben Benzolsulfid, etc. (Kekulé und Szuch.)



## II. Metamorphosen durch Veränderung des Kerns: $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Die fünf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Phenols sind noch durch alle die Elemente oder Radicale vertretbar, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu ersetzen im Stande sind.

1) Tritt Chlor, Brom oder Jod an die Stelle eines oder mehrerer dieser Wasserstoffatome, so entstehen wahre Substitutionsproducte. (§. 197).

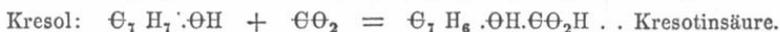
Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe:  $\text{N}\text{O}_2$  vertreten; man

erhält Nitroderivate des Phenols (§. 204). Werden diese mit geeigneten Reductionsmitteln behandelt, so bilden sich Amidoderivate (§. 220). Aus diesen können dann Azoderivate (§. 228) und Diazoderivate (§. 229) dargestellt werden.

3) Behandelt man Phenol mit Schwefelsäurehydrat, so wird ein Atom Wasserstoff des Kern's  $C_6H_5$  durch den von der Schwefelsäure herrührenden Rest:  $SO_3H$  ersetzt; wird rauchende Schwefelsäure angewandt, so werden zwei Wasserstoffatome durch denselben Rest  $SO_3H$  vertreten. In beiden Fällen entstehen vom Phenol sich herleitende Sulfosäuren (§. 350).

4) Der im Kern  $C_6H_5$  enthaltene Wasserstoff des Phenols kann auch durch einatomige Alkoholradicale (z. B. Methyl) ersetzt werden. Man erhält so die mit dem Phenol homologen Substanzen, von welchen oben schon die Rede war.

5) Ein Wasserstoffatom des im Phenol enthaltenen Benzolrestes ist durch den Kohlensäurerest:  $CO_2H$  vertretbar. Es entsteht so eine dem Phenol entsprechende Carbonsäure, also eine der drei isomeren Oxybenzolcarbonsäuren, und zwar Salicylsäure. Diese interessante Umwandlung ist von Kolbe aufgefunden worden; sie erfolgt, wenn Kohlensäureanhydrid und Natrium gleichzeitig auf Phenol einwirken. Die dem Phenol homologen Substanzen zeigen dasselbe Verhalten. Man hat:



189. **Bildungsweisen.** Von den zahlreichen Bildungsweisen des Phenols sind hier nur diejenigen zu erwähnen, die für die Theorie besonderes Interesse darbieten, und die mehr oder weniger allen einatomigen Phenolen gemeinsam sind.

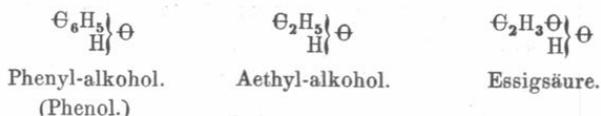
1) Aus Benzol kann nur auf indirectem Weg Phenol erhalten werden, aber in zweierlei Weise. Zunächst so, dass man aus Benzol Nitrobenzol darstellt, dieses in Amidobenzol (Anilin) umwandelt, daraus durch Einwirkung von salpetriger Säure salpetersaures Diazobenzol bereitet, und dieses, oder besser das aus ihm erhaltene schwefelsaure Diazobenzol, durch Kochen mit Wasser zersetzt (vgl. §. 162. I. 1. 186).

Ein zweiter Weg wurde ebenfalls §. 186 schon erwähnt. Man schmilzt ein Salz der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol entstehenden Benzolsulfosäure mit Kalihydrat; es bildet sich, neben schwefel-saurem Kali, Phenol.

Es muss hier nochmals daran erinnert werden, dass das Monochlorbenzol, das Monobrombenzol und auch das Monojodbenzol weder beim Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Kali, noch auch beim Schmelzen mit Kalihydrat Veränderung erleiden, so dass also auf diesem Weg eine Umwandlung des Benzols



ihm die folgende rationale Formel bei, welche dazu bestimmt war, die Analogie des Phenylalkohols (Phenols) mit dem Aethylalkohol möglichst hervortreten zu lassen.



Sie verglich das Phenol vorzugsweise mit den Alkoholen, weil es als dem Wassertypus zugehörige Verbindung eines sauerstofffreien Radicals nicht wohl als Säure angesehen werden konnte.

Es ist nun in früheren Abschnitten schon öfter darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Analogie des Phenols mit den einatomigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper bei weitem nicht so gross ist, als man bisher gewöhnlich glaubte. Es wurde namentlich hervorgehoben, dass s. g. Radical Phenyl nicht des doppelten Austausches fähig ist, wie dies die typische Formel auszudrücken scheint. Es wurde speciell gezeigt, dass die aus Phenol darstellbaren Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ , die man nach Zusammensetzung und nach Bildung für Phenylchlorid, Phenylbromid und Phenyljodid gehalten und auch als solche bezeichnet hatte, in keinen Bedingungen doppelte Zersetzung zeigen, durch welche Phenol regenerirt werden könnte. Die oben mitgetheilte Uebersicht der für das Phenol am meisten charakteristischen Reactionen und Metamorphosen lässt einzelne weitere Unterschiede deutlich genug hervortreten. Es erscheint indessen nichts destoweniger zweckmässig hier einige der wichtigsten Verschiedenheiten noch besonders zusammenzustellen.

Das Phenol zeigt insofern mit den Alkoholen und den einatomigen Säuren Aehnlichkeit, als in ihm, wie in den erwähnten vom Wassertypus sich herleitenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, der dem Wasserrest  $\text{H}\ominus$  zugehörige Wasserstoff durch Metalle und auch durch Radicale vertreten werden kann. In Bezug auf Vertretbarkeit dieses Wasserstoffs durch Metalle stellt sich das Phenol zwischen die Alkohole und die Säuren; es nähert sich entschieden den letzteren, insofern es mit Oxyden und Oxydhydraten direct salzartige Verbindungen zu erzeugen im Stande ist, was die Alkohole nicht thun, und insofern seine Substitutionsderivate ausgeprägt sauren Charakter besitzen.

Das Phenol verhält sich auch insofern den einatomigen Alkoholen oder Säuren ähnlich, als bei Einwirkung von Phosphor-chlorid, -bromid, oder -jodid der Wasserrest  $\text{H}\ominus$  durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt wird. Die so entstehenden Producte zeigen indess keine Aehnlichkeit mit den Körpern, die durch dieselben Reactionen aus den Alkoholen oder Säuren erhalten werden. Sie sind identisch mit den aus Benzol entstehenden Substitutionsproducten: Monochlorbenzol, Monobrombenzol und Monojodbenzol; sie verhalten sich nicht wie Chloride, sie regeneriren in keinen Bedingungen Phenol und sie zeigen weder mit Wasser, noch mit Alkalien oder mit Salzen, etc. doppelte Zersetzung.

Von den Alkoholen unterscheidet sich das Phenol besonders dadurch, dass es bei Einwirkung oxydirender Substanzen keine einfachen Abkömmlinge zu erzeugen im Stande ist, während die Alkohole leicht durch Verlust von Wasserstoff Aldehyde und dann durch Aufnahme von Sauerstoff Säuren erzeugen.

Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass aus Alkoholen leicht Kohlenwas-

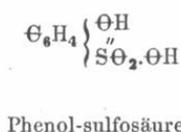
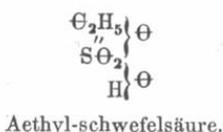
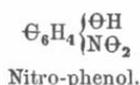
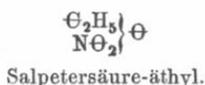
serstoffe der Aethylenreihe erhalten werden können, während das Phenol keinen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_6H_4$  zu liefern vermag.

Wirkt Chlor auf Alkohole ein, so entsteht zunächst durch Entziehung von Wasserstoff Aldehyd, der dann weiter verändert wird; niemals werden Substitutionsproducte der Alkohole erhalten: das Phenol dagegen erzeugt leicht und ausschliesslich wahre Substitutionsproducte.

Salpetersäure wirkt auf Alkohole entweder oxydirend, oder sie erzeugt in geeigneten Bedingungen Salpetersäure-äther; das Phenol bildet mit Salpetersäure mit grösster Leichtigkeit Substitutionsproducte, d. h. Nitroderivate.

Behandelt man Alkohole mit Schwefelsäure, so werden Aetherarten der Schwefelsäure gebildet; aus Phenol erhält man bei gleicher Behandlung Sulfo-säuren.

In Betreff der zuletzt erwähnten Reactionen mag noch bemerkt werden, dass die Producte in Bezug auf empirische Zusammensetzung analog erscheinen, dass sie aber völlig verschiedenes Verhalten zeigen. Bei den Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper treten die Reste der Salpetersäure oder Schwefelsäure an die Stelle des typischen, d. h. des an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs; bei dem Phenol dagegen ersetzen dieselben Reste den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff des Kerns  $C_6H_5$ . Z. B.:



Die hier zusammengestellten Bemerkungen, die leicht vermehrt werden können, zeigen deutlich, dass das Phenol mit den einatomigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper nur dann eine gewisse Analogie zeigt, wenn die Metamorphose sich einzig auf den vom Wasser herrührenden Rest  $\Theta H$  erstreckt, während die mit diesem Rest verbundenen Gruppen unverändert bleiben. Eine Verschiedenheit zeigt sich schon darin, dass viele Reagentien (z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure) bei Einwirkung auf wahre Alkohole den Wasserrest  $\Theta H$  angreifen, während sie beim Phenol die Gruppe  $\Theta H$  unangegriffen lassen und dafür den Kern  $C_6H_5$  verändern. Ein verschiedenes Verhalten wird namentlich stets dann beobachtet, wenn die einwirkenden Reagentien die Radicale der wahren Alkohole, d. h. die mit dem Wasserrest verbundenen Gruppen, verändern; es wird dann stets Wasserstoff entzogen (Aldehyd, Aethylen) und es findet niemals directe Substitution statt; die Phenole verhalten sich umgekehrt; sie erzeugen stets Substitutionsderivate.

Bei diesen fundamentalen Verschiedenheiten ist es jedenfalls geeignet, die Phenole, mit Berthelot \*), als besondere Körperklasse zu unterscheiden, und mit einem besonderen Namen zu bezeichnen. Es erscheint ausserdem zweckmäs-

\*) Berthelot, Chimie organique fondée sur la Synthèse I. 466.

sig die Verschiedenheit des Verhaltens auch durch verschieden geschriebene Formeln anzudeuten; etwa so, dass man die wahren Alkohole als vom Wassertyp sich herleitende Verbindungen einatomiger Radicale, die Phenole dagegen als den Substitutionsproducten analoge Hydroxylderivate des Benzols darstellt:



Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, dass diese Verschiedenheit in der Form der Formeln nur ein conventioneller Ausdruck der thatsächlichen Verschiedenheiten ist, die zwischen beiden Körperklassen stattfinden, und dass die wahren Alkohole auch auf Kohlenwasserstoffe bezogen und als Hydroxylderivate dieser Kohlenwasserstoffe dargestellt werden können.

Die Ursache der Verschiedenheit der Phenole und der wahren Alkohole liegt offenbar darin, dass die Gruppe  $\Theta\text{H}$  in den Alkoholen mit einer offenen Kette, die den Kohlenstoff in einfacher Bindung enthält, in den Phenolen dagegen mit der geschlossenen, und den Kohlenstoff in dichter Bindung enthaltenden Kette ( $\text{C}_6\text{A}_6$ ) der aromatischen Substanzen vereinigt ist.

191. Die mit dem Phenol wirklich homologen Substanzen zeigen in Bezug auf Charakter und Metamorphosen mit dem Phenol selbst die grösste Aehnlichkeit. Man sieht indessen leicht, dass diese Körper ein in mancher Hinsicht vom Phenol abweichendes Verhalten zeigen müssen, weil sie, neben der Hydroxylgruppe, noch andere aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Seitenketten enthalten. Umwandlungen bei welchen diese Seitenketten Veränderung erleiden, können natürlich in entsprechender Weise vom Phenol selbst nicht erwartet werden. (vgl. §§. 243 ff.).

Auch die mit dem Phenol homologen Substanzen zeigen nicht das Verhalten wahrer Alkohole, und zwar aus denselben Gründen, die oben für das Phenol selbst erörtert wurden. Die mit ihnen isomeren Alkohole der aromatischen Gruppe (der Benzylalkohol, etc.) dagegen zeigen alle für die Alkohole charakteristischen Reactionen, wie dies später ausführlich erörtert werden wird.

192. Phenol.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \Theta\text{H}^*$ ). Das Phenol wurde 1834 von Runge aus Steinkohlentheer dargestellt und Carbonsäure genannt. Laurent erhielt es 1840 zuerst rein, ermittelte seine Zusammensetzung und legte ihm den Namen Phenylhydrat bei. Der Name Phenol rührt von Gerhardt her.

Schon 1832 hatte Reichenbach aus Buchenholztheer eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften dargestellt und als „Kreosot“ beschrieben. Man hielt lange beide Körper für identisch; neuere Untersuchungen haben aber ergeben, dass das Buchenholztheerkreosot zwar vielleicht kleine Mengen von Phenol enthält, aber jedenfalls seinem Hauptbestandtheile nach davon bestimmt verschieden ist. (vgl. §. 284).

\*) Vgl. Runge, Pogg. Ann. XXXI. 69; XXXII. 308; Laurent, Ann. Chem. Pharm. XLIII. 200; Wöhler, *ibid.* LI. 146. LXVII. 360; Städeler, *ibid.* LXXXVII. 18, 35; Gerhardt, *ibid.* XLV. 25; Hofmann, LXXV. 356.

Das Phenol ist bis jetzt nicht direct aus Benzol erhalten worden, wohl aber lassen sich einige der im Vorhergehenden beschriebenen einfacheren Benzolabkömmlinge in Phenol überführen. Da diese Reactionen bereits §. 189. zusammengestellt worden sind, so genügt es hier kurz daran zu erinnern. Das Phenol entsteht nach Hofmann aus Anilin bei Einwirkung von salpetriger Säure; Griess erhielt es aus salpetersaurem Diazobenzol §. 172. durch Kochen mit Wasser. Kekulé fand vor Kurzem, dass auch die aus Benzol dargestellte Benzolsulfosäure (§. 323.) durch Schmelzen mit Kalihydrat, neben schwefligsaurem Kali Phenol erzeugt. Das Phenol kann ferner aus vielen aromatischen Substanzen, die bereits das Radical Hydroxyl enthalten, durch Zersetzung hervorgehen: so spalten sich z. B. die isomeren Säuren: Salicylsäure, Paraoxybenzoesäure und Oxybenzoesäure beim Erhitzen in Phenol und Kohlensäure, etc. Es wird endlich als Product der trocknen Destillation aus den verschiedensten organischen Verbindungen gebildet, so findet es sich, wie schon oben erwähnt, namentlich im Steinkohlentheer in grösserer Menge; Berthelot erhielt es beim Durchleiten von Alkoholdampf oder Essigsäuredampf durch ein rothglühendes Rohr. Fertig gebildet findet es sich, wie Städeler gefunden hat, in kleiner Menge im Harn der Menschen, Kühe und Pferde, sowie nach Wöhler spurenweise auch im Castoreum, dessen Geruch vom Phenol herrührt.

Darstellung. Man verfuhr früher in folgender Weise. Der zwischen 150 und 200° siedende Theil der Destillationsproducte des Steinkohlentheers wird mit gesättigter Kalilauge und festem Kalihydrat vermischt, der entstehende Krystallbrei in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Abheben des oben aufschwimmenden Oeles mit Salzsäure zersetzt. Das Phenol scheidet sich als Oel ab, das mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation gereinigt wird. Das bei 187° bis 188° Uebergehende setzt beim Erkalten auf  $-10^{\circ}$  das Phenol in Krystallen ab, die bei Luftabschluss von der Mutterlauge getrennt werden müssen.

Nach neueren Angaben von Müller\*) wird die Darstellung von reinem Phenol wesentlich abgekürzt, wenn man der fractionirten Destillation eine fractionirte Fällung oder, was dasselbe ist, eine fractionirte Sättigung des rohen Phenols vorausgehen lässt.

Soll aus unreinem Phenol reines Phenol abgeschieden werden, so schüttelt man wiederholt mit zur völligen Lösung unzureichenden Mengen von Natronlauge; die ersten Auszüge enthalten das reinere Phenol, die späteren wesentlich Kresol und Xylolphenol. Die alkalischen Flüssigkeiten müssen dann mit Wasser verdünnt und längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, wodurch beigemischte, leicht oxydirbare Körper sich unter Braunfärben verharzen. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man das Phenol durch Salzsäure und destillirt. Wenn sehr unreines Phenol oder roher Steinkohlentheer verarbeitet werden sollen, so behandelt man zweckmässig mit überschüssiger Natronlauge; verdünnt die Lösung mit viel Wasser, um Naphtalin

\*) Zeitschr. f. Chemie. 1865. 270; Jahresb. 1865. 520.

abzuscheiden; setzt dann der Luft aus, und filtrirt. Man bestimmt dann an einer Probe der Lösung die zur völligen Ausscheidung der gelösten Phenole nöthige Menge von Säure und berechnet daraus die für die Gesamtfüssigkeit nöthige Säuremenge. Fügt man nun, unter starkem Umrühren,  $\frac{1}{6}$  oder  $\frac{1}{8}$  der berechneten Säuremenge zu, so scheiden sich zunächst die durch Oxydation verharzten Substanzen aus, gemengt mit Kresol und Xylylphenol. Ein zweiter Zusatz von wenig Säure fällt wesentlich Kresol; die dritte und letzte Ausfällung liefert fast reines Phenol, welches meist schon nach einmaliger Destillation krystallisirt. Das die Krystallisation sehr erschwerende Wasser wird leicht dadurch entfernt, dass man über das bis nahe zum Sieden erhitzte Phenol einen Strom trockner Luft leitet. Die Krystallisation kann durch Abkühlen und namentlich durch Eintragen einer kleinen Menge krystallisirten Phenols sehr beschleunigt werden.

In neuerer Zeit kommt fast reines und selbst völlig reines (von G. Calvert) Phenol im Handel vor.

**Eigenschaften.** Das Phenol bildet farblose lange Nadeln von 1,066 sp. Gewicht. Es schmilzt bei  $37^{\circ} - 37^{\circ},5$  (Gräbe,  $41^{\circ} - 42^{\circ}$  Caro) und siedet bei  $183^{\circ}$  (corr. Gräbe,  $184^{\circ}$  corr. Caro). Es hat einen eigenthümlichen Geruch und brennend ätzenden Geschmack. Im völlig reinen Zustande hält es sich an der Luft unverändert, das im Handel vorkommende nimmt indessen gewöhnlich begierig Feuchtigkeit aus der Luft auf und zerfließt. Es löst sich bei  $20^{\circ}$  in 20 Th. Wasser, in Essigsäure ist es leichter löslich, Alkohol und Aether lösen es in jedem Verhältniss. In höherer Temperatur lässt es sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Das Phenol wirkt fäulnisswidrig, coagulirt Eiweiss und ist für Pflanzen und Thiere ein starkes Gift.

Nach Calvert\*) bildet das Phenol mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat von der Formel  $\Theta_6\text{H}_6\Theta + \frac{1}{2}\text{H}_2\Theta$ . Man erhält nach ihm diese Verbindung, wenn man 4 Th. Phenol mit 1 Th. Wasser gut umschüttelt und das Gemenge auf  $4^{\circ}$  abkühlt; sie bildet sechsseitige Prismen, die bei  $16^{\circ}$  schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

**Zersetzungen.** Beim Durchleiten von Phenoldampf durch ein zum Rothglühen erhitztes Rohr wird eine kleine Menge Naphtalin erzeugt, während der grösste Theil des Phenols unverändert bleibt. Mit Chlor oder Brom und unter geeigneten Bedingungen auch mit Jod bilden sich Substitutionsproducte. Salpetersäure erzeugt Nitrosubstitutionsproducte. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehen Anfangs Chlorsubstitutionsproducte, später Chloranil (§. 266). Phosphorpentachlorid verwandelt das Phenol in Monochlorbenzol (§. 43) und Phosphorsäure-Phenyläther (§. 193); Bromphosphor oder Jodphosphor erzeugen Brom- oder Jodbenzol. Die so erzeugten Substitutionsproducte sind identisch mit den direct aus Benzol dargestellten. Destillirt man Phenol mit Phos-

\*) Calvert, Chem. Soc. J. XVIII. 68. Zeitschr. f. Chem. 1865. 530.

phorsulfid so erhält man Benzolsulphydrat, Benzolsulfid, Benzolbisulfid (vgl. §§. 318 ff.) und gleichzeitig schwefelhaltige Verbindungen, die offenbar dem Phenolphosphorsäureäther analog sind (Kekulé und Szuch.) Schwefelsäure bildet mit Phenol Phenolsulfosäure §. 350. oder Phenoldisulfosäure §. 355. Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol entsteht allophansaures Phenol (§. 194.). Kalium oder Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwicklung in Phenol und erzeugen Phenolkali oder Phenolnatron. Durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium liefert das Phenol Salicylsäure. (vgl. §. 188. 5).

Der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff des Phenols kann gegen Metalle und zusammengesetzte Radicale ausgetauscht werden. Es entstehen so salzartige Verbindungen, die leicht zersetzbar sind, und den zusammengesetzten Aethern ähnliche Substanzen. Die Aetherarten mit Alkoholradicalen sind durch besondere Beständigkeit charakterisirt und deshalb später beschrieben (§§. 231 ff.).

Phenolkali.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ . Kalium löst sich in gelinde erwärmtem Phenol unter Wasserstoffentwicklung auf; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer farblosen Krystallmasse von Phenolkali. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit der entsprechenden Menge Kalihydrat. Sie krystallisirt aus warmer concentrirter Lösung in feinen weissen Nadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Bei Einwirkung von Monochloressigsäure erzeugt sie Phenoxacetsäure, (Glycolsäurephenol. §. 194).

Nach Angaben von Calvert\*) soll die beim Zusammenbringen von Phenol mit möglichst concentrirter Kalilauge entstehende feste Masse bei wiederholtem Auspressen zwischen Fliesspapier das Alkali abgeben und krystallisirtes Phenolhydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  hinterlassen.

Phenolnatron wird wie die Kaliverbindung dargestellt, der es völlig gleicht. In Wasser ist es noch leichter löslich. Phenolbaryt entsteht beim Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Phenol. Aus der im leeren Raume eingedampften Lösung scheidet sich die Verbindung in krystallinischen Krusten ab.

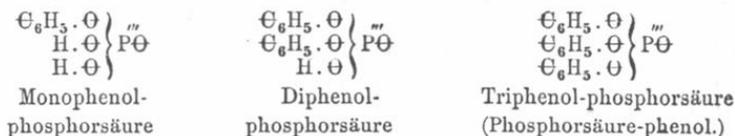
Phenolkalk. Phenol bildet, wie es scheint, verschiedene Verbindungen mit Kalk. Beim Schütteln von Kalkmilch mit überschüssigem Phenol entsteht ein in Wasser lösliches Salz, das schon durch Kohlensäure leicht zersetzt wird. Durch Behandlung von Phenol mit überschüssiger Kalkmilch bildet sich eine in Wasser lösliche basische Kalkverbindung, die wahrscheinlich  $3\text{CaO}$  auf  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  enthält. Wird eine wässrige Lösung dieses Salzes längere Zeit gekocht, so entweicht Phenol und es scheidet sich eine noch basischere Verbindung ab. Beim Vermischen einer concentrirten Lösung des basischen Salzes mit Alkohol fällt ein noch basischeres Salz aus, vielleicht dasselbe, das durch Kochen der wässrigen Lösung erzeugt wird. Phenolbleioxyd. Nach den Versuchen von Runge und Laurent kann sich Phenol in verschiedenen Verhältnissen mit Bleioxyd verbinden. Setzt man zu einer alkoholischen Phenollösung tropfenweise so lange Bleiessig, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, und überlässt die Lösung dem frei-

\*) Zeitschr. f. Chem. 1865. 531.

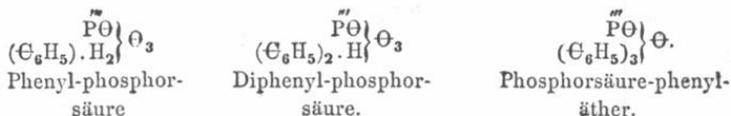
willigen Verdunsten, so trennt sie sich in zwei Schichten, von denen die obere eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser ist, während die untere vielleicht das neutrale Salz darstellt. Sie wird von Alkohol unverändert gelöst, Wasser zersetzt sie in Phenol und basisches Salz. Nach Calvert löst Phenol sowie auch Phenolhydrat in der Wärme Bleioxyd unter Erzeugung einer festen Verbindung:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ , der durch siedendes Wasser das meiste Phenol entzogen werden kann.

193. Säure-aether des Phenols. Als sauren Phenyläther der Schwefelsäure, als Phenylschwefelsäure, sieht man gewöhnlich das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol an; es ist, wie später gezeigt werden soll, eine Sulfosäure und soll als Phenolmonosulfosäure beschrieben werden. §. 351.

Phosphorsäure-phenol. Die dreibasische Phosphorsäure kann drei verschiedene Phenoläther erzeugen:



oder, in der von der Typentheorie gewöhnlich gebrauchten Schreibweise:



Das Phosphorsäure-phenol erhielten Williamson und Scrugham \*) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol. Die Monophenolphosphorsäure will Church dargestellt haben; nähere Angaben liegen nicht vor. Müller erhielt sie bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol. Rembold untersuchte, bei weiterer Verfolgung einer von Hlasiwetz und Grabowsky gemachten Beobachtung, die so dargestellte Monophenolphosphorsäure näher; er zeigte, dass gleichzeitig Diphenolphosphorsäure gebildet wird. Nach Angaben von Watts entsteht die Diphenolphosphorsäure auch bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol.

Da diese Reaction für Phenol, welches aus Salicylsäure dargestellt war, beobachtet wurde, so glaubt Watts schliessen zu dürfen, das so dargestellte Phenol sei von dem gewöhnlichen Phenol verschieden. Die Verschiedenheit der

\*) Williamson u. Scrugham, Ann. Chem. Pharm. XCII. 316; Church, Proc. R. Soc. XIII. 520; Müller, Jahresb. 1865. 530; Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 94; Rembold, Zeitschr. f. Chem. 1866. 651; Watts, Dictionary of Chemistry. IV. 594.

durch Phosphorchlorid entstehenden Producte erklärt sich leicht durch Anwesenheit einer geringen Menge von Wasser.

Triphenolphosphorsäure, Phosphorsäure-phenol:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{O}_3\cdot\text{P}^{\text{III}}$ ; entsteht neben Monochlorbenzol bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol. Zu seiner Darstellung trägt man in Phenol so lange Phosphorsuperchlorid ein als noch Erwärmung stattfindet, erwärmt einige Zeit, wäscht das Product mit Kalilauge und rectificirt das darin unlösliche Oel. Bei  $136^\circ$  destillirt Phenylchlorür (Monochlorbenzol) und erst über  $360^\circ$  das Phosphorsäure-phenol. Es stellt anfangs ein dickflüssiges, gelbliches Liquidium dar, das bald zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrt. Von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst, in Wasser oder kalter Kalilauge ist es unlöslich. Mit Salpetersäure erzeugt es ein krystallisirbares Nitroproduct, das mit Basen Verbindungen eingeht. Es zeigt doppelte Zersetzung; giebt wenigstens mit essigsäurem Kali Essigsäure-Phenyläther, etc.

Monophenolphosphorsäure:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}_3\cdot\text{P}^{\text{III}}$  und Diphenolphosphorsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}\cdot\text{O}_3\cdot\text{P}^{\text{III}}$ . Trägt man in geschmolzenes Phenol Phosphorsäureanhydrid ein, so löst sich dasselbe allmählig auf und es entsteht schliesslich ein dickflüssiger Syrup. Dabei wird, offenbar je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Materialien, bald Monophenolphosphorsäure, bald Diphenolphosphorsäure in überwiegender Menge gebildet. Man lässt 24 Stunden bei etwa  $40^\circ$  stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt wenn nöthig, und stellt Salze dar. Die Trennung der gleichzeitig erzeugten Säuren ist schwer; die Monophenolphosphorsäure erhält man am leichtesten durch Krystallisation der Kupfersalze; die Diphenolphosphorsäure erhielt Rembold nur zufällig rein, durch Darstellung der Barytsalze, oder der Silbersalze. Die Monophenolphosphorsäure, aus dem Kupfersalz dargestellt, scheidet sich aus der zum Syrup eingedampften Lösung in farblosen Krystallen aus. Sie ist offenbar zweibasisch; Rembold erhielt indessen nur Salze mit ein Aeq. Metall; vielleicht weil die neutralen Salze wenig löslich sind.

Das Natronsalz ist krystallinisch, aber sehr zerfliesslich; auch das Kalisalz ist sehr löslich und krystallisirt nur langsam in kleinen Schuppen. Beide sind nicht analysirt. Das Barytsalz bildet feine, zu Warzen verwachsene Nadeln; das Kalksalz dünne Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Das Kupfersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, es bildet grünlich-blaue, schön glänzende Blättchen. (Rembold.)

Nach Müller's Angaben sind die meisten Salze der Phenolphosphorsäure deutlich krystallisirbar und bei  $40^\circ$ — $60^\circ$  löslicher als bei höherer Temperatur. Das Bleisalz ist ein weisser, krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger, sich rasch bräunender Niederschlag.

Die Diphenolphosphorsäure bildet, nach Watts, ein krystallinisches Pulver; sie erzeugt ein gut krystallisirendes Natronsalz.

Rembold erhielt, wie oben schon erwähnt, als zufällige Producte einzelner Darstellungen, den diphenolphosphorsauren Baryt als zu Warzen gruppirte Nadeln, und ebenso das diphenolphosphorsaure Silber als körnige Krystalldrusen.

194. Essigsäurephenol:  $C_6H_5 \cdot \Theta \cdot C_2H_3\Theta^*$ ) entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Phosphorsäurephenyläther mit essigsau-rem Kali (Scrugham); oder bei Einwirkung von Chloracetyl auf Phenol (Cahours, Lauth). Zu seiner Darstellung mischt man am besten Phenol mit schwach überschüssigem Acetylchlorid, hält einige Stunden in einem aufsteigenden Destillirapparat in gelindem Sieden und destillirt dann ab.

Er stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die bei  $190^\circ$  siedet und von kochender Kalilauge leicht zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Anilin bildet sich Acetanilid (§. 84) und Phenol. (Lauth). Mit Schwefelwasserstoffkalium in alkoholischer Lösung erzeugt es Phenol und Thiocetsäure (Kekulé \*\*.) Oenanthylsäurephenol (Siedpunkt  $275^\circ$ — $280^\circ$ ) Caprylsäurephenol (Siedpunkt  $300^\circ$ ) und Pelargon-säurephenol hat Cahours auf dieselbe Weise durch Einwirkung der betreffenden Säurechloride auf Phenol erhalten.

Phenolglycolsäure, Phenylloxacetsäure:  $C_6H_5 \cdot \Theta_3 = C_6H_5 \cdot \Theta \cdot C_2H_2\Theta \cdot \Theta H^{***}$ ). Diese mit Anissäure isomere Verbindung entsteht aus Natriumphenylat und Monochloressigsäure bei längerem Erhitzen auf  $150^\circ$ . Man löst das Product in Wasser und säuert mit Salzsäure an, wodurch die Phenoxacetsäure als braune öartige Flüssigkeit ausfällt, die durch wiederholtes Lösen in lauwarmem Wasser und Verdunstenlassen gereinigt wird. Sie krystallisirt leicht in langen, seideglänzenden Nadeln, die sich in etwa 100 Th. Wasser lösen und in heissem Wasser zu einem schweren Oel schmelzen.

Das Natronsalz:  $C_6H_7Na\Theta_3 + \frac{1}{2} H_2\Theta$  krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln; das schwer lösliche Silbersalz:  $C_6H_7Ag\Theta_3$  schießt aus heisser wässriger Lösung in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln an; das Baryt-salz:  $2[C_6H_7\Theta_3]Ba + 3H_2\Theta$  stellt grosse, dünne Blätter dar.

Allophansäurephenol:  $C_6H_5 \cdot \Theta \cdot N_2H_3(\Theta^{\prime})_2$ , erhielt Tuttle\*\*\*\*) durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in völlig wasserfreies Phenol, und Krystallisiren der teigartigen Masse aus heissem Alkohol. Der Aether bildet fettig anzufühlende Krystalle, welche geruch- und geschmacklos und unlöslich in kaltem Wasser sind. Er zerfällt unter  $150^\circ$  in Phenol und Cyanursäure; mit alkoholischem Kali liefert er in der Kälte allo-phansaures Kali, mit Barytwasser allophansäuren Baryt.

\*) Scrugham, Ann. Chem. Pharm. XCII 316. Cahours, ibid XCII 316. Lauth, Bull. soc. chim. 1865. [2]. III. 164-

\*\*) Unveröffentl. Untersuch.

\*\*\*) Heintz, Jahresb. 1859, 361.

\*\*\*\*) Tuttle, ibid. 1857. 451.

Phenyläther, Benzoloxyd:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O} = \left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$ . Wenn im Phenol der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff durch den Benzolrest  $\text{C}_6\text{H}_5$  vertreten wird, so entsteht ein Körper, der auch als zwei Benzolmoleküle angesehen werden kann, die dadurch zu einem Molekül vereinigt sind, dass zwei, den verschiedenen Benzolen zugehörige Wasserstoffatome durch ein Atom Sauerstoff vertreten sind. Die Existenz dieser Verbindung ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt.

Nach vorläufigen Angaben von Lesimple \*) erhält man eine Substanz von dieser Formel, wenn man trockenes Phosphorsäurephenol (§. 193.) mit überschüssigem, frisch ausgeglühtem Aetzkalk destillirt, das butterartige Destillat auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet kleine, farblose Kryställchen, die bei  $80^\circ$  schmelzen und bei  $51^\circ$  wieder erstarren.

Limpricht \*\*) beschreibt als Phenyläther ein bei  $260^\circ$  siedendes Oel, welches er, mit List, bei trockener Destillation des benzoesauren Kupfers neben andern Producten in geringer Menge erhalten hatte. Die so dargestellte Verbindung ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein Derivat des Diphenyls, wahrscheinlich Monohydroxyl-diphenyl:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ; sie liefert bei Einwirkung von Schwefelsäure, neben einer Sulfosäure, einen Kohlenwasserstoff, den Fittig als Diphenyl erkannt hat. (vgl. Diphenyl-derivate).

Die Isomerie des Monohydroxyldiphenyls mit dem wahren Benzoloxyd (Phenyläther) ist leicht verständlich. Im Hydroxyldiphenyl stehen, wie im Diphenyl selbst, die beiden Benzolreste durch Kohlenstoffaffinitäten in Verbindung und die Hydroxylgruppe befindet sich in einem dieser beiden Benzolreste. Im Benzoloxyd (Phenyläther) dagegen sind die beiden Benzolreste nur durch Sauerstoff verbunden, der Sauerstoff steht also gleichzeitig mit beiden Benzolresten in Verbindung.

Rosolsäure \*\*\*). Man bezeichnet als Rosolsäure ein rothgefärb-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. 375.

\*\*) List und Limpricht. Ann. Chem. Pharm. XC. 209; Limpricht. Lehrb. der org. Chem. 713.

\*\*\*) Runge. Berzelius Jahresb. XV. 423; Tschelnitz. Jahresb. 1857. 447; A. Smith. ibid. 1857. 448; H. Müller. ibid. 1858. 458; Dusart. ibid. 1858. 460; Jourdin. ibid. 1861. 943; Fol. ibid. 1862. 697; Binder. Repert. chim. appliquée. 1863. 56; Kolbe und Schmitt. Ann. Chem. Pharm. CXIX. 169; Guinon, Marnas, Bonnet. [Rep. Chim. appl. 1862. 450. Schützenberger und Sengenwald. Jahresb. 1862. 413; Körner. Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 203; Wanklyn und Caro. Zeitschr. f. Chem. 1866. 511. Caro, ibid. 1866. 563.; Breitenlohner. Jahresber. 1861, 942; Roth, ibid. 1865. 860; Dullo. Wagner's Jahresb. d. t. Ch. 1865. 624); vgl. ferner: Oppler, Theorie und Anwendung von Anilin in Färberei, etc. [Berlin. 1866.] S. 335 u. f.

tes Umwandlungsproduct des Phenols, dessen Formel noch nicht aufgeklärt ist. Vielleicht sind sogar die als Rosolsäure bezeichneten Substanzen, je nach den zu ihrer Darstellung angewandten Methoden, völlig verschiedene Körper.

Die ersten Beobachtungen über die Rosolsäure rühren von Runge her (1834). Zur Reinigung des Phenols (Carbolsäure) wurde Steinkohlentheer (12 Th.) mit Kalk (2 Th.) und Wasser (50 Th.) geschüttelt, die nach einiger Zeit filtrirte Lösung durch Salzsäure zersetzt und die als braunes Oel ausfallende rohe Carbolsäure mit Wasser destillirt. Der Rückstand der Retorte ist eine schwarze, zähe Masse. Man löst in Alkohol und setzt Kalkmilch zu; es entsteht eine rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk und eine braune Fällung von brunolsaurem Kalk. Die Rosolsäure wird aus der Lösung des Kalksalzes durch Essigsäure abgeschieden und durch öftere Wiederholung desselben Verfahrens gereinigt. Sie bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als harte, glasartige, orangerothe Masse. 1857 untersuchte Tschelnitz eine intensiv rothgefärbte Masse, die sich bei mehrmonatlichem Stehen von rohem Steinkohlentheeröl mit Kalkmilch gebildet hatte. Er verfuhr im Allgemeinen wie Runge und erhielt die Rosolsäure als orangerothe, harzartige Masse, die beim Erwärmen weich wird und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Die Salze sind in Wasser löslich; die Lösungen der Alkalisalze sind schön violettroth, die des Kalksalzes rosenroth. Fast gleichzeitig untersuchte Ang. Smith rosolsauren Kalk, der sich in der Fabrik von Dougall in Manchester gebildet hatte. Er fand, dass die Bildung der Rosolsäure durch Kalk nur langsam und offenbar durch Vermittlung des Sauerstoffs der Luft erfolgt, dass man die Säure dagegen leichter erhält, wenn man rohes Phenol mit kohlensaurem Natron und Braunstein erhitzt, und er hielt danach die Rosolsäure für ein Oxydationsproduct des Phenols ( $C_{12}H_{12}O_3$ ). Später wurde die nach Runge's Vorschrift bereitete Rosolsäure noch von H. Müller und von Dusart untersucht. Müller fand, dass die Rosolsäure eine sehr schwache Säure ist, schwächer als Kohlensäure; sie verbindet sich nur mit Ammoniak, mit Alkalien und alkalischen Erden, zu rothen sehr unbeständigen Salzen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Analyse der Säure entspricht der empirischen Formel:  $C_{23}H_{22}O_4$ . Dusart leitet aus seinen Analysen die Formel:  $C_6H_6O_2$  ab. Auch Jourdin untersuchte zunächst die durch Kalk gebildete Rosolsäure; er fand dann, wie A. Smith, dass das Phenol beim Erhitzen mit einem Gemisch von Alkali und einem oxydirenden Metalloxyd leicht in Rosolsäure übergeht; Erhitzen mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd bis etwa  $150^\circ$  erwies sich namentlich als zweckmässig. Auch beim Erhitzen von Phenol mit Quecksilberchlorid wird Rosolsäure gebildet. Die Analysen entsprechen der Formel:  $C_{12}H_{12}O_3$ . Fr. Fol oxydirte Phenol mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und namentlich mit Arsensäure, er erhielt so eine der Rosolsäure jedenfalls sehr ähnliche Säure, die er als Xanthophensäure bezeichnet. Die Säure ist in trockenem Zustand braunroth; ihre Lösung goldgelb; die Salze sind roth. Sie löst sich selbst in kaltem Wasser in beträchtlicher Menge, leichter in heissem; sie zersetzt kohlen-saure Salze. Wolle und Seide werden von der Säure gelb, von den Salzen roth oder rosa gefärbt..

Während bei allen eben erwähnten Bildungsweisen die Rosolsäure offenbar durch Oxydation des Phenols erzeugt wird, giebt Binder an, dass beim Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Zink (bis gegen  $150^\circ$ ) ein Körper erhalten werde, der in den meisten Eigenschaften mit Rosolsäure übereinstimmt.

Inzwischen hatten Kolbe und Schmitt durch Erhitzen von rohem Phenol ( $1\frac{1}{2}$  Th.) mit Oxalsäure (1 Th.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Th.) auf  $140^{\circ}$ — $150^{\circ}$  eine Substanz erhalten, die ebenfalls mit der Rosolsäure von Runge grosse Aehnlichkeit zeigt. Sie bildet eine spröde, harzartige Masse von brauner Farbe, die sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löst. Von Ammoniak, von Alkalien, kohlen-sauren Alkalien, Baryt- und Kalkwasser wird sie mit purpurrother oder rother Farbe gelöst. Säuren fällen aus diesen Lösungen orangerothe, amorphe Flocken, die bei Anwendung heisser Lösungen harzartig zusammenballen. Die Substanz schmilzt bei  $80^{\circ}$ ; ihre Analyse entspricht der Formel:  $C_5H_4O$  oder  $C_{10}H_8O_2$ , etc. Durch Reductionsmittel (Natriumamalgam oder Zink und Säure) wird dieser orangerothe Farbstoff farblos.

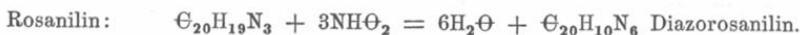
Die von Kolbe und Schmitt aufgefundenene Methode zur Erzeugung gelber und rother Farbstoffe aus Phenol ist, mit geringen Modificationen, in Frankreich von Guinon, Marnas und Bonnet, in Deutschland von Th. Würtz patentirt worden. Die französischen Patentträger erhitzen Phenol (10 Th.) mit Oxalsäure (4—8 Th.) und Schwefelsäure (3—4 Th.) und waschen mit Wasser aus. Man erhält so einen harzartigen, unbeständigen Farbstoff. Wird dieser mit wässrigem Ammoniak ( $2\frac{1}{2}$  Th.) drei Stunden lang auf  $150^{\circ}$  erhitzt, so entsteht ein beständiger rother Farbstoff, der als P<sub>1</sub>éonine bezeichnet wird. Durch Erhitzen dieses rothen Farbstoffs mit Anilin erhält man einen blauen Farbstoff das Azulin. Würtz giebt genau dieselben Verhältnisse; er bezeichnet den rothen Farbstoff als Corallin, den blauen als Azurin.

Es muss weiter erwähnt werden, dass Schützenberger und Sengenwald durch Erhitzen von Bijodphenol (§. 203), neben Jod, einen Körper erhielten, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe löst, und den sie für Rosolsäure halten; und ferner daran, dass, nach Körner, rosolsaures Kali gebildet wird, wenn man Monobromphenol (§. 202) mit alkoholischer Kalilösung längere Zeit auf  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$  erhitzt. Mit der so erzeugten Rosolsäure steht aller Wahrscheinlichkeit die rothe, jodhaltige Substanz in naher Beziehung, die Lautemann aus Trijodphenol erhielt, und deren Bildung auch Kekulé beobachtete (vergl. §. 203).

In neuester Zeit haben nun Caro und Wanklyn darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen der Rosolsäure und dem Rosanilin (§. 134) vielleicht eine nahe Beziehung stattfindende, die sie durch folgende Formeln ausdrücken:



Sie geben an, das Rosanilin erzeuge, wenn die saure Lösung eines seiner Salze mit salpetriger Säure behandelt werde, eine explosirbare Diazoverbindung, die beim Kochen mit Salzsäure unter Stickstoffentwicklung Rosolsäure erzeuge:



Die so erhaltene Rosolsäure stimmt, nach Wanklyn und Caro, mit der von Kolbe und Schmitt dargestellten Säure überein.

Caro hat dann später noch angegeben, aus reinem Phenol oder reinem Kresol könne durch einfache Oxydation keine Rosolsäure erhalten werden, ebenso wenig wie reines Anilin oder reines Toluidin Rosanilin zu erzeugen im Stande sei. Nur Gemische von Phenol und Kresol bilden bei Oxydation (nach den Methoden von Smith, Jourdin oder Fol) Rosolsäure. Die Vorschrift von Kolbe und Schmitt giebt selbst bei Anwendung von reinem Phenol viel Rosolsäure; ebenso die Vorschrift von Monnet (Erhitzen von Phenol (2 Th.) mit Schwefelsäure (1 Th.) und Amyljodid (2 Th.) auf  $115^{\circ}$ — $120^{\circ}$ ). Auch Bromessigsäure, Eisessig mit Jod, oder Ameisensäure Salze mit Jod, liefern beim Erhitzen mit reinem Phenol Rosolsäure. Jodoform wirkt sehr energisch auf reines Phenol und erzeugt augenblicklich, unter Freiwerden von Jod und Jodwasserstoff, Rosolsäure. Reines Kresol liefert mit Jodoform keine Rosolsäure.

Caro schliesst aus diesen Versuchen, dass zur Erzeugung der Rosolsäure und des Rosanilins entweder gleichzeitig ein Derivat des Benzols (Phenol oder Anilin) und ein Derivat des Methylbenzols (Kresol oder Toluidin) angewandt werden müsse; oder dass man, bei Anwendung eines reinen Benzolderivats, eine einfache Verbindung aus der Klasse der Fettkörper zusetzen müsse (Oxalsäure, Jodoform), wobei dann diese den Kohlenstoff liefere, der im anderen Fall vom Methylbenzol herrühre.

Eine richtige Würdigung dieser Ansichten, und der von Wanklyn und Caro ausgesprochenen Vermuthung die Rosolsäure und das Rosanilin seien Derivate des Aethylens, wird erst möglich werden, wenn die bis jetzt nur in vorläufigen Mittheilungen vorliegenden Versuche ausführlicher veröffentlicht sein werden.

Gelegentlich der Rosolsäure mag noch einiger anderer Umwandlungsproducte des Phenols Erwähnung gethan werden, die in neuerer Zeit als Farbstoffe vorgeschlagen worden sind; eine Erwähnung aller derartiger Vorschläge würde die Grenzen dieses Werkes überschreiten. Nach Breitenlohner erhält man beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak auf  $180^{\circ}$ — $220^{\circ}$  blaue, rothe und smaragdgrüne Farbstoffe. Roth giebt an, dass durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zu Phenol und nachheriges Eingiessen in Wasser ein brauner Farbstoff (Phénicin, Phenylbraun) erhalten werde, der Wolle und Seide in allen Nuancen ächt braun färbe. Dollfuss hat diese Angaben bestätigt; und Dullo hat, wie es scheint dasselbe Phenylbraun durch Oxydation von phenolsulfosaurem Ammoniak mit chromsaurem Kali erhalten.

### Substitutionsderivate des Phenols.

197. Wie im Benzol selbst, so können auch in seinem Hydroxylderivat, dem Phenol, die mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Chlor, Brom oder Jod, oder auch durch die Nitrogruppe:  $NO_2$  vertreten werden. Man kennt schon jetzt eine ungemein grosse Anzahl solcher Substitutionsproducte des Phenols, und diese Körper bieten sowohl in Bezug auf Isomerie als durch ihre Umwandlungen ganz besonderes Interesse.

Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Phenols.

Man kennt Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Phenols, die 1, 2, 3, 4 und selbst 5 Atome Chlor oder Brom enthalten; von Jodsub-

stitutionsproducten sind bis jetzt nur das Mono-, das Bi- und das Trijodphenol dargestellt. Einzelne dieser Phenolderivate sind schon seit verhältnissmässig langer Zeit bekannt; ihre Entdeckung war für die Begründung der Lehre von der Substitution, und somit für die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie überhaupt von hoher Wichtigkeit.

Es scheint geeignet bei dieser Gelegenheit eines Nomenclatur-princips Erwähnung zu thun, welches Laurent, der Hauptbegründer der Substitutionstheorie zur Bezeichnung von Substitutionsproducten in Vorschlag brachte, und dessen er sich beispielsweise für einige Substitutionsderivate des Phenols bediente. Das Princip ist folgendes: man setzt den Namen des substituierenden Elementes vor den Namen der normalen Substanz, und ändert diesen letzteren noch so um, dass eingeschobene Vocale die Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome ausdrücken; die Vocale: a, e, i, o, u entsprechen den Zahlen: 1, 2, 3, 4, 5. Da Laurent das Phenol selbst als Phensäure bezeichnete, so nannte er das Bichlorphenol Chlorphenessäure, das Trichlorphenol Chlorphenissäure, das Pentachlorphenol Chlorphenussäure, etc.

Schon für die einfach-substituirten Derivate des Phenols sind, wie 198. sich aus früher mitgetheilten Betrachtungen ergibt (§. 17), je drei isomere Modificationen möglich. Die Isomerie wird dadurch veranlasst, dass das substituierende Haloid in Bezug auf die Hydroxylgruppe anders gestellt ist; es ist ihr benachbart, oder von ihr durch 1 Wasserstoffatom, oder durch 2 Wasserstoffatome getrennt. Man könnte diese verschiedenen Modificationen substituirtter Phenole, wie dies früher schon beispielsweise bei ähnlichen Körpern geschah, durch Angabe der chemischen Orte unterscheiden, an welchen die den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atome oder Gruppen befindlich sind; man könnte sie also bezeichnen als 1,2; 1,3 und 1,4. Nun ist es bis jetzt unmöglich die Orte näher zu bestimmen, welche die in das Phenol eintretenden Elemente in Bezug auf die schon vorhandene Hydroxylgruppe einnehmen; aber man kann doch wenigstens nachweisen, welche der isomeren Phenolsubstitutionsproducte anderen Biderivaten des Benzols, d. h. anderen Benzolabkömmlingen, die durch Vertretung von zwei Wasserstoffatomen entstanden sind, entsprechen. Man kann also nachweisen, bei welchen Biderivaten des Benzols die Vertretung an entsprechenden Orten stattgefunden hat. Dieser Nachweis lässt sich dadurch liefern, dass man ein gegebenes Biderivat des Benzols durch einfache Metamorphose in andere Biderivate umwandelt, die dann als mit ihm in dieselbe Gruppe gehörig angesehen werden; eine Annahme die offenbar berechtigt ist, weil die sich direct vertretenden Elemente oder Gruppen jedenfalls an dieselben Orte eintreten, während die unverändert bleibenden Atome oder Gruppen an ihren Orten beharren.

Die Wichtigkeit, welche diese Frage nach der Analogie der Vertretung für das Studium der Isomerie darbietet, lässt es geeignet erscheinen, das eben mitgetheilte Princip durch ein paar Beispiele zu erläutern.

Das aus Nitroiodbenzol dargestellte Jodanilin liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Diazoidbenzol, aus welchem, wenn man die Schwefelsäureverbindung mit Wasser kocht, Jodphenol erhalten wird. Aus demselben Diazoidbenzol kann Bijodbenzol, Chloriodbenzol und Bromiodbenzol dargestellt werden (§. 164). Alle diese Derivate des Benzols gehören offenbar derselben Reihe an; bei allen findet die Vertretung an entsprechenden Orten statt. Das aus nitrirten Aniliden entstehende Nitranilin liefert ein Diazoderivat, durch dessen Zersetzung dasselbe Nitroiodbenzol erhalten wird, von dem eben die Rede war; es gehört also in dieselbe Reihe. Da das Chloranilin und Bromanilin offenbar dem Jodanilin, und da die sie erzeugenden Substanzen: Nitrochlorbenzol und Nitrobrombenzol offenbar dem Nitroiodbenzol entsprechen, so gehören auch diese Körper und folglich alle Biderivate des Benzols, die aus ihnen durch einfache Umwandlung erhalten werden können, in dieselbe Reihe; also die folgenden: Diazochlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlorbrombenzol, Diazobrombenzol und Dibrombenzol. Der experimentelle Beweis dieser Analogie ergibt sich zudem aus den Thatfachen, die §§. 164 und 165 zusammengestellt sind.

Eine zweite Reihe von Biderivaten des Benzols hat das Binitrobenzol zum Ausgangspunkt. Aus ihm wird Paranitranilin erhalten, dieses kann in Para-diazonitrobenzol übergeführt werden, aus dem dann Parachlornitrobenzol, Para-bromnitrobenzol und Para-jodnitrobenzol gebildet werden können. Durch Reduction dieser lassen sich Parachloranilin, Parabromanilin und Parajodanilin darstellen, die dann wieder in entsprechende Para-diazobenzole umgewandelt werden können. Für das so erhaltene Para-diazoidbenzol hat Körner vor Kurzem nachgewiesen, dass es bei Zersetzung seiner Schwefelsäureverbindung mit Wasser ein Parajodphenol und bei Einwirkung von Jodwasserstoff Para-bijodbenzol liefert. Auch bei all diesen Biderivaten des Benzols findet die Vertretung offenbar an entsprechenden Orten statt.

Eine dritte Reihe von Biderivaten des Benzols hat bis jetzt weit weniger Vertreter; in sie gehört ein Monojodderivat des Phenols, von dem weiter unten noch die Rede sein wird, und das als Meta-jodphenol bezeichnet werden mag.

Für die bis jetzt bekannten Modificationen des Monochlorphenols und des Monobromphenols ist noch nicht nachgewiesen, welcher Reihe von Benzolderivaten sie angehören; sie entsprechen wahrscheinlich dem gewöhnlichen Jodphenol, gehören also in die erste Reihe. Der experimentelle Beweis dieser Annahme wäre geführt, wenn die aus gewöhnlichem Chloranilin und Bromanilin, durch Zersetzung der entsprechenden Diazoderivate darstellbaren Substitutionsproducte des Phenols sich mit den aus Phenol selbst darstellbaren Substitutionsderivaten als identisch erweisen.

Man hat demnach jetzt die folgenden drei Reihen von Biderivaten

des Benzols (vgl. §. 103), in welchen, der Einfachheit wegen, die entsprechenden Diazoverbindungen nicht aufgeführt sind:

Formeln.	Ortho-reihe.	Para-reihe.	Meta-reihe.
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Bichlorbenzol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	Bibrombenzol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$	Bijodbenzol.	Para-bijodbenzol.	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$	Chlorbrombenzol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClJ}$	Chlorjodbenzol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$	Bromjodbenzol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}\Theta_2)_2$	—	Binitrobenzol.	—
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\Theta_2)\text{Cl}$	Nitrochlorbenzol.	Para-nitrochlorbenzol.	—
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\Theta_2)\text{Br}$	Nitrobrombenzol.	Para-nitrobrombenzol.	—
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\Theta_2)\text{J}$	Nitrojodbenzol.	Para-nitrojodbenzol.	—
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{Cl}$	Chloranilin.	Para-chloranilin.	—
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{Br}$	Bromanilin.	Para-bromanilin.	—
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{J}$	Jodanilin.	Para-jodanilin.	—
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{N}\Theta_2)$	Nitranilin.	Para-nitranilin.	—
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	Phenylen-diamin.	Para-phenylendiamin.	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\Theta\text{H}$	Chlorphenol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\Theta\text{H}$	Bromphenol.	—	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\cdot\Theta\text{H}$	Jodphenol.	Parajodphenol.	Meta-jodphenol.

Man unterscheidet zweckmässig diese drei Reihen von Biderivaten des Benzols als Ortho-, Para- und Meta-reihe, wie dies Körner vor Kurzem gethan hat. Den Namen aller derjenigen Benzolderivate, deren Stellung durch das Experiment mit Sicherheit ermittelt ist, setzt man, wenigstens wenn es sich darum handelt ihre Beziehung zu verwandten Körpern anzudeuten, die Charakteristik Ortho-, Para- oder Meta- voran. Für den gewöhnlichen Gebrauch bleibt, für die Substanzen der Ortho-reihe wenigstens, der Kürze wegen, das Kennzeichen weg.

Für alle Substitutionsproducte des Phenols, welche zwei, oder drei Atome Chlor, etc. enthalten, wird die Anzahl der der Theorie nach möglichen Isomerieen grösser; für das Bichlorphenol z. B. sind sechs isomere Modificationen möglich, etc. (vgl. §. 17). Derartige Phenolderivate sind indess bis jetzt wenig untersucht und die Existenz isomerer Modificationen ist bis jetzt nicht beobachtet.

**Chemischer Charakter.** Die Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Phenols zeigen im Allgemeinen ein dem Phenol sehr ähnliches Verhalten. 199.

1) Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist in ihnen, wie in dem Phenol selbst, durch Metalle, durch Alkoholradicale und auch durch

Säureradicale ersetzbar. Säureäther der substituirten Phenole kennt man bis jetzt indessen nur für einige organische Säuren aus der Klasse der aromatischen Substanzen.

Die Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle erfolgt um so leichter, je mehr Atome Chlor, Brom oder Jod das Phenolderivat enthält. Das Trichlorphenol z. B. zersetzt kohlen saure Salze, verhält sich also wie eine wahre Säure; das Bichlorphenol besitzt diese Eigenschaft noch nicht. Bei den Substitutionproducten des Phenols wiederholt sich also die schon mehrfach besprochene Erfahrung, dass der Eintritt der Haloide den sauren Charakter der Verbindung erhöht. Derselbe Einfluss muss sich natürlich auch bei den ätherartigen Verbindungen der substituirten Phenole geltend machen.

2) Bei Einwirkung der Chlor- oder Brom-verbindungen des Phosphors kann die Hydroxylgruppe eliminirt und durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Aus den Chlor- oder Brom-substitutionsproducten des Phenols lassen sich so an Chlor oder Brom reichere Substitutionsderivate des Benzols darstellen.

3) Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass in die substituirten Phenole fast stets dasselbe Element noch weiter eingeführt werden kann, welches sie schon enthalten. Die gechlorten Phenole werden sich voraussichtlich noch bromiren und jodiren lassen; für das Monobromphenol und das Bibromphenol ist von Körner nachgewiesen, dass in sie noch Jod eingeführt werden kann. Dieselben Bromphenole und ebenso die entsprechenden Jodphenole können auch nitriert werden. Bei den Jodphenolen tritt indessen bei Behandlung mit Salpetersäure meist etwas Jod aus; das Para-monojodphenol zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit, es wird leicht nitriert, ohne Jod zu eliminiren.

Das vierfach- und das fünffach-gebromte Phenol werden bei Behandlung mit Salpetersäure nicht nitriert; sie zerfallen vielmehr in Brompikrin und Bromanil.

4) Das Chlor, Brom oder Jod der substituirten Phenole kann, z. B. bei Behandlung mit Natriumamalgam, durch Wasserstoff restituiert werden; man regenerirt so normales Phenol.

5) Für einzelne Substitutionsproducte des Phenols ist schon jetzt nachgewiesen, dass sie das den Wasserstoff ersetzende Haloid auch gegen den Wasserrest  $\Theta H$  auszutauschen im Stande sind. Die Monojodderivate des Phenols namentlich zeigen diese Reaction leicht beim Schmelzen mit Kalihydrat; sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht in bemerkenswerther Weise von den Substitutionsproducten des Benzols, für welche wie früher erwähnt (§. 40), eine derartige Zersetzung nicht stattfindet. Diese Verschiedenheit des Verhaltens rührt offenbar von dem Einfluss her, welchen die (saure) Hydroxylgruppe auf die chemische Natur der ihr mehr oder weniger benachbarten Orte ausübt.

Man sieht leicht, dass die erwähnte Reaction ein Mittel an die Hand giebt, das Monohydroxylbenzol (Phenol) in Dihydroxylbenzol umzuwandeln. Da nun drei isomere Modificationen des Monojodphenols existiren, so konnten auf dem angegebenen Weg die drei Bihydroxylbenzole künstlich erhalten werden (Körner); und diese drei Modificationen des Bihydroxylbenzols schliessen sich so den drei oben zusammengestellten Reihen von Biderivaten des Benzols an.

6) Werden einfach-substituirte Phenole oder vielmehr die ihnen entsprechenden ätherartigen Verbindungen mit Alkoholradicalen (vgl. §. 235) gleichzeitig mit Kohlensäure und Natrium behandelt, so tritt der Kohlensäurerest  $\Theta\text{O}_2\text{H}$  an die Stelle des substituierenden Haloides ein und es entstehen so ätherartige Derivate aromatischer Oxysäuren (Monoxycarbonsäuren), durch deren Zersetzung die entsprechenden Säuren selbst erhalten werden können (Körner) \*).

Da nun drei isomere Modificationen des Monojodphenols, z. B. existiren, und da zudem das Jod den Platz vorher bestimmt, an welchen die Carbonylgruppe eintritt, so sind auf diesem Weg offenbar die drei isomeren Modificationen der aromatischen Monoxycarbonsäuren synthetisch darstellbar.

#### Bildungsweisen der substituirten Phenole.

1) Die Chlor- und die Brom-substitutionsproducte des Phenols werden leicht durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom auf Phenol erhalten. 200.

Sie entstehen daher auch aus Körpern, die in den Bedingungen des Versuchs Phenol zu erzeugen im Stande sind. So bildet sich z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Anilin, bei Gegenwart von Wasser, neben Trichloranilin auch Trichlorphenol, etc.

2) Die Jodsubstitutionsproducte des Phenols entstehen nicht bei directer Einwirkung von Jod auf Phenol, aber sie bilden sich, wenn man Jod und Jodsäure auf Phenol einwirken lässt, oder wenn man Jod in Phenol einträgt, dann Kalilauge zufügt und nachher mit Salzsäure ansäuert (Körner, vgl. §. 37. 2.); und ferner wenn man Chlorjod zu Phenol bringt, und dann zuerst Kalilauge und nachher Salzsäure zusetzt (Schützenberger).

3) Chlorsubstitutionsproducte des Phenols werden ferner gebildet, wie Dubois vor Kurzem gefunden hat, wenn Sulfurylchlorid auf Phenol einwirkt.

Man hätte bei dieser Einwirkung von Sulfurylchlorid die Bildung von Sulfoderivaten erwarten können; die Entstehung von Phenolsulfchlorid namentlich hatte grosse Wahrscheinlichkeit:

\*) Unveröffentl. Untersuch.



Die Reaction verläuft in völlig verschiedener Weise; es entweicht schweflige Säure und es entsteht Monochlorphenol.



Das Sulfurylchlorid zerfällt also während der Reaction in seine Generatoren, in schweflige Säure und in Chlor, von welchen letzteres substituierend einwirkt.

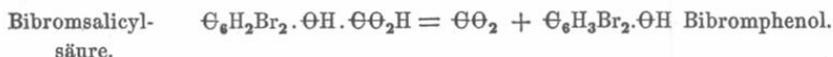
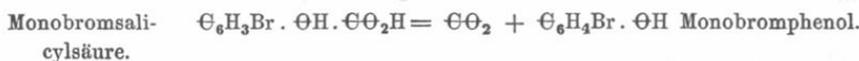
4) Aus den Chlor- Brom- und Jodsubstitutionsproducten des Anilins (Amidobenzols) können entsprechende Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Phenols erhalten werden. Man führt die substituirten Aniline zunächst in substituirte Diazoderivate über (§. 163.) und zersetzt die Schwefelsäure-verbindungen dieser letzteren durch Wasser.

Es ist einleuchtend, dass jedes substituirte Anilin ein ihm entsprechendes Substitutionsderivat des Phenols zu liefern im Stande ist, so zwar, dass die Hydroxylgruppe denselben relativen Ort einnimmt, den die Amidgruppe erfüllt hatte, und dass also beide Benzolderivate derselben Reihe angehören (§. 198). Aus Orthojodanilin (gewöhnlichem Jodanilin) entsteht Orthojodphenol, aus Parajodanilin wird Parajodphenol erhalten. (Körner).

5) Aus den Nitroderivaten des Phenols sind voraussichtlich die entsprechenden Jodsubstitutionsproducte des Phenols dadurch darstellbar, dass man die Nitroderivate zunächst in Amidoderivate umwandelt, diese in Diazoderivate überführt und dann durch Jodwasserstoff zersetzt.

6) Da das normale Phenol als Spaltungsproduct verschiedener aromatischer Säuren auftritt, so ist es einleuchtend, dass Substitutionsproducte solcher Säuren substituirte Phenole zu liefern im Stande sind.

Aus Monobromsalicylsäure erhielt Cahours Monobromphenol, aus Dibromsalicylsäure Dibromphenol, aus Tribromsalicylsäure Tribromphenol, und ebenso aus Bichloralicylsäure Bichlorphenol. Z. B.:



In entsprechender Weise entsteht Monojodphenol bei Zersetzung von Monojodsalicylsäure, und, da die Spaltung der Salicylsäure in gewissen Bedingungen sehr leicht erfolgt, so bilden sich schon bei Einwirkung von Jod und Kali auf Salicylsäure neben Jodsubstitutionsproducten der Salicylsäure selbst, auch jodirte Phenole (Lautemann, Kekulé).

Für die mit der Salicylsäure isomeren Substanzen: Oxybenzoesäure und Paraoxybenzoesäure, liegen bis jetzt keine entsprechenden Versuche vor. Man hat durch Spaltung der Substitutionsproducte dieser Säuren noch keine substituirt-

ten Phenole erhalten. Voraussichtlich werden so verschiedene isomere Modificationen substituierter Phenole darstellbar sein. Drei gleichzusammengesetzte Substitutionsproducte der drei isomeren Säuren: Salicylsäure, Oxybenzoesäure und Para-oxybenzoesäure, werden übrigens voraussichtlich nicht drei, sondern nur zwei isomere Modificationen substituierter Phenole liefern.

Die eben erwähnte Bildungsweise substituierter Phenole erklärt auch, dass einzelne Körper, die in geeigneten Bedingungen Salicylsäure zu liefern im Stande sind, bisweilen Substitutionsproducte des Phenols erzeugen. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Indigo Trichlor- und resp. Tribromphenol, etc.

7) Endlich verdient Erwähnung, dass aus Anissäure substituierte Phenole dargestellt werden können. Man bereitet aus Anissäure zunächst Substitutionsderivate, zersetzt diese zu substituierten Anisolen und gewinnt durch Zersetzung dieser Aetherarten die entsprechenden Substitutionsproducte des Phenols. Oder man zersetzt die Anissäure zu Anisol, substituiert dieses und entzieht dann das Alkoholradical.

### Chlorsubstitutionsproducte des Phenols.

Monochlorphenol\*)  $C_6H_4Cl.OH$ . Nur eine der drei der Theorie 201. nach möglichen Modificationen des Monochlorphenols ist bis jetzt dargestellt; sie bildet das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Phenol und entsteht ausserdem wenn Phenol mit Sulfurylchlorid behandelt wird. (Dubois). Das Sulfurylchlorid verhält sich bei dieser Reaction auffallender Weise nicht wie ein Chlorid  $SO_2Cl_2$ , sondern wie ein Gemenge von schwefeliger Säure und freiem Chlor. (vgl. §. 200. 3).

Um das Monochlorphenol mittelst Sulfurylchlorid darzustellen, vermischt man Phenol mit Sulfurylchlorid in den von der Theorie geforderten Mengen und unterwirft das Product, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, der Destillation. Gegen  $218^\circ$  destillirt die reine Substanz. Fast eben so leicht lässt sich das Monochlorphenol durch Behandlung von kalt gehaltenem Phenol mit Chlor und fractionirte Destillation der entstandenen Substitutionsproducte erhalten. (Dubois).

Das Monochlorphenol bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die bei  $41^\circ$  schmelzen und an der Luft sehr leicht röthliche Färbung annehmen. Es siedet gegen  $218^\circ$ , ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Es hat einen schwachen, unangenehmen und äusserst anhaftenden Geruch und verursacht auf der Haut weisse Blasen.

Durch Auflösen in Salpetersäure geht es in Binitromonochlorphenol über (§. 217.).

\*) Dubois, Zeitschr. f. Chem. 1866. 705; und unveröffentl. Unters.

Bichlorphenol\*):  $C_6H_3Cl_2 \cdot OH$ . 1836 von Laurent entdeckt. Cahours erhielt es 1845 durch Destillation eines innigen Gemenges von Bichlorsalicylsäure mit Kalk und Sand. Zur Gewinnung wird rohes Phenol 1 bis 2 Tage mit Chlor behandelt und das Product destillirt; die Parthieen, welche gegen Mitte der Destillation übergehen, bestehen aus einem Gemenge von Bichlor- mit Trichlorphenol. Eine warme Lösung von kohlensaurem Natron entzieht nur das Trichlorphenol und lässt das Bichlorphenol ungelöst zurück. Es wird zur vollständigen Reinigung nochmals destillirt. Das so erhaltene Bichlorphenol stellt ein eigenthümlich unangenehm riechendes Oel dar, welches sich nicht in Wasser, aber fast in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löst. Mit Ammoniak geht es eine schwerlösliche, krystallisirbare Verbindung ein, die an der Luft das Ammoniak wieder verliert und dann ölig wird.

Trichlorphenol\*\*).  $C_6H_2Cl_3 \cdot OH$ . Ist das am besten gekannte Glied unter den Chlorsubstitutionsproducten des Phenols. Es wurde 1836 von Laurent durch Einwirkung von Chlor auf Phenol dargestellt; später 1840, von Erdmann als Zersetzungsproduct des Indigo's durch Chlor gewonnen; dann 1844 von Hofmann bei Behandlung von Phenol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten und unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Anilin aufgefunden. Piria erhielt es um dieselbe Zeit, als er den bei Einwirkung von Chlorgas in eine wässrige Saligeninlösung entstehenden Niederschlag mit Schwefelsäure destillirte. Von anderen Bildungsweisen mag hier noch erwähnt werden, dass es bei Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von phenolsulfosau-rem Kali entsteht. (Vogel).

Am leichtesten lässt sich das Trichlorphenol durch Behandlung von Phenol mit Chlorgas darstellen; man erhält es so fast immer gleichzeitig neben Bichlorphenol, welches letztere beim Auflösen des Gemenges in einer verdünnten Soda- lösung ungelöst zurückbleibt. Aus dem so erhaltenen Natronsalz wird auf Zusatz von Salzsäure das Trichlorphenol in weissen Flocken gefällt. Zur Reinigung wird es destillirt und aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet sehr feine, lange, nadelförmige Krystalle von  $44^\circ$  Schmelz- punkt, hat einen durchdringenden, lange anhaftenden Geruch und siedet bei  $250^\circ$  ohne Zersetzung. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, aber in Aether oder Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen. Aus einer alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in Oeltropfen gefällt, die erst allmählig erstarren.

\*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XXIII. 60, 67. Cahours, Ann. Chem. Pharm. LII. 342.

\*\*\*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XXIII. 60; XLIII. 212; Erdmann, Journ. pract. Ch. XXII. 276; XXV. 472; Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LII. 60; LIII. 8. Piria, *ibid.* LVI. 47. Vogel, Zeitschr. f. Ch. 1865. 529.

Durch Salzsäure und chloresaurer Kali wird es in Chloranil (§. 266) übergeführt. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu Nadeln. Von Salpetersäure wird es in der Siedhitze gelöst; beim Erkalten krystallisiren gelbe, sublimirbare Schuppen, die wahrscheinlich Chloranil sind.

Das Trichlorphenol verbindet sich mit Basen; es zerlegt in der Siedhitze kohlen-saure Salze, wird aber andererseits aus seinen Salzen durch überschüssige Kohlensäure theilweise wieder ausgefällt. Die Salze sind z. Th. in Wasser löslich; sie geben bei trockner Destillation gegen  $\frac{2}{3}$  der Säure unverändert ab, der Rest wird unter Verkohlung und Bildung von Chlormetall zerstört.

Das Ammoniak-salz:  $C_6H_2Cl_3\Theta(NH_4)$  krystallisirt aus der Lösung des Trichlorphenols in überschüssigem heissen Ammoniak in schwerlöslichen Nadeln; das Barytsalz wird durch Fällen einer concentrirten Lösung des Ammoniak-salzes mit Chlorbarium erhalten. Aus kalter Lösung dargestellt, bildet es eine gallertartige Masse, während es unter Anwendung kochender Lösungen beim Erkalten in langen, seidglänzenden Krystallen anschießt. Das Kaliumsalz ist leicht löslich; das Silbersalz:  $C_6H_2Cl_3\Theta Ag$  bildet einen zeisiggelben Niederschlag.

Tetrachlorphenol:  $C_6HCl_4\Theta H$ , ist noch nicht rein dargestellt; Erdmann hat aber gezeigt, dass bei Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Trichlorphenol in Alkohol an Chlor reichere Producte entstehen, deren Chlorgehalt sich dem der Pentachlorphenylsäure entsprechenden nähert.

Pentachlorphenol\*).  $C_6Cl_5\Theta H$ . Wurde 1841 von Erdmann als Zersetzungsproduct der gechlorten Isatine erhalten; Laurent ermittelte seine Beziehung zum Phenol.

Zur Darstellung des Pentachlorphenols leitet man so lange Chlorgas in eine siedende alkoholische Lösung von Chlorisatin oder von Bichlorisatin, als sich der ausfallende harzartige Niederschlag noch vermehrt. Man wäscht denselben zur Entfernung des gebildeten Salmiaks mit Wasser, extrahirt mit Alkohol, der den grössten Theil des gleichzeitig entstandenen Chloranils ungelöst lässt, fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und löst den gebildeten Niederschlag in heisser Kalilauge. Diese Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von pentachlorphenyl-saurem Kali ab, das man durch Umkrystallisiren reinigt und mit Salzsäure zersetzt. Ist die niederfallende Säure noch gefärbt, so führt man sie in das schwerlösliche, leicht zu reinigende Ammoniak-salz über und zerlegt schliesslich dieses. In neuester Zeit hat Schützenberger gezeigt, dass man das Pentachlorphenol sehr leicht durch Behandlung von Phenol mit überschüssigem Chlorjod darstellen kann.

Das Pentachlorphenol krystallisirt aus Steinöl in weissen rhombi-

\*) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 342; XLVIII. 309. Hofmann, ibid. XLVII. 71. Laurent, ibid. XLVIII. 313. Schützenberger, Bull. Soc. chim. (1865) N. S. IV. 102.

sehen Säulen, es besitzt einen dem Trichlorphenol ähnlichen Geruch, ist unverändert destillirbar und sublimirt schon bei anhaltendem Sieden mit Wasser in langen Nadeln. Sein Schmelzpunkt und Siedpunkt liegen beträchtlich höher als bei dem Trichlorphenol. Von den Salzen krystallisirt das Ammoniaksalz in zusammengehäuften Blättchen, und das Kalisalz in rhombischen Nadeln, während das Silbersalz einen citrongelben Niederschlag darstellt.

Bromsubstitutionsproducte des Phenols\*).

202. Aus dem Phenol ist durch substituierende Einwirkung des Broms schon vor längerer Zeit, von Laurent, das Tribromphenol erhalten worden. Körner hat vor Kurzem alle Bromderivate des Phenols auf diesem Weg dargestellt. Das Mono- und das Dibromphenol erhielten List und Limpricht durch Spaltung der bei Einwirkung von Brom auf Benzoesäurephenol entstehenden Substitutionsproducte mit alkoholischem Kali. Durch Zersetzung der gebromten Salicylsäuren hat Cahours einzelne der hierher gehörigen Verbindungen erhalten; ob indess die so dargestellten Bromphenole mit den aus Phenol bereiteten Bromsubstitutionsproducten identisch oder vielleicht nur isomer sind, ist noch nicht nachgewiesen. Das Tribromphenol ist endlich von Erdmann unter den Zersetzungsproducten des Indigos durch Brom aufgefunden worden.

Monobromphenol\*)  $C_6H_4Br \cdot \Theta H$ . Entsteht leicht bei langsamer Einwirkung von Brom auf kalt gehaltenes Phenol. (Körner).

Darstellung. Man bringt Brom (160 Th.) mittelst eines Luftstroms zum Verdampfen, leitet die mit Bromdampf gesättigte Luft über abgekühltes Phenol (94 Th.) und löst das Product in verdünnter Natronlauge. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure das Monobromphenol als Oel aus, das mit Wasser gewaschen und im Vacuum destillirt wird. Das unter 9mm bei  $118^\circ$  Uebergehende wird gesondert aufgefangen. Man kann auch das Phenol in der 6 bis 8 fachen Menge Schwefelkohlenstoff auflösen, das Brom tropfenweise zugeben und mit dem durch Destillation im Wasserbade vom Schwefelkohlenstoff möglichst befreiten Producte wie oben verfahren.

Das Monobromphenol stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit dar, die im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung flüchtig ist. Siedpunkt:  $132^\circ$  bei 22mm, oder  $118^\circ$  bei 9mm. Druck. Es hat einen unangenehmen, penetranten Geruch, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Auf die Haut gebracht erzeugt es augenblicklich weisse Blasen.

Es geht mit Alkalien Verbindungen ein, die in Wasser sehr löslich sind. Wird Monobromphenol mit weingeistiger Kalilauge im zugeschmol-

\*) Laurent. Ann. Chem. Pharm. XLIII. 212; Körner. ibid. CXXXVII. 199; List u. Limpricht. ibid. XC. 198; Cahours. ibid. LII. 338.

zenen Rohr längere Zeit auf 160° bis 180° erhitzt, so entsteht rosolsaures Kali. Fünffach Bromphosphor erzeugt Bibrombenzol (§. 44), neben einer kleinen Menge Tetrabrombenzol. Das erstere ist identisch mit dem aus Benzol dargestellten Substitutionsproduct, während das letztere sich von dem correspondirenden aus Benzol direct erhaltenen Derivat unterscheidet (vgl. §. 45). Ein Gemisch von Kalisalpeter und Schwefelsäure führt das Monobromphenol in Binitromonobromphenol über. (§. 218).

Ueber das von Cahours durch Destillation eines innigen Gemenges von Bromsalicylsäure und Baryt mit Sand erhaltene Monobromphenol ist nur bekannt, dass es eine farblose Flüssigkeit bildet.

**Bibromphenol:**  $C_6H_3Br_2 \cdot OH$ , wird aus Phenol oder Monobromphenol in derselben Weise erhalten wie das Monobromphenol aus Phenol, selbstverständlich unter Anwendung der erforderlichen Quantität Brom. Das Product wird im leeren Raume destillirt und die unter 11<sup>mm</sup> Druck bei 154° übergehende Parthie besonders aufgefangen. Das so dargestellte Bibromphenol bildet eine blendend weisse, atlasglänzende Krystallmasse, die bei 40° schmilzt und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur umsublimirt. Sein Geruch ist schwach, aber sehr unangenehm und äusserst anhaftend. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Mit Kali erzeugt es eine krystallisirbare, sehr zerfliessliche Verbindung. Mit Salpetersäure erwärmt, entsteht Trinitrophenol. Ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure führt es in Nitrobibromphenol über (§. 218). Mit fünffach Bromphosphor erhält man Tribrombenzol, identisch mit dem direct dargestellten.

Das von Cahours durch Zersetzung der Bibromsalicylsäure erhaltene Bibromphenol ist ein in der Kälte erstarrendes Oel.

**Tribromphenol:**  $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ , erhielt Laurent durch Behandlung von Phenol mit überschüssigem Brom; Cahours durch trockne Destillation der Tribromsalicylsäure über Baryt; und Erdmann durch Einwirkung von Brom auf Indigblau bei Gegenwart von Wasser. Man erhält es, nach Körner, am leichtesten durch Eintropfen der erforderlichen Menge Brom in Phenol, indem man Anfangs abkühlt, während man gegen das Ende hin die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt; das Product wird aus wässrigem Weingeist krystallisirt und stellt dann haarfeine, lange, seideglänzende Nadeln dar, von 95° Schmelzpunkt. Das Tribromphenol ist leicht sublimirbar, besitzt sehr schwachen Geruch und löst sich leicht in Weingeist und schwer in Wasser. Es geht mit Basen Verbindungen ein, die zum Theil gut krystallisirt erhalten werden können. Nach Cahours ist das aus Tribromsalicylsäure erhaltene Substitutionsproduct mit dem direct dargestellten identisch. Mit fünffach Bromphosphor erzeugt

das Tribromphenol Tetrabrombenzol, welches von dem aus Benzol erhaltenen verschieden ist. (§. 45).

Tetrabromphenol:  $C_6HBr_4 \cdot \Theta H$ . Es entsteht aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung der erforderlichen Menge Brom bei höherer Temperatur (170° bis 180°). Das Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt. Es schmilzt bei 120° und gleicht in allen Eigenschaften dem Tribromphenol.

Pentabromphenol:  $C_6Br_5 \cdot \Theta H$ , bildet sich leicht beim längeren Erhitzen des Tribromphenols mit überschüssigem Brom auf 220° im zugeschmolzenen Rohr. Es krystallisirt gut aus siedendem Schwefelkohlenstoff, und schießt daraus in langen, diamantglänzenden Nadeln an, die bei 225° schmelzen. Es ist sublimirbar und erzeugt mit Basen schwerlösliche Salze. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert es Bromanil (§. 269), neben Brompikrin (Körner).

### Jodsubstitutionsproducte des Phenols.

203. Mono-, bi- und trijodirte Abkömmlinge des Phenols sind bis jetzt dargestellt; für das Monojodphenol ist ausserdem die Existenz von drei isomeren Modificationen nachgewiesen. Die Reactionen, welche zur Darstellung jodirter Phenole benutzt werden können, sind bereits §. 200. 3. zusammengestellt; sie werden bei der Einzelbeschreibung nochmals erwähnt.

Monojodphenole \*).  $C_6H_4J \cdot \Theta H$ . Von den theoretisch möglichen Modificationen des Monojodphenols kennt man zwei in reinem Zustande (Orthojodphenol und Parajodphenol); die dritte (Metajodphenol) wurde bis jetzt nur mit der ersten gemengt erhalten, ihre Existenz wurde durch ein Zersetzungsproduct derselben ausser Zweifel gesetzt. (Körner). Das Orthojodphenol entspricht dem gewöhnlichen Jodanilin (§. 107.), es liefert bei Zersetzung mit schmelzendem Kali Hydrochinon; das Parajodphenol hat das Binitrobenzol zum Ausgangspunkte, es entspricht dem Parajodanilin (§. 107), und giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin; das Metajodphenol entsteht, neben Orthojodphenol, bei Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Phenol in alkalischer Lösung, es erzeugt mit schmelzendem Kali Brenzcatechin. (Körner).

Orthojodphenol, wurde von Griess zuerst rein dargestellt; er erhielt es durch Zersetzung des aus gewöhnlichem Jodanilin dargestellten Schwefelsäurediazobenzols (§. 178) durch siedendes Wasser. Körner

---

\*) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. CXX. 299. Schützenberger und Sengenwald, Jahresber. 1862. 413. Griess, ibid. 1865. 524. Körner, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 211. und Comptes rend. LXIII, 564. (1866.) und unveröffentlichte Untersuchung.

zeigte, dass es neben Metajodphenol das Hauptproduct der Einwirkung von Jod und Jodsäure auf eine alkalische Phenollösung ausmacht, er entdeckte seine Umwandlung zu Hydrochinon. Auch das von Schützenberger und Sengenwald durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol, neben Bijodphenol, erhaltene Monojodphenol kann wohl als ein völlig analoges Gemenge betrachtet werden, seit Körner gefunden hat, dass das eigentliche Product nicht durch diese Reaction, sondern erst durch die spätere Behandlung mit Alkali gebildet wird.

Um das Orthojodphenol aus Phenol darzustellen, löst man Jod, Jodsäure und Phenol in den durch die Gleichung:



geforderten Mengen in überschüssiger verdünnter Kalilauge auf und säuert das Ganze unter stetigem Umrühren mit verdünnter Salzsäure an. Das Orthojodphenol fällt, gemengt mit Metajodphenol und mit etwas gleichzeitig entstandenem Trijodphenol, als braun gefärbtes Oel aus, dem durch wiederholtes Auskochen mit weingeisthaltigem Wasser das Trijodphenol entzogen wird. Zur weiteren Reinigung wird es in sehr schwacher Kalilauge gelöst und durch Salzsäure ausgefällt. Das so erhaltene fast farblose Oel (ein Gemenge von Orthojodphenol mit wenig Metajodphenol) wird durch Erstarrenlassen, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren in stark glänzenden, farblosen, flachen Nadeln erhalten und stellt nun reines Orthojodphenol dar. (Körner).

Das Orthojodphenol bildet flache, stark glänzende Nadeln, es hat nur einen sehr schwachen aber äusserst anhaftenden Geruch. Es geht mit Alkalien ölartige Verbindungen ein, die in concentrirten Lösungen der Alkalien unlöslich sind und schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Salpetersäure scheidet aus Orthojodphenol rasch Jod aus; bei Behandlung mit einem gut gekühlten Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure kann es nitriert werden, doch zersetzen sich immer beträchtliche Mengen unter Ausgabe von Jod. (Körner). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt es sich gegen  $180^\circ$  und erzeugt nur Hydrochinon; das rohe noch Metajodphenol haltende Orthojodphenol zersetzt sich schon bei  $165^\circ$  und liefert neben Hydrochinon gleichzeitig Brenzcatechin.

Parajodphenol erhielt Körner in neuester Zeit bei Zersetzung des aus salpetersaurem Parajodanilin (§. 107) mittelst salpetriger Säure und dann mit Schwefelsäure entstehenden Schwefelsäure-Paradiazojodbenzols durch siedendes Wasser. Es scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung in feinen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt werden. Es ist äusserst beständig, lässt sich mit rauchender Salpetersäure kochen, ohne Jod abzuscheiden, und erzeugt so nicht näher untersuchte Nitroproducte. Die bemerkenswerthe Umwandlung erfährt das Parajodphenol durch schmelzendes Kali; es liefert nämlich Resorein (§. 273), doch erfolgt diese Reaction erst bei Temperaturen, die über  $200^\circ$  liegen. (Körner).

Metajodphenol. Wie schon oben erwähnt, bildet sich dieses

Substitutionsproduct in untergeordneter Menge, neben Orthojodphenol, bei Behandlung von Phenol mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung; doch ist es noch nicht gelungen, es in reinem Zustande abzusecheiden. Jenes Gemenge bildet ein fast farbloses Oel, welches bei 9<sup>mm</sup> Druck grösstentheils ohne Zersetzung destillirt werden kann; den Eigenschaften und der Entstehung nach kann auch das von Schützenberger und Sengenwald aus Phenol und Chlorjod und darauf folgende Behandlung mit Alkali und Salzsäure dargestellte Monojodphenol als ein entsprechendes Gemenge betrachtet werden. Die für Metajodphenol am meisten charakteristische Eigenschaft besteht in seinem Verhalten gegen schmelzendes Kali; es liefert nämlich Brenzcatechin. Sollte sich die Angabe von Lautemann, dass das beim Erhitzen von Monojodsalicylsäure, neben Kohlen- säure und Abscheidung von viel freiem Jod, entstehende Monojodphenol mit Kalihydrat geschmolzen nur Brenzcatechin liefere, völlig bestätigen, so gäbe diese Reaction einen Weg zur Darstellung des Metajodphenols.

Bijodphenol.  $C_6H_3J_2 \cdot OH$ . Man kennt nur eine Modification des Bijodphenols und auch diese ist nur sehr unvollständig untersucht. Schützenberger und Sengenwald erhielten dieselbe indem sie Phenol (1 Mol.) nach und nach mit Einfach Chlorjod (1 Mol.) versetzten, die gebildete, viel freies Jod enthaltende, braune Masse in Natronlauge lösten, mit Salzsäure ansäuerten und das niederfallende Oel mit sehr verdünntem Alkohol auskochten, der die Verbindung beim Erkalten in farblosen, gegen 110° schmelzenden Nadeln absetzt, die in Wasser sehr wenig löslich sind und durch Hitze zersetzt werden.

Trijodphenol\*):  $C_6H_2J_3OH$ ; wurde zuerst von Lautemann und später von Kekulé als Nebenproduct bei der Darstellung der Jodsalicylsäuren erhalten; Schützenberger stellte es durch Behandlung von Phenol mit Chlorjod dar; nach Körner gewinnt man es am einfachsten durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Phenol bei Gegenwart von Alkali. Das durch verdünnte Salzsäure aus der alkalischen Lösung als grauweiss-flockige Masse abgeschiedene Product wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 60% gereinigt, und bildet dann entweder kleine, verfilzte, farblose Nadeln, oder grosse, flache, nadelförmige Krystalle, die der Benzoesäure ähnlich sehen. Es schmilzt bei 156°, lässt sich nicht sublimiren und hat einen schwachen, aber unangenehmen und sehr anhaftenden Geruch. Es löst sich leicht in Alkalien, wird aber durch Kohlensäure aus dieser Lösung grösstentheils wieder ausgefällt.

---

\*) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. CXX 307. Kekulé, ibid. CXXXI. 221. Schützenberger, Jahresber. 1865, 524; Körner l. c.

Wird Trijodphenol mit überschüssigem Chlorjod erwärmt, so entsteht, unter Freiwerden von Jod, Pentachlorphenol (§. 201.)

Das von Lautemann aus Salicylsäure erhaltene Trijodphenol geht bei längerem Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron in eine roth gefärbte Verbindung über, der Lautemann die Formel  $C_6H_2J_2O$  beilegt. Dieser Körper ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löst sich aber etwas in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll rother Farbe. Er zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, indem er bei gewöhnlicher Temperatur weder von concentrirten Säuren, noch von starken Alkalien angegriffen wird. Erst durch lange fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure zersetzt er sich unter Ausgabe von Jod und liefert Pikrinsäure.

### Nitroderivate des Phenols.

Man hat 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff des Phenols durch die 204. Nitrogruppe:  $N\Theta_2$  ersetzen können; höher nitrirte Phenolderivate konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

Für das einfach nitrirte Phenol sind, der Theorie nach, drei verschiedene Modificationen möglich. Man kennt bis jetzt nur zwei, die dermalen meist als Nitrophenol und Iso-nitrophenol bezeichnet werden.

Ein von Griess durch Zersetzung des aus Amido-nitrophenol bereiteten Diazonitrophenols gewonnenes Zersetzungsproduct könnte, den bis jetzt vorliegenden Angaben nach, als eine dritte Modification des Mononitrophenols angesehen werden. Es ist voraussichtlich identisch mit der als Nitrophenol bezeichneten Modification.

Für eine der beiden Modificationen des Mononitrophenols und zwar für die als Iso-nitrophenol bezeichnete Substanz, hat Körner vor Kurzem nachgewiesen, dass sie der Orthoreihe der §. 198 zusammengestellten Biderivate des Benzols angehört. Das aus diesem Nitrophenol dargestellte Amidophenol liefert nämlich bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon; es entspricht daher offenbar der als Hydrochinon bezeichneten Modification des Bihydroxybenzols, und somit dem Orthojodphenol, etc.

	Orthoreihe.	Parareihe.	Metareihe.
$C_6H_4.J. \Theta H$	Orthojodphenol.	Parajodphenol.	Metajodphenol
$C_6H_4.N\Theta. \Theta H$	Orthonitrophenol (Isonitrophenol.)	—	—
$C_6H_4. \Theta H_2. \Theta H$	Hydrochinon	Resorcin	Brenzcatechin.

Nach dieser Beobachtung erscheint es zweckmässig, den Namen Isonitrophenol in Orthonitrophenol umzuändern, um stets an die Beziehungen dieses Nitroderivats zu andern entsprechenden Biderivaten des Benzols zu erinnern.

Für die zweite der dermalen bekannten Modificationen des Mononitrophenols ist noch nicht experimentell nachgewiesen, welcher Reihe

der Benzolderivate sie zugehört; sie mag deshalb vorläufig kurzweg mit dem seither gebräuchlichen Namen Nitrophenol bezeichnet werden.

Für das zweifach nitrierte Phenol deutet die Theorie die Existenz von sechs isomeren Modificationen an. Ueber eine Modification liegen ausführlichere Untersuchungen vor; sie wird als Binitrophenol bezeichnet. Der von Beilstein und Hirzel in neuester Zeit, durch Einwirkung von Salpetersäure auf unreines (phenolhaltiges) Cumol dargestellte Körper (§. 210) ist, wie es scheint, eine zweite isomere Modification.

Man kennt dormalen nur eine Modification des dreifach nitrierten Phenols; es ist die als Trinitrophenol, oder als Pikrinsäure bezeichnete Substanz.

205. Chemischer Charakter und Umwandlungen. Die nitrierten Phenole zeigen in vieler Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit dem Phenol selbst, und mehr noch mit den Chlor- Brom- und Jod-substitutionsproducten des Phenols. (§. 199).

1) Der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff ist durch Metalle, durch Alkoholradicale und auch durch Säureradicale ersetzbar.

Wie bei den Haloiderivaten des Phenols, so macht sich auch hier, und zwar in weit ausgeprägterer Weise, der Einfluss der den Wasserstoff ersetzenden Nitrogruppe geltend. Alle Nitroderivate des Phenols sind entschiedene Säuren; sie zersetzen mit Leichtigkeit kohlen-saure Salze; sie sind um so stärkere Säuren, je öfter sie die Nitrogruppe enthalten.

Dieser schrittweise Einfluss der Nitrogruppe zeigt sich auch bei den ätherartigen Verbindungen der nitrierten Phenole. Der Methyl- und der Aethyläther des Binitrophenols werden wenigstens durch alkoholische Kalilösung, der Aethyläther des Trinitrophenols wird schon durch wässrige Kalilauge verseift.

Noch deutlicher tritt dieser Einfluss der Nitrogruppe bei den den Nitrophenolen entsprechenden Chloriden hervor; das dem Trinitrophenol zugehörige Chlorid (Trinitrochlorbenzol §. 64) verhält sich, wie früher schon erwähnt, wie ein wahres Säurechlorid, insofern es schon mit Wasser doppelte Zersetzung zeigt.

2) Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf nitrierte Phenole wird die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt; man hat so aus Binitrophenol das Binitrochlorbenzol (§. 64) und aus Trinitrophenol das Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) erhalten.

3) Die Nitroderivate des Phenols können den vom Benzolkern noch vorhandenen Wasserstoff noch gegen Chlor, Brom und selbst gegen Jod austauschen; eine Eigenschaft, die andern Nitroderivaten abgeht. Es entstehen so Derivate des Phenols, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten (§. 215).

4) Werden nitrierte Phenole mit reducirenden Substanzen oder reducirenden Gemischen behandelt, so wird häufig die Nitrogruppe  $NO_2$

in die Amidgruppe  $\text{NH}_2$  umgewandelt. Man kann so ein-, zwei- oder dreifach amidirte Phenole darstellen (§. 221); oder auch Phenolderivate, welche gleichzeitig die Nitro- und die Amidgruppe enthalten.

Dass aus den amidirten Abkömmlingen des Phenols durch geeignete Behandlung entsprechende Diazoderivate erhalten werden können, wird später ausführlicher besprochen (§. 229). Hier muss nur erwähnt werden, dass durch Zersetzung so dargestellter Diazoderivate, und folglich indirect aus nitrirten Phenolen entsprechende Jodphenole, und wohl auch Chlor- und Bromphenole werden erhalten werden können etc.

Bildungsweisen der nitrirten Phenole. Auch in Bezug 206. auf Bildungsweisen zeigen die nitrirten Abkömmlinge des Phenols eine grosse Analogie mit den Chlor- Brom- und Jod-substitutionsproducten (vgl. §. 200).

1) Nitrirte Phenole entstehen leicht bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol. Man hat so die beiden Modificationen des Mononitrophenols, das Binitrophenol und das Trinitrophenol darstellen können.

Auch die oben erwähnte isomere Modification des Binitrophenols entsteht, wie Beilstein und Hirzel vermuthen, aus dem im angewandten Cumol enthaltenen Phenol.

Auch das Auftreten nitrirter Phenole bei Einwirkung von Salpetersäure auf andere Substanzen der aromatischen Gruppe erklärt sich, in vielen Fällen wenigstens, durch Nitriren des vorher gebildeten Phenols. So entstehen z. B. nitrirte Phenole bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin (vgl. §. 73), bei Zersetzung von salpetersaurem Diazobenzol durch Salpetersäure, oder selbst durch Wasser (vgl. §. 162. I.), etc.

2) Aus nitrirten Anilinen sollten, durch Zersetzung der Diazoderivate, entsprechende Nitrophenole erhalten werden können; die isomeren Modificationen des Mononitro-anilins sollten so zwei isomere Mononitrophenole erzeugen und die Stellung dieser in den §. 198 zusammengestellten Reihen der Biderivate des Benzols wäre dadurch nachgewiesen (wie durch die §. 205. 4. erwähnte Reaction). Umwandlungen der Art sind bis jetzt nicht gelungen (Griess).

3) Die weniger nitrirten Derivate des Phenols können durch geeignete Reactionen aus den höher nitrirten Phenolderivaten erhalten werden.

Aus Trinitrophenol lässt sich z. B. leicht Binitrophenol erhalten, indem man zunächst zu Binitroamidophenol reducirt, dieses in Diazobinitrophenol überführt, und dann die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt (Griess). In entsprechender Weise erhielt Griess aus Binitrophenol das oben (§. 204) erwähnte Mononitrophenol.

4) Durch Zersetzung nitrirter Oxysäuren der aromatischen Gruppe ist bis jetzt nur ein Nitroderivat des Phenols dargestellt worden (vgl.

§. 200). Aus Mononitrosalicylsäure kann nämlich Mononitrophenol erhalten werden, und zwar die als Orthonitrophenol bezeichnete Modification.

Aus Nitroderivaten der mit der Salicylsäure isomeren Säuren (Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure) sind noch keine Nitrophenole erhalten worden.

5) Durch Zersetzung nitrirter Anisole (§. 236), also auch aus Nitroderivaten der Anissäure, können ebenfalls nitrirte Phenole dargestellt werden. Man hat so Binitrophenol und Trinitrophenol erhalten (Cahours).

6) Endlich verdient Erwähnung, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Substanzen von complicirterer Zusammensetzung sehr häufig Nitroderivate des Phenols gebildet werden. Aus Indigo ist z. B. Mononitrophenol und Trinitrophenol erhalten worden. Das Trinitrophenol namentlich entsteht sehr häufig, als letztes, oder wenigstens vorletztes Zersetzungsproduct, wenn Körper der aromatischen Gruppe, oder wenn Rohmaterialien, die solche Körper enthalten, mit Salpetersäure behandelt werden.

207. Mononitrophenole\*).  $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ . Man kennt mit Sicherheit bis jetzt 2 Verbindungen, welche sich von dem Phenol in der Art ableiten, dass 1 Atom Wasserstoff durch die Nitrogruppe vertreten wird\*\*). Der Theorie nach sind 3 solcher Verbindungen möglich.

Die beiden bis jetzt bekannten Substanzen dieser Art entstehen, und zwar gleichzeitig, bei gemässiger Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol. Das Orthonitrophenol bildet sich ausserdem bei trockner Destillation der Nitrosalicylsäure.

Fritzsche erhielt 1839 bei Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo eine Substanz von der Zusammensetzung des einfach nitrirten Phenols; 1850 fand Hofmann eine gleich zusammengesetzte Verbindung unter den Zersetzungsproducten des Anilins durch salpetrige Säure oder Salpetersäure. Fritzsche erkannte beide Substanzen als identisch, lehrte hierauf 1857, gleichzeitig mit Hofmann, ihre directe Darstellung aus Phenol und beobachtete, dass durch diese Reaction zwei isomere Mononitrophenole erhalten werden, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während das andere unter diesen Umständen nicht destillirt. Die von Fritzsche und von Hofmann gegebenen Vorschriften geben nur wenig Ausbeute; ergiebiger ist das in neuester Zeit von Cook u. Schmitt befolgte Verfahren, nach welchem die beiden Säuren mit Leichtigkeit in beträchtlicher Menge erhalten werden können.

Darstellung. Man trägt in ein durch Wasser abgekühltes Gemisch von 2 Th. Salpetersäure von 1,34 sp. Gew. und 4 Th. Wasser nach und nach 1 Th. krystallisirtes Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das untere,

\*) Vgl. Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CXI. 150; Hofman, ibid. LXXV. 358, CIII. 347; Schmitt u. Cook, Privatmittheilung.

\*\*) Vgl. übrigens, Griess, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 214.

schwarze Oel von der wässrigen, braunen Lösung, wäscht es mit Wasser und unterwirft es mit einer sehr grossen Menge Wasser übergossen (noch zweckmässiger in einem Dampfströme, Körner) der Destillation. Man destillirt so lange das Destillat noch gelbe Farbe zeigt und der in der Retorte bleibende Antheil noch einen Geruch wahrnehmen lässt. Das Destillat enthält die gelbe, riechende Modification des Mononitrophenols, während das Orthonitrophenol in der Retorte zurückbleibt, und aus der rückständigen harzartigen Masse durch Auskochen mit viel Wasser zu erhalten ist (Schmitt und Cook). Auf diese Weise erhält man 30% des Phenols an Nitrophenol und 32% Orthonitrophenol (Körner).

Orthonitrophenol, Isonitrophenol:  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Die Darstellung dieser Verbindung aus Phenol ist eben beschrieben; um sie aus Nitrosalicylsäure zu bereiten, destillirt man diese, mit Bimsstein gemischt, bei Rothglühhitze; man erhält so gegen 10% der angewandten Nitrosalicylsäure an rohem Orthonitrophenol (Schmitt u. Cook).

Das Orthonitrophenol scheidet sich aus der wässrigen Lösung in langen farblosen Nadeln aus, die am Lichte zum Theil rothe Farbe annehmen: aus Aether oder Weingeist wird es in dicken Krystallen von bräunlicher Farbe erhalten. Es schmilzt bei  $110^\circ$ , unter Wasser schon bei  $48^\circ$  und ist in höherer Temperatur fast ganz unzersetzt destillirbar. Das Orthonitrophenol ist eine wohlcharakterisirte Säure, die aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure austreibt.

Zinn und Salzsäure führen das Orthonitrophenol in Orthoamidophenol (§. 221) über.

Das Kalisalz:  $C_6H_4(NO_2).OK + 2H_2O$  bildet goldgelbe Krystallkrusten; die wässrige Lösung des Salzes setzt auf Zusatz von Essigsäure ein Salz  $C_6H_4(NO_2).OK.C_6H_4(NO_2).OH$  in prismatischen Krystallen ab.

Das Barytsalz:  $2[C_6H_4(NO_2).O]Ba + 8H_2O$  krystallisirt in braungelben Prismen; das neutrale Silbersalz ist ein scharlachrother Niederschlag.

Nitrophenol:  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Das Nitrophenol krystallisirt in langen durchsichtigen Prismen von der Farbe des natürlich vorkommenden Schwefels; es schmilzt bei  $45^\circ$  (Fritzsche) und siedet bei  $214^\circ$ . Es hat einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch und süssen Geschmack. In Wasser ist es nur wenig löslich, Alkohol und Aether aber lösen es leicht. Die Lösungen reagieren sauer.

Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht es leicht in Amidophenol (§. 223) über; Schwefelwasserstoff bringt in einer alkalischen Lösung dieselbe Umwandlung hervor. Natriumamalgam wandelt es in alkalischer Lösung ebenfalls in Amidophenol um (Brunck).

Die Salze des Nitrophenols sind, je nach dem Wassergehalte, scharlachroth oder orangefarben. Das Kalisalz:  $C_6H_4(NO_2).OK.1/2H_2O$  wird durch Sättigen des Nitrophenols mit kohlensaurem Kali dargestellt und krystallisirt beim Erkalten der siedenden wässrigen Lösung in orangerothern, flachen Nadeln, die bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$  das Krystallwasser verlieren und rothe Farbe annehmen (Fritzsche). Das

Natronsalz:  $C_6H_4(NO_2) \cdot ONa$  bildet scharlachrothe Krystalle; das Barytsalz:  $2[C_6H_4(NO_2)O]Ba$  wird durch Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Nitrophenol bis der Ueberschuss des letzteren verjagt ist, erhalten und scheidet sich beim Erkalten in scharlachrothen Tafeln aus. Die löslichen Salze des Nitrophenols erzeugen mit essigsäurem Bleioxyd einen orangerothen Niederschlag. Das Silbersalz fällt beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Natronsalzes mit salpetersäurem Silber als tief orangegelber, aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag.

210. Dinitrophenol \*)  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ . Wie schon oben §. 218 erwähnt, ist nur eine Modification des Dinitrophenols genauer untersucht; für eine zweite liegen nur einige wenige Angaben vor. Die erste Säure bildet sich bei gemässiger Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol (Laurent) oder Orthonitrophenol (Isonitrophenol) (Körner); Cahours erhielt sie durch Verseifen von Dinitranisol (Dinitromethoxybenzol §. 236) mit weingeistiger Kalilauge und Griess als Zersetzungsproduct des Diazodinitrophenols (§. 230) durch siedenden Weingeist. Die zweite Säure fanden Beilstein und Hirzel unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf rohes (phenolhaltiges) Cumol.

Darstellung. 1) Aus Phenol. Man fügt zu 5 Th. rohem Phenol (von  $160^\circ$  bis  $190^\circ$  Siedpunkt), das sich in einer sehr geräumigen Porzellanschale befindet, 6 Th. gewöhnliche Salpetersäure in kleinen Antheilen in der Art zu, dass man, sobald die äusserst heftige Einwirkung nachlässt, jedesmal von Neuem Säure in das Gemenge einträgt. In diesem Falle reicht die dadurch erzeugte Erhitzung gerade hin, die Zersetzung zu vollenden. Durch Auskochen der mit Wasser gewaschenen braunen Masse mit wässrigem Ammoniak bringt man die entstandene Dinitrophenylsäure als Ammoniaksalz in Lösung, während ein braunrother, harzartiger Körper ungelöst bleibt. Aus der so erhaltenen, sehr stark gefärbten Flüssigkeit setzt sich nach 24 Stunden das Ammoniaksalz als braune, kaum krystallinische Masse zu Boden. Man reinigt es durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser, zersetzt es in siedender wässriger Lösung durch Salpetersäure, filtrirt rasch von etwas ausgeschiedenem braunem Harze ab und krystallisirt die beim Erkalten anschiessende Dinitrophenylsäure zur völligen Reinigung mehrmals aus Alkohol um. — 2) aus Orthonitrophenol. Man übergiesst dasselbe mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von  $50\%$  und erwärmt das Gemisch, in Quantitäten von nicht über 100 Gramm, einige Minuten bis Reaction eintritt; die Masse verflüssigt sich unter Entwicklung rother Dämpfe und erstarrt darauf zur blassgelben Krystallmasse, die man mit kaltem Wasser auswäscht und mit einer wässrigen Lösung von kohlen-säurem Kali zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in goldgelben Nadeln ab, deren wässrige Lösung, bei Siedhitze mit Salzsäure zersetzt, die reine Säure liefert. Dieses Verfahren giebt fast quantitative Ausbeute und ein absolut reines Product. (Körner.) 3) aus Trinitrophenol. Nach Griess erhält man das Dinitrophenol am einfachsten und von grosser Rein-

\*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XLIII, 213. — Cahours, ibid. LXIX 237. — Griess, Ann. Chem. Pharm. CXIII 208. Körner, unveröffentl. Unters.

heit auf die Weise, dass man in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol, nachdem man etwas erwärmt hat, so lange Pikraminsäure (Amidodinitrophenol §. 226) einträgt, als sich noch Gasentwicklung zeigt, und den nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand mit Wasser versetzt.

**Eigenschaften.** Das Dinitrophenol krystallisirt aus Weingeist in schwach gelblichen, rechteckigen Tafeln; aus Wasser in fast weissen, farnkrautartigen Blättchen. Es schmilzt bei  $104^{\circ}$  (Laurent, bei  $114^{\circ}$  Körner) und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich und auch in siedendem Wasser löst es sich nur sehr wenig; dagegen wird es von Aether ziemlich leicht gelöst. Heisser Alkohol löst etwa  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes auf, scheidet es aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Das Dinitrophenol ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet gut krystallisirbare Salze, die den pikrinsauren sehr ähnlich sind.

**Zersetzungen.** Kochende Salpetersäure führt das Dinitrophenol rasch in Trinitrophenol über; Brom verwandelt es, nach Laurent, in Bromdinitrophenol (§. 218), dagegen soll Chlor ohne Einwirkung sein. Durch Behandlung mit Jod und Jodsäure bei Gegenwart von Alkali entsteht Jodbinitrophenol (§. 219, Körner); Schwefelammonium reducirt es zu Amidodinitrophenol (§. 224, Laurent und Gerhardt); Jodphosphor, bei Anwesenheit von Wasser, also concentrirte Jodwasserstoffsäure, und ebenso ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, erzeugen Diamidophenol (§. 225, Oppenheim und Pfandler). Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Chloranil (§. 228, Hofmann); mit Chlorphosphor behandelt, liefert es neben Phosphoroxychlorid ein in Wasser unlösliches, nach einiger Zeit erstarrendes Oel, welches wahrscheinlich Dinitrochlorbenzol ist (§. 64, Gerhardt). Rauchende Schwefelsäure löst es bei gelindem Erwärmen auf; es tritt dann eine von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein. Mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium entsteht Metapurpursäure (§. 211, Pfandler und Oppenheim).

**Salze.** Das Kalisalz krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in goldgelben sechsseitigen Nadeln; es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und ist auch in Weingeist löslich. Das Natronsalz bildet gelbe, seidenglänzende, ziemlich lösliche Nadeln. Das Ammoniaksalz ist nur wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol und schießt in goldgelben Nadeln an, die eine sehr beträchtliche Länge erreichen können. Das Barytsalz wird zuweilen in braunrothen Prismen, manchmal in langen, goldgelben Nadeln erhalten, die oft auf dem Filter in das gleichzusetzende prismatische Salz übergehen. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als rothgelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Die von Hirzel und Beilstein\*) erhaltene Modification des Binitro-

\*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 504.

phenol hatte sich aus Salpetersäure, die zur Oxydation von rohem Cumol gedient hatte, nach langem Stehen in Krystallbüscheln abgeschieden, die den Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  zeigten. Sie unterscheidet sich von dem eben beschriebenen Dinitrophenol namentlich dadurch, dass sie in Wasser sehr leicht löslich ist. Das Kalk- und Barytsalz waren wenig löslich und konnten durch Fällung bereitet werden; das letztere wurde beim Umkrystallisiren in glänzenden Nadeln erhalten.

Die Vermuthung Beilsteins, dieses Dinitrophenol entspräche dem Ortho- (Iso-) Nitrophenol hat sich nicht bestätigt; Körner hat im Gegentheil gefunden, dass aus Orthonitrophenol gewöhnliches Dinitrophenol erhalten wird. (Siehe oben.)

211. **Metapurpursäure.** Nachdem Baeyer und gleichzeitig Hlasiwetz die merkwürdige Umwandlung beobachtet hatten, welche das Trinitrophenol beim Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium erfährt, indem es dadurch in das Kalisalz einer neuen, ihrer Aehnlichkeit mit Purpursäure halber Isopurpursäure (§. 214) benannten Säure übergeht, haben Pfaundler und Oppenheim\*) gefunden, dass auch Binitrophenol bei derselben Behandlung eine völlig analoge Veränderung erfährt. Die auf diese Weise als Kalisalz entstehende Säure, die im freien Zustande nicht bekannt ist, wird als Metapurpursäure bezeichnet.

Zur Darstellung dieses Kalisalzes, dem die Formel  $C_6H_3KN_4O_4 + H_2O$  zukommt, vermischt man eine  $60^{\circ}$  warme Lösung von 2 Th. Cyankalium allmählig mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Dinitrophenol; die Flüssigkeit färbt sich braunroth, entwickelt Ammoniak und scheidet Krystallflimmer aus, die durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden. Das so erhaltene metapurpursäure Kali bildet eine dunkelrothe Masse mit grünlichem Metallglanz, die sich in Wasser und Alkohol mit tief kirschrother Farbe löst. Diese Lösungen riechen nach Cyansäure und geben mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber braune Niederschläge.

212. **Trinitrophenol\*\*), Trinitrophenylsäure, Trinitrocarbolsäure, Pikrinsäure etc.**  $C_6H_2(HO_2)_3 \cdot OH$ . Diese Säure, ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf die verschiedenartigsten organischen Stoffe, ist schon seit langer Zeit bekannt.

Woulfe hat schon 1771 die Beobachtung gemacht, dass bei Behandlung von Indigo mit Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit entsteht, die Leinwand und Seide gelb färbt; Quatremère und Disjonval bestätigten 1780 diese Angaben; Haus-

\*) Jahresber. 1865. 527.

\*\*) Vgl. besonders: Dumas, Ann. Chem. Pharm. IX. 80; XXXIX. 350; Laurent, ibid. XLIII. 219; XLVIII. 338; Delalande, ibid. XLV. 339; Hofmann, ibid. XLVII. 72; Berzelius, ibid. XLVIII. 337; Stenhouse, ibid. LVII. 87. LXVI. 243; Marchand, ibid. XLVIII. 336; LII. 345.

mann erkannte 1788 den so entstehenden Körper als eigenthümlich, bemerkte seinen bitteren Geschmack und seine saure Natur. Welter erhielt das Trinitrophenol 1799 aus Seide und Salpetersäure zuerst rein und krystallisirt, stellte das Kalisalz dar und beobachtete, dass dieses in der Hitze verpufft. Seitdem ist diese, häufig als Welter's Bitter bezeichnete Säure von verschiedenen Chemikern untersucht worden. Liebig legte ihr den Namen Kohlenstickstoffsäure (Carbazotsäure) bei; Dumas stellte zuerst ihre Zusammensetzung fest und nannte sie Pikrinsäure; Laurent erkannte 1842 ihre Beziehungen zum Phenol und zeigte, dass sie als das Trinitrosubstitutionsproduct desselben angesehen werden muss (Nitrophenissäure).

**Bildung.** Die Pikrinsäure bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate. Wie schon oben erwähnt, kann sie auch aus einer sehr beträchtlichen Anzahl anderer organischer Verbindungen erhalten werden. So entsteht sie z. B. aus Anilin, aus Salicylsäure, Salicin, Indigo und anderen Salicylverbindungen, aus Benzoe, Perubalsam und Acaroidharz (von Xanthorrhoea hastilis), aus Palmholz, Seide, Wolle etc., immer bei Behandlung mit Salpetersäure. Die von Schunk aus Aloë mit Salpetersäure dargestellte Chrysolepinsäure, sowie die von Cahours durch Verseifung des Trinitroanisols (§. 236) mit Kalilauge gewonnene Pikranissäure sind jetzt ebenfalls als identisch mit Pikrinsäure erkannt.

**Darstellung.** Zur Darstellung wird jetzt wohl nur noch Phenol verwendet. Da die Einwirkung der Salpetersäure äusserst heftig ist, so muss diese portionsweise und mit Vorsicht zugesetzt werden; erst gegen das Ende hin wird die Masse, um die Reaction zu erleichtern, erwärmt. Die mit Wasser verdünnte Lösung scheidet beim Erkalten eine gelbliche Masse aus, der durch Waschen mit Wasser die anhängende Salpetersäure entzogen wird.

**Reinigung \*).** Um die so gewonnene rohe Pikrinsäure zu reinigen, sind hauptsächlich zwei verschiedene Methoden in Anwendung. Nach der einen wird das Rohproduct mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, welche gleichzeitig entstandene harzartige Substanzen verhältnissmässig wenig löst und aus der die Pikrinsäure leichter krystallisirt als aus Wasser. Dieses Verfahren ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden und liefert die Pikrinsäure niemals vollkommen frei von Verunreinigungen. Eine bessere Methode besteht darin, die rohe Pikrinsäure in ein Salz zu verwandeln, welches leicht gereinigt werden kann, und die Säure aus dem reinen Salze wieder abzuschneiden. Für Darstellung im Kleinen ist das in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem aber leicht lösliche Kalisalz besonders geeignet; bei fabrikmässigem Betriebe wird die Säure besser an Natron gebunden, indem man die heisse wässrige Lösung mit kohlenurem Natron genau neutralisirt. Aus der heiss filtrirten Lösung des Natronsalzes scheidet sich dieses auf Zusatz von Soda krystallisirt ab und wird in heisser wässriger Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. (Lea \*\*).

---

\*) Hofmann. International exhibition, Report. 135.

\*\*) Jahresber. 1861, 635.

**Eigenschaften.** Die Pikrinsäure krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in blassgelben, stark glänzenden Blättchen, aus Aether beim freiwilligen Verdunsten in grossen, citrongelben Säulen. Sie schmilzt bei  $117^\circ$  zum braungelben Oel, lässt sich bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt verflüchtigen, verpufft aber bei zu raschem Erhitzen. Sie löst sich in 160 Th. Wasser von  $5^\circ$ , in 81 Th. von  $20^\circ$  und in 26 Th. von  $77^\circ$ . Die Lösungen reagiren sauer und sind viel tiefer gelb gefärbt, als die feste Säure. Sie färben Wolle, Seide u. s. w. echt gelb. Die Pikrinsäure geht, ausser mit Basen, auch mit einigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin etc. Verbindungen ein.

**Zersetzungen.** Chlorgas oder Bleichkalk (letzterer schon in der Kälte) zersetzen sie in Chlorpikrin und Chloranil (§. 266); Brom wirkt analog. Beim Digeriren mit einer Mischung von Eisenvitriol und überschüssigem Barytwasser erzeugt sie Pikraminsäure (Dinitroamidophenol §. 226). Schwefelammonium, sowie Kupferchlorür oder nascirender Wasserstoff, bewirken dieselbe Zersetzung. Beim Kochen mit starker Kalilauge entwickelt sie Ammoniak und erzeugt eine braune Lösung, aus der Alkohol ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz auszieht. Nach Roussin und nach Beilstein führt Zinn und Salzsäure die Pikrinsäure in Pikramin (§. 227) über. Beim Erwärmen einer concentrirten wässrigen Lösung von Pikrinsäure mit Jodphosphor entsteht, nach Lautemann, ebenfalls Pikramin. Durch Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung entsteht Isopurpursäure (§. 214). Fünffach Chlorphosphor erzeugt mit Pikrinsäure Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol §. 64).

**Salze.** Pikrinsaures Kali:  $C_6H_2(NO_2)_3OK$  stellt gelbe Nadeln dar, welche, aus verdünnter Lösung erhalten, lebhaftes Farbenspiel zeigen. Es löst sich in 260 Th. Wasser von  $15^\circ$  und 14 Th. siedendem, aber nicht in Alkohol. Es färbt sich beim Erhitzen roth und verpufft in stärkerer Hitze heftig. Pikrinsaures Natron bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, die in etwa 10 Th. Wasser von  $15^\circ$  löslich sind. Es wird aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Soda ausgefällt. Pikrinsaures Ammoniak krystallisirt in gelben glänzenden Nadeln, die sich schwer in Wasser und Alkohol lösen. Pikrinsaurer Baryt:  $2[C_6H_2(NO_2)_3O]Ba + 5H_2O$ ; tief gelbe in Wasser sehr lösliche Prismen. Das neutrale Bleisalz:  $2[C_6H_2(NO_2)_3O]Pb$  wird durch Vermischung siedender Lösungen von essigsauerm Blei und pikrinsauren Alkalien unter Zusatz von etwas Essigsäure dargestellt und schießt beim Erkalten in braunen Nadeln an. Ein basisches Bleisalz von der Formel:  $2[C_6H_2(NO_2)_3O]Pb + 4PbO$  wird durch Fällen einer verdünnten siedenden Lösung von essigsauerm Blei mit einer ammoniakischen Lösung von pikrinsaurem Ammoniak erhalten und stellt ein tief gelbes, krystallinisches Pulver dar. Das Silbersalz:  $C_6H_2(NO_2)_3OAg$  bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind. D. Müller hat in neuester Zeit eine grosse Zahl

von s. g. Doppelsalzen, welche zwei verschiedene Metalle enthalten, beschrieben \*).

Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen. Die Pikrinsäure vereinigt sich mit Benzol und einigen anderen Kohlenwasserstoffen zu krystallisirten Verbindungen. Dieses Verhalten lässt sich benutzen, um verschiedene Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen \*\*).

Die Benzolverbindung:  $C_6H_6, C_6H_2(NO_2)_3OH$ , scheidet sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol in blassgelben, durchsichtigen Krystallen aus, die in einer Atmosphäre von Benzol unverändert bleiben, aber an trockener Luft das Benzol wieder vollständig verlieren. Die Verbindung schmilzt bei  $149^{\circ}$ ; sie löst sich unzersetzt in Alkohol, Aether und Benzol, wird aber durch siedendes Wasser langsam zersetzt (Fritzsche).

Analoge Verbindungen der Pikrinsäure mit anderen Kohlenwasserstoffen, wie Naphtalin, Anthracen etc. sind gelegentlich dieser beschrieben.

Isopurpursäure \*), Pikrocyaminsäure. Schlieper hat zuerst die rothe Färbung bemerkt, welche beim Zusammenbringen von Pikrinsäure mit löslichen Cyanmetallen eintritt; Carey Lea nahm den so entstehenden rothen Körper für Pikraminsäure. Baeyer und gleichzeitig Hlasiwetz zeigten dann, dass durch diese Reaction Salze einer eigenthümlichen Säure gebildet werden, der Baeyer die Formel:  $C_8H_3N_5O_5$  und den Namen Pikrocyaminsäure beilegte, während Hlasiwetz sie als Isopurpursäure bezeichnete und ihre Zusammensetzung durch die Formel  $C_8H_5N_5O_6$  ausdrückte, welche sich von der ersteren um die Elemente des Wassers unterscheidet. Der von Baeyer gegebenen Formel nach könnte diese Säure als Pikrinsäure betrachtet werden, in der  $N\Theta_2$  durch  $N\Theta_y_2$  ersetzt wäre. Die Formel von Hlasiwetz ist zugleich die der Purpursäure, mit der die Verbindung in der That sehr viel Aehnlichkeit hat.

Die Säure selbst ist ebensowenig wie die Purpursäure im freien Zustande bekannt.

Man erhält das Kalisalz durch Eintröpfeln einer heissen Auflösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser in eine auf etwa  $60^{\circ}$  erwärmte Lösung von 2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine tief

\*) D. Müller, Zeitschr. f. Chem. 1865. 189.

\*\*) Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CIX, 247.

\*\*\*) Vgl. bes. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CX. 289. — Baeyer, Jahresber. 1859. 458.

blutrothe Farbe an, zeigt starken Geruch nach Blausäure und Ammoniak und wird beim Erkalten zum Krystallbrei, der abgepresst, mit wenig Wasser zerrieben und erhitzt, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus einer grossen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt wird. Das Salz scheidet sich so in braunrothen, schuppigen Krystallen aus, die das Licht grün reflectiren. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich und färbt schon in sehr geringer Menge grosse Quantitäten Wasser schön roth. Verdünnter Alkohol löst es gleichfalls. Die Krystalle verpuffen bei  $215^{\circ}$  mit starkem Knall, ebenso in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung des Salzes wird von Silber-, Blei-, Quecksilber- und Barytsalzen gefällt; Kalk-, Strontian-, Zink- und Kupfersalze bringen damit keine Fällung hervor. Kohlensaures Kali scheidet das Salz aus der wässrigen Lösung ab; Cyan lässt sich in der Lösung der Salze auf gewöhnlichem Wege nicht nachweisen; beim Glühen mit Natronkalk treten nur 2 Atom Stickstoff als Ammoniak auf.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes mit einer Säure, so tritt bald Zersetzung ein, die Flüssigkeit färbt sich braungelb, es entwickelt sich ein stechender Geruch und zugleich scheiden sich braune Flocken aus, wie sie bei Zersetzung von Cyanverbindungen häufig vorkommen; das Filtrat liefert beim Abdampfen eine gelbbraune, unkrystallisirbare Masse.

Das Ammoniaksalz:  $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ , wird durch Zusatz von Salmiak zur concentrirten Lösung des Kalisalzes dargestellt und bildet kleine, braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanz, die sich krystallographisch und optisch genau wie Murexid verhalten.

Barytsalz. Chlorbarium giebt mit der concentrirten Lösung des Kalisalzes einen zinnoberrothen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, von heissem aber leicht gelöst wird.

Das Kalksalz wird durch Vermischen einer heissen, gesättigten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium erhalten und stellt lange, grüne, metallglänzende Nadeln dar, die bei  $100^{\circ}$  getrocknet, die Zusammensetzung:  $2(C_8H_7N_5O_6) \cdot Ca + 3H_2O$  besitzen.

Die Lösung des Kalisalzes nimmt auf Zusatz von Aetzkalklösung eine dunkelviolette Farbe an und lässt einen ebenso gefärbten Niederschlag fallen, der indessen sehr bald missfarbig wird. Das Barytsalz zeigt gegen Barytwasser dasselbe Verhalten.

Phenolderivate, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten.

215. Für Substitutionsproducte des Phenols, in welchen gleichzeitig die Nitrogruppe  $N\Theta_2$  und Chlor, Brom, oder Jod (oder sogar mehrere dieser Haloide zusammen) enthalten sind, ist eine sehr beträchtliche Anzahl isomerer Modificationen möglich; und diese Körper bieten desshalb, in Bezug auf Isomerie, ein ganz besonderes Interesse. Eine Zusammenstellung aller, der Theorie nach möglichen Modificationen, und eine ausführliche Besprechung der Ursache dieser Isomerieen kann hier wohl umgangen werden; es ist leicht, die §. 17 angedeuteten Grundsätze auf die hier zu besprechenden Substanzen anzuwenden. Wenn man bedenkt, dass schon die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen als

Benzolderivate anzusehen sind, die an der Stelle des Wasserstoffs, drei verschiedene Elemente oder Gruppen enthalten (z. B.: Br,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$ ), so sieht man leicht, dass die früher entwickelten Principien (§. 17) weiter ausgedehnt werden müssen, um auf die hier abzuhandelnden Körper anwendbar zu werden. Man sieht ferner, dass bei den hier zu besprechenden Substanzen eine Verschiedenheit der Reihenfolge der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atome und Gruppen die Anzahl der möglichen Isomerieen besonders gross macht.

Ueber den chemischen Charakter dieser complicirteren Phenolderivate ist Nichts Besonderes zu erwähnen; sie verhalten sich einerseits den Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducten, andererseits den Nitroderivaten des Phenols sehr ähnlich; sie vereinigen, bis zu einem gewissen Grad, den chemischen Charakter beider (vgl. §§. 189, 205).

**Bildungsweisen.** Sämmtliche Bildungsweisen der complicirteren Phenolderivate sind denjenigen völlig analog, die gelegentlich der Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte, und der Nitroderivate besprochen wurden.

1) In Chlor-, Brom- und in Jod-substitutionsproducte des Phenols kann durch Behandeln mit Salpetersäure die Nitrogruppe eingeführt werden.

Auf diese Weise erhielten Laurent und Delbos das einfach-nitrierte Bichlorphenol. Griess und Dubois stellten so zweifach nitriertes Monochlorphenol dar. Körner bereitete auf demselben Weg das nitrierte Bibromphenol und das binitrierte Monobromphenol.

Auch die Jodderivate des Phenols können, wie früher schon erwähnt, nitriert werden (vgl. §. 189.). Bei Ortho-jodphenol tritt zwar ein Theil des Jod's aus, aber man erhält doch nitriertes Jodphenol; das Parajodphenol ist beständiger, es nitriert sich direct und ohne dass Jod eliminirt wird. (Körner).

2) Nitroderivate des Phenols werden bei Einwirkung von Brom direct bromirt, und man kann ebenso, durch Behandeln mit Jod und Jodsäure, Jod in sie einführen.

Schon Laurent hatte aus Binitrophenol bromirtes Binitrophenol dargestellt. In neuester Zeit haben Körner und Brunck in Orthonitrophenol und in das isomere Nitrophenol sowohl Brom als Jod eingeführt; und zwar ein oder zwei Atome dieser Haloide. Körner hat ferner Binitrophenol in jodirtes Binitrophenol umgewandelt. Er hat endlich in Nitrophenol zunächst Brom und dann Jod einzuführen vermocht, und so Jod-brom-nitrophenol dargestellt.

3) Es ist einleuchtend, dass die zwei eben erwähnten Reactionen combinirt, also nach einander in Anwendung gebracht werden können.

Das Nitrophenol kann z. B. zunächst bromirt, und das so erzeugte Bromnitrophenol dann nitriert werden. (Körner).

4) Man kann weiter zur Darstellung complicirterer Phenolderivate

die schon häufig besprochenen Zersetzungen der Diazoderivate zu Hülfe nehmen.

Man kann z. B. aus Trinitrophenol zunächst Binitro-amido-phenol (§. 226) darstellen, dieses in Diazo-binitrophenol (§. 229.) umwandeln, und dann durch Jodwasserstoff zersetzen. Es entsteht so Binitro-jodphenol (Körner).

Man könnte sich der Zersetzung der Diazoderivate vielleicht auch noch in anderer Weise bedienen. Aus einem complicirteren Substitutionsproduct des Anilins, aus Bromnitranilin, z. B. könnte vielleicht, durch Zersetzung der entsprechenden Diazoverbindung, ein Brom-nitrophenol erhalten werden.

5) Complicirtere Substitutionsderivate des Phenols können endlich aus Substitutionsproducten solcher Körper erhalten werden, die bei geeigneter Zersetzung Phenol zu erzeugen im Stande sind.

Hierher gehört, z. B. die von Piria beobachtete Bildung von Nitro-bijodphenol bei Einwirkung von Jod und Kali auf Nitrosalicylsäure.

Es bedarf kaum besonderer Erwähnung, dass ein sorgfältiges Studium derartiger Substitutionsproducte des Phenols für die allgemeine Theorie der aromatischen Verbindungen von ungemeiner Bedeutung ist, und dass es über die Ursache der Isomerieen die wichtigsten Aufschlüsse verspricht.

In der nachfolgenden Einzelbeschreibung der hierher gehörigen Benzolderivate sind die Namen so weit als thunlich so gewählt, dass sie die Art der Darstellung ausdrücken. Das durch Nitriren von Bibromphenol dargestellte Product ist z. B. als Nitro-bibromphenol bezeichnet; die gleichzusammengesetzten Körper, die durch Einführung von zwei Atomen Brom in Nitrophenol und in das isomere Orthonitrophenol entstehen, werden als Bibrom-nitrophenol und Bibromorthonitrophenol bezeichnet, etc.

216. Uebersicht. Mononitromonochlorphenol ist noch nicht dargestellt; ebensowenig ist es versucht in Orthonitrophenol oder in das isomere Nitrophenol Chlor einzuführen. Binitrochlorphenol hat Dubois durch Nitriren des, aus Phenol erhaltenen, reinen Monochlorphenols dargestellt; man kennt ausserdem seit längerer Zeit eine in verschiedenen Eigenschaften von dieser abweichende Säure von gleicher Zusammensetzung, welche von Griess in der Art erhalten wurde, dass er das Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Phenol mit Salpetersäure behandelte. Da die Säure von Griess möglicherweise aus Bichlorphenol entstanden, und aus diesem Grunde mit der aus reinem Monochlorphenol gewonnenen vielleicht nur isomer ist, so sind beide im Folgenden vorläufig getrennt abgehandelt. Neue Untersuchungen müssen zeigen, ob hier wirklich Isomerie vorliegt oder ob die Ursache der Verschiedenheit nur auf dem verschiedenen Grad der Reinheit beider Substanzen beruht. Nitrobichlorphenol ist bis jetzt nur durch Nitriren des rohen Bichlorphenols erhalten. (Laurent und Delbos).

**Nitromonobromphenol.** Eine Säure von dieser Zusammensetzung ist bis jetzt nicht durch Nitriren von Monobromphenol dargestellt; dagegen erhielt Brunck durch Bromiren von Ortho-Nitrophenol und von Nitrophenol zwei isomere Säuren, welchen jene Formel zukommt und die als Brom-orthonitrophenol und Bromnitrophenol bezeichnet sind.

**Brombinitrophenol.** Eine Säure, welche zweimal die Nitrogruppe und 1 Brom enthält, hat Laurent durch Auflösen des Binitrophenols in erwärmtem Brom dargestellt (Brombinitrophenol); eine hiervon verschiedene Säure von gleicher Zusammensetzung geht aus Monobromphenol bei Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure hervor. Mit dem so dargestellten Binitrobromphenol ist, nach Körner, das Nitrobromnitrophenol identisch, welches man erhält, wenn das gebromte Nitrophenol nitriert wird.

**Nitrobibromphenol.** Aus Bibromphenol hat Körner durch Einführung der Nitrogruppe das Nitrobibromphenol dargestellt; zwei gleich zusammengesetzte unter sich verschiedene Säuren, das Bibromnitrophenol und das Bibromorthonitrophenol hat Brunck durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol und auf Orthonitrophenol erhalten. Die Säure aus Nitrophenol ist mit jener aus Bibromphenol identisch.

**Nitrojodphenol.** Nur das früher beschriebene Parajodphenol ist bis jetzt nitriert worden; doch ist das entstehende Product noch nicht näher untersucht. Man kennt jedoch verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung des nitrierten Jodphenols: sie entstehen bei Behandlung von Nitrophenol und von Orthonitrophenol mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung; auch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazonitrophenol führt zu einer Verbindung von jener Formel. (Körner.) Alle diese Säuren sind nur noch sehr unvollständig untersucht. Jodbinitrophenol hat Körner durch Jodiren des Binitrophenols dargestellt. Eine Verbindung, der dieselbe Formel zukommt, entsteht bei Zersetzung des Diazodinitrophenols mit Jodwasserstoff. (Körner.) Ob beide Verbindungen isomer oder identisch sind, ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt. Nitrobijodphenol ist noch nicht aus Bijodphenol erhalten worden; zwei Körper von der Zusammensetzung des nitrierten Bijodphenols entstehen bei Einwirkung von Jod und Jodsäure bei Gegenwart von Alkali auf Orthonitrophenol und auf Nitrophenol (Körner); sie sind als Bijod-orthonitrophenol und Bijodnitrophenol bezeichnet. Ein gleich zusammengesetzter Körper wurde bereits von Piria 1840 durch Einwirkung von Jod auf nitrosalicylsaures Kali in siedender stark alkalischer Lösung erhalten, aber nicht weiter untersucht.

Jodbromnitrophenol entsteht bei Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Nitrobromphenol in alkalischer Lösung. (Körner).

#### Einzelbeschreibung.

**Binitrochlorphenol**  $C_6H_2Cl(NO_2)_2 \cdot OH$ . Wie schon oben erwähnt, erhielt Griess 1859 durch Nitriren des Rohproductes der ersten

Einwirkung von Chlor auf Phenol ein Substitutionsproduct, dem diese Formel zukommt; in neuester Zeit hat Dubois durch Behandlung des aus Phenol gewonnenen reinen Monochlorphenols eine gleich zusammengesetzte Verbindung dargestellt, die in einigen Eigenschaften von der ersteren abweicht und mit ihr vielleicht nur isomer ist, weshalb beide Säuren hier getrennt abgehandelt werden sollen.

I. Säure aus reinem Monochlorphenol\*). Sie entsteht leicht beim Auflösen desselben in Salpetersäure von 50 $\frac{0}{0}$ ; das Gemisch erwärmt sich sehr stark und scheidet nach einigen Stunden die Verbindung als braungelbe, krystallinische Masse aus. Durch Waschen mit Wasser, Binden an Kali und Zersetzung des durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigten Salzes mit Salzsäure erhält man sie rein. Sie bildet strohgelbe Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt bei 81 $^{\circ}$  und erstarrt wieder bei 69 $^{\circ}$ ; in kleiner Menge auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich leicht, in grössern Quantitäten explodirt sie beim Erhitzen. Die Salze dieser Säure sind sämmtlich schwer löslich in kaltem Wasser, werden aber leicht von heissem gelöst.

Das Kalisalz erscheint in rothen, haarförmigen, häufig gekrümmten Nadeln; das Natronsalz bildet verworrene Aggregate, die in ihrem Habitus an Flechtenarten erinnern. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, gelben Nadeln, während das Silbersalz in stark glänzenden, rothen Nadeln anschießt. Das in Wasser fast unlösliche Bleisalz stellt orangerothe Nadelchen dar.

II. Die gleich zusammengesetzte Säure von Griess\*\*), die möglicherweise aus Bi- oder gar Trichlorphenol entsteht und dann mit der eben abgehandelten vielleicht nur isomer ist, wird erhalten, wenn das Product 15 stündiger Einwirkung eines raschen Chlorstroms auf etwa 500 Gramm Phenol, portionsweise in gewöhnliche Salpetersäure eingetragen wird. Schon in der Kälte findet lebhafte Reaction statt, die man gegen Ende durch gelinde Wärme unterstützt. Man befreit die entstandene rothe, öltartige Masse durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure und gebildeter Oxalsäure, neutralisirt mit Ammoniak, krystallisirt das entstehende, krystallinische Magma aus siedendem Wasser um, und scheidet aus dem reinen Ammoniaksalz mit Salpetersäure die Dinitrochlorphenylsäure ab. Sie krystallisirt in wasserfreien, blassgelben Blättchen, ist wenig löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig ab; Alkohol, Aether, sowie Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie leichter. Sie schmilzt bei 103 $^{\circ}$ , erstarrt wieder bei 95 $^{\circ}$  und ist ohne Zersetzung sublimirbar. Schwefelammonium

\*) Dubois, Zeitschr. f. Chem. 1866. 706.

\*\*) Griess, Ann. Chem. Pharm. CIX. 286.

verwandelt sie in Amidonitrochlorphenylsäure (§. 224). Die Salze sind gut krystallisirbar und sämmtlich wenig löslich in Wasser.

Das Kaliumsalz krystallisirt in orangegelben, glänzenden Nadeln, das Ammoniaksalz bildet gelbe, im reflectirten Licht grüne Nadeln und beginnt schon bei 100° zu sublimiren. Das Silbersalz erscheint in karminrothen Blättchen mit grünem Farbenspiel.

Nitrodichlorphenol.  $C_6H_2Cl_2(NO_2) \cdot OH$  entsteht bei Behandlung von Dichlorphenol mit Salpetersäure. Nach Laurent und Delbos\*) kann man geradezu das durch längere Einwirkung von Chlor auf Phenol erhaltene Gemenge von Dichlorphenol mit Trichlorphenol mit Salpetersäure zum Sieden erhitzen und das Product, nach dem Waschen mit wenig Wasser, mit Ammoniak neutralisiren. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Ammoniaksalz wird die Säure mit Salpetersäure abgeschieden. Sie krystallisirt in gelben Säulen, die sich wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. Das Kalisalz:  $C_6H_2Cl_2(NO_2)OK$ , krystallisirt in gelben Blättchen, die Farbenspiel von gelb in carmoisinroth zeigen, das Ammoniaksalz in orangerothen Nadeln.

Monobrom-orthonitrophenol\*\*):  $C_6H_3Br(NO_2) \cdot OH$ . Ent- 218.  
steht leicht aus Orthonitrophenol beim Zutropfen der berechneten Menge Brom und ist nur schwer ganz rein zu erhalten. Um dies zu erreichen, erhitzt man das Rohproduct mit Wasser und kohlen-saurem Baryt zum Sieden und lässt fractionirt krystallisiren. Die Anfangs ausgeschiedenen Krystalle enthalten das Barytsalz des bigebromten Orthonitrophenols in Form goldgelber, platter Nadeln beigemengt. Aus den Mutterlaugen scheidet sich der bromorthonitrophensaure Baryt in kurzen, büschelförmig gruppirten, dunkel orangegelben Nadeln ab; aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Salze wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Das Monobromorthonitrophenol krystallisirt aus der warm gesättigten wässrigen Lösung in farblosen Nadeln, aus Aether in weissen atlasglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 102°, unter Wasser schon weit unter dem Siedpunkt desselben; es kann nicht unzersetzt verflüchtigt werden. In Wasser ist es selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich; Alkohol und Aether lösen es dagegen sehr leicht.

Das Kalisalz ist äusserst löslich in Wasser und scheidet sich beim Verdunsten in röthlich-gelben Krusten ab; das Natronsalz ist ebenfalls sehr löslich; es krystallisirt in kleinen, citrongelben Nadelchen, die über Schwefelsäure Wasser verlieren und roth werden. Das Barytsalz  $[C_6H_3Br \cdot NO_2 \cdot OH]_2Ba + 3H_2O$  krystallisirt in kurzen, orangerothen Nadeln; aus concentrirten Lösungen wird ein

\*) Journ. pract. Chem. XL. 382. Jahresber. 1847. 540.

\*\*\*) Brunck, unveröffentl. Unters.

Barytsalz mit anderem Wassergehalt in rothen Prismen erhalten, die schon unter der Flüssigkeit in das erstere Salz übergehen. Das Silbersalz bildet feine rothe Nadelchen, die sich nur wenig in Wasser lösen.

Monobromnitrophenol:  $C_6H_3(NO_2)Br \cdot OH$  \*). Entsteht leicht beim Zutropfeln der erforderlichen Menge Brom zu gepulvertem Nitrophenol und lässt sich von etwas unzersetzt gebliebenem Nitrophenol und von etwas gleichzeitig gebildetem Bibromnitrophenol in der Art trennen, dass man das mit Wasser ausgewaschene Rohproduct durch Behandlung mit kohlensaurem Kali in das Kalisalz überführt, dieses durch Umkrystallisiren reinigt und durch Salzsäure zersetzt.

Die Säure krystallisirt aus Weingeist in kleinen, tiefgelben Plättchen; aus Aether in grossen, gut ausgebildeten Prismen. Sie schmilzt bei  $88^\circ$ , sublimirt etwas und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Auch mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Sie ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist und sehr leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt, wie sich aus der Darstellung ergibt, hohlensaure Salze mit Leichtigkeit und erzeugt gut krystallisirende Salze. Brom führt sie in Bibromnitrophenol über, identisch mit dem von Körner durch Nitriren des Bibromphenols entstehenden Nitrobibromphenol (Brunck). Trägt man sie in ein Gemisch von Kalisalpeter und Schwefelsäure ein, so entsteht Nitrobromnitrophenol, welches mit dem durch Nitriren von Monobromphenol gewonnenen Binitrobromphenol identisch ist (Körner).

Das Kalisalz:  $C_6H_3Br \cdot (NO_2) \cdot OK + 2H_2O$ , krystallisirt in tief blutrothen, zugespitzten, durchsichtigen Nadeln, die luftbeständig sind und von Wasser leicht gelöst werden. Das Barytsalz fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in rothen, rhombischen Blättchen krystallisirt, die goldgelben Metallglanz zeigen. Es ist wasserfrei. Das Silbersalz fällt beim Zusammenbringen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als braunrother, flockiger Niederschlag, der bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit krystallinisch und dicht wird. Es ist so gut wie unlöslich in Wasser. Beim Eintragen des trocknen Silbersalzes in stark überschüssiges Jodmethyl entsteht der Methyläther. (§. 237; Körner).

Bibrom-orthonitrophenol  $C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot OH$  erhielt Brunck \*\*) durch Behandlung von Orthonitrophenol (139 Th.) mit Brom (320 Th.). Durch Waschen mit Wasser, Binden an Kali und Zersetzen des durch Umkrystallisiren gereinigten Kalisalzes erhält man es rein. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen, farblosen Prismen, die bei  $141^\circ$  schmelzen; es zersetzt sich wenige Grad über dem Schmelzpunkt. Von Wasser

\*) Brunck, unveröffentlichte Untersuchung.

\*\*) Unveröffentlichte Untersuchung.

wird es kaum gelöst; heisser Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen es leicht.

Das Kalisalz:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{NO}_2 \cdot \text{OK}$ , stellt lange, garbenförmig gruppirte Nadeln dar, die orangegelbe Farbe besitzen, es löst sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem. Ausserdem existirt noch ein wasserhaltiges Kalisalz in hellgelben Blättchen; es enthält 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Das Barytsalz:  $2[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{NO}_2 \cdot \text{O}]\text{Ba} + 10\text{H}_2\text{O}$  bildet gelbe, durchsichtige, flache Nadeln, die an der Luft rasch Wasser verlieren und dabei eine rothe Farbe annehmen. Das Silbersalz ist wasserfrei und bildet feine, gelbliche Nadelchen, die kaum in Wasser löslich sind.

Nitrobromphenol, Bibromnitrophenol \*). Aus dem Bibromphenol erhält man diese Säure durch Eintragen in ein kalt gehaltenes Gemisch von Kalisalpeter und Schwefelsäure als orangerothe Masse. Durch Waschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, Umwandlung in das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Kalisalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure erhält man sie rein. (Körner.) Dieselbe Säure entsteht, nach Brunck, bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Nitrophenol.

Sie krystallisirt aus Weingeist in grossen, goldgelben Prismen, die bei  $117,5^\circ$  schmelzen; sie ist leicht sublimirbar und kann bei vorsichtigem Erhitzen unverändert destillirt werden. Auch mit Wasserdampf ist sie flüchtig.

Das Kalisalz:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{NO}_2 \cdot \text{OK}$ , bildet platte, scharlachrothe Nadeln, die goldgelben Metallglanz besitzen; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich ziemlich leicht in heissem und noch leichter in Weingeist. Das Barytsalz ist ein orangerother, das Silbersalz ein tief braunrother Niederschlag.

Nitrobromnitrophenol. Binitrobromphenol \*\*):  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{Br} \cdot \text{OH}$  entsteht leicht, wenn Monobromphenol (§. 202) in ein kalt gehaltenes Gemisch von Kalisalpeter mit Schwefelsäure eingetragen wird; man lässt etwa 5 Minuten einwirken, giesst in Wasser, wäscht die ausfallende gelbe, harzartige Masse mit Wasser aus, führt sie in das Kalisalz über, das durch Umkrystallisiren gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt wird. Auch das oben beschriebene Monobromnitrophenol liefert bei gleicher Behandlung dieselbe Verbindung.

Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, wird aber von heissem etwas gelöst und schießt daraus in blassgelben Nadelchen an. Aus Aether, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in grossen, orangegelben Säulen. Sie löst sich leicht in Alkohol, schmilzt bei  $78^\circ$  und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig.

Das Kalisalz krystallisirt aus heissem Wasser in rothen Nadelchen, die

\*) Körner, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 207. Brunck, unveröffentlichte Unters.

\*\*\*) Körner, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII 205; und unveröffentlichte Unters.

grünen Metallglanz besitzen und lebhaftes Farbenspiel von goldgrün in Roth zeigen; es löst sich nur schwer in kaltem Wasser oder Weingeist, leichter in heissem Wasser.

**Brombinitrophenol** (Von Laurent als Binitrobromphenol bezeichnet).  $C_6H_2(NO_2)_2Br \cdot \Theta H$ , erhielt Laurent \*) durch Auflösen von Binitrophenol in erwärmtem Brom; die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich die Säure in grossen, schwefelgelben, monoklinischen Prismen ab; aus Wasser oder Weingeist krystallisirt sie in Nadeln. Sie schmilzt bei  $110^\circ$  und ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert flüchtig. Sie löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure.

Das Kalisalz krystallisirt in gelben, seideglänzenden, in Wasser und Alkohol wenig löslichen, flachen Nadeln; das Ammoniaksalz bildet gelbe, achtseitige Nadeln; das Barytsalz:  $2[C_6H_2Br(NO_2)_2\Theta]Ba + 4H_2\Theta$  krystallisirt in tief gelben Nadeln, das Silbersalz stellt einen gelben, durchscheinenden Niederschlag dar.

219. **Nitroiodphenole\*\*):**  $C_6H_3J(NO_2) \cdot \Theta H$ . Die Entstehung verschiedener, nach dieser Formel zusammengesetzter Verbindungen ist oben beschrieben; dieselben sind noch sehr unvollständig bekannt. Die Säure aus Nitrophenol giebt ein rothes Kalisalz; die aus Orthonitrophenol ein gelbes.

**Bijodorthonitrophenol:**  $C_6H_2J_2(NO_2) \cdot \Theta H$ , erhielt Körner durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Orthonitrophenol in alkalischer Lösung unter Anwendung der durch die Gleichung



geforderten Quantitäten. Bei Zusatz von Salzsäure fällt die Säure als weisses Pulver.

Bei dieser Darstellung fällt beim Ansäuern neben der Säure gleichzeitig noch etwas freies Jod und es bleibt folglich eine gewisse Menge unjodirte Säure beigemischt. Desshalb macht man nach dem Ansäuern wieder alkalisch, säuert dann abermals an und wiederholt dies so oft bis sich kein Jod mehr zeigt.

Die Säure ist weiss; sie krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen, die an der Luft augenblicklich blass schwefelgelbe Färbung annehmen. Die Salze sind gelb.

\*) Rev. scientif. VI. 65.

\*\*) Körner, unveröffentl. Unters.

Das Kalisalz bildet concentrisch gruppirte, goldgelbe Nadeln, die in gewisser Richtung gesehen, Farbenspiel in Violett zeigen. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als blass gelblicher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Mit dieser Säure ist wahrscheinlich die von Piria \*) durch Behandlung von Nitrosalicylsäure mit Jod und siedender Kalilauge erhaltene, nicht weiter untersuchte Bijodnitrophenylsäure identisch.

Bijodnitrophenol:  $C_6H_2J_2(N\Theta_2)\Theta H$ . Die Darstellung dieser Verbindung aus Nitrophenol ist völlig analog der des vorigen Substitutionsproductes aus Orthonitrophenol. Die Säure fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure als tief gelbes Pulver aus. Sie ist schwerlöslich in Wasser, löst sich aber gut in heissem Alkohol oder Aether.

Die Alkalisalze sind tief braun und haben lebhaften Goldglanz. Sie lösen sich in Wasser und auch in Weingeist.

Das Kalisalz stellt rothbraune, flache Nadeln dar, die sich ziemlich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser lösen; es ist wasserfrei. Das Natronsalz krystallisirt mit 1 Mol  $H_2O$  aus Weingeist in tief braunen, lebhaft goldglänzenden Prismen: sein Pulver ist blutroth.

Jodbinitrophenol:  $C_6H_2(N\Theta_2)_2J \cdot \Theta H$ . Binitrophenol liefert bei Behandlung mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung diese Säure. Sie schmilzt bei  $114^\circ$ , ist blassgelb, löst sich kaum in Wasser, leichter in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich ziemlich stark mit den Wasserdämpfen. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in fast farblosen, farnkrautartigen Blättchen, aus Weingeist in glasglänzenden Prismen.

Das Kalisalz krystallisirt aus Wasser in goldgelben Blättchen, aus Weingeist in durchsichtigen, goldgelben Nadeln von hohem Glanz. Das Barytsalz bildet gelbe Plättchen. (Körner).

Eine gleichzusammengesetzte, vielleicht mit der vorigen identische Säure entsteht, nach Körner, bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazodinitrophenol (§. 229). Sie krystallisirt aus Weingeist in feinen, blassgelben Nadelchen und giebt Salze, die mit denen der vorigen fast übereinstimmen.

Jodbromnitrophenol:  $C_6H_2(N\Theta_2)JBr \cdot \Theta H$  entsteht bei Behandlung von Mononitromonobromphenol mit Jod und Jodsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. (Körner). Es ist kaum löslich in Wasser, krystallisirt aus Aether in grossen, goldgelben Prismen und verflüchtigt sich in erheblicher Menge mit den Wasserdämpfen. Die Salze sind schwer löslich in kaltem Wasser, die der Al-

\*) Comptes rend. XVI. 187.

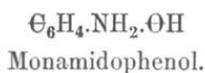
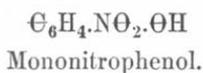
kalien sind gut kristallisierbar und stehen in allen ihren Eigenschaften genau in der Mitte zwischen jenen des Dibromnitrophenols und denen des Bijodnitrophenols.

Das Kalisalz bildet braunrothe, flache Nadeln mit lebhaftem Goldglanz; es ist wasserfrei, während das Natronsalz mit 1 Mol. Krystallwasser in noch dunkler braunen Prismen erhalten wird. Baryt-, Blei- und Silbersalz stellen unlösliche Niederschläge dar.

### Amidoderivate des Phenols.

220. Die Nitroderivate des Phenols (§. 204) erzeugen bei geeigneter Reduction Amidoderivate; die Nitrogruppe  $NO_2$  wird also in die Amidogruppe  $NH_2$  umgewandelt.

Dem einfach nitrirten Phenol entspricht das einfach amidirte Phenol:

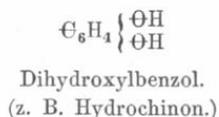
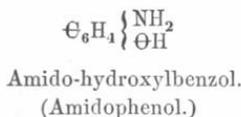
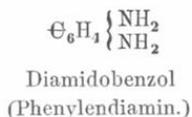


Da aber zwei isomere Modificationen des Mononitrophenols bekannt sind (§. 204), so konnten auch zwei isomere Monamidphenole dargestellt werden. Man erhält,

aus Orthonitrophenol das Orthoamidophenol.

„ Nitrophenol „ Amidophenol.

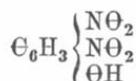
Man sieht leicht, dass diese amidirten Phenole in der Mitte stehen zwischen den früher beschriebenen Diamidobenzolen (Phenylendiamin §. 116) und den später abzuhandelnden Bihydroxyderivaten des Benzols (§. 250):



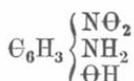
Es wurde oben bereits erwähnt, dass das aus Orthonitrophenol entstehende Amidophenol, wie Körner in neuester Zeit beobachtet hat, bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon erzeugt. Es verhält sich in dieser Beziehung genau wie die §. 117 als Phenylendiamin (Orthophenylendiamin) beschriebene Modification des Diamidobenzols. Es zeigt dies deutlich, dass in beiden Körpern die den Wasserstoff des Benzols vertretenden Gruppen entsprechende Orte einnehmen, und zwar dieselben, an welchen im Hydrochinon die beiden Wasserreste  $OH$  befindlich sind. Das Ortho-amidophenol und das Orthonitro-

phenol, aus welchem es entsteht, reihen sich so der §. 198. zusammengestellten Orthoreihe der Biderivate des Benzols ein.

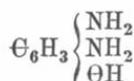
Das zweifach nitrirte Phenol kann zur Bildung zweier Amidoderivate Veranlassung geben. Man kann entweder nur eine der beiden Nitrogruppen, oder man kann beide in die Amidogruppe umwandeln :



Binitrophenol.

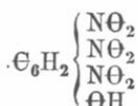
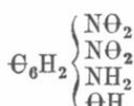
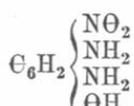
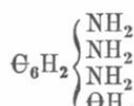


Amido-nitrophenol.



Biamidophenol.

Dem dreifach nitrirten Phenol entsprechen offenbar drei Amidoderivate; insofern die drei Nitrogruppen nach einander in die Amidogruppe übergeführt werden können.

Trinitrophenol.  
(Pikrinsäure.)Amido-binitrophenol.  
(Pikraminsäure.)Biamidonitro-  
phenol.  
(unbekannt.)Triamidophenol.  
(Pikramin.)

Von diesen drei Substitutionsproducten des Trinitrophenols sind bis jetzt nur zwei bekannt; das Biamidonitrophenol ist noch nicht dargestellt; das Triamidophenol ist das früher schon besprochene Pikramin (§. 121 und §. 226).

Substitutionsproducte dieser Amidoderivate des Phenols sind noch nicht aus vorher gebildeten Amidoderivaten erhalten worden. Zu ihrer Darstellung bietet sich noch ein zweiter Weg; nämlich Reduction solcher Phenolderivate, die neben der Nitrogruppe noch Haloide enthalten. Auf diesem Weg ist von Griess ein Körper bereitet worden, der als Chlorsubstitutionsproduct des Amidonitrophenols angesehen werden kann. Es ist das durch Reduction des Binitrochlorphenols entstehende Amido-nitrochlorphenol.

Es ist einleuchtend, dass auch die durch unvollständige Reduction des Binitrophenols und des Trinitrophenols entstehenden Körper als derartige Substitutionsproducte amidirter Phenole angesehen werden können; das Amido-nitrophenol kann als einfach nitrirtes, das Amidobinitrophenol als zweifach nitrirtes Amidophenol betrachtet werden.

Chemischer Charakter. Das Verhalten der hier abzuhandelnden Substanzen ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass ein Theil dieser Körper neben der Hydroxylgruppe noch die Amidogruppe, aber auch nur die Amidogruppe enthalten, während in anderen ausserdem noch die Nitrogruppe enthalten ist. Die hier zu besprechenden Verbin-

dungen zerfallen in zwei Reihen; in nur amidirte Phenole und in Nitro-derivate amidirter Phenole.

## Amidophenole.

Monamido-phenol:  $C_6H_4(NH_2) \cdot OH$

Diamidophenol:  $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot OH$

Triamidophenol:  $C_6H_2(NH_2)_3 \cdot OH$

## Nitro-amidophenole.

Nitro-amidophenol:  $C_6H_3(NO_2)(NH_2) \cdot OH$

Binitro-amidophenol:  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) \cdot OH$ .

Für die Amidophenole könnte noch, bis zu einem gewissen Grade, der Charakter des Phenols selbst erwartet werden. Man kann sich indessen nicht darüber wundern, dass dieser Charakter durch Eintritt der basischen Amidgruppe wesentlich modificirt worden ist. In der That konnte in keinem der drei Amidophenole der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff durch Metalle ersetzt, oder es konnten wenigstens keine wohlcharakterisirten salzartigen Verbindungen erhalten werden. Die Amidophenole verbinden sich dagegen direct, durch Addition mit Säuren und liefern so den Ammoniaksalzen vergleichbare Verbindungen, der vom Ammoniak herrührende Rest  $NH_2$  hat also die ihn im Allgemeinen charakterisirende Eigenschaft beibehalten. Das Monamido-phenol, und zwar die beiden Modificationen dieses Körpers, das Amidophenol und das Ortho-amidophenol, verbinden sich mit einem Molecul Salzsäure; das Triamidophenol tritt mit drei Moleculen Jodwasserstoffsäure, etc. in Verbindung. Wie in zahlreichen analogen Fällen, so wird auch hier die Basicität der Amidoderivate zunächst durch die Anwesenheit des Ammoniakrestes veranlasst, und dann durch die Anzahl der vorhandenen Ammoniakreste gemessen.

In den Nitro-amidophenolen wirkt die saure Natur der Nitrogruppe der basischen Natur des Ammoniakrestes entgegen. Daher kommt es, dass einerseits der Wasserstoff der Hydroxylgruppe noch durch Metalle vertreten werden kann, während andererseits keine additionellen Verbindungen mit Säuren beobachtet wurden.

Das Binitro-amidophenol, in welchem der Einfluss der sauren Nitrogruppe vorwiegt, zeigt das Verhalten einer wahren Säure; es bildet leicht wohlcharakterisirte Salze. Dasselbe gilt von dem ihm analogen Nitro-amidochlorphenol. Im Nitro-amidophenol ist der Einfluss der Nitrogruppe weniger fühlbar; die Substanz erzeugt zwar salzartige Verbindungen, diese enthalten aber auf 1 Aeq. Metall zwei Molecüle des Phenolderivats; die Ammoniakverbindung verliert zudem beim Eindampfen die Base und hinterlässt Nitro-amidophenol.

Den Amidophenolen und den Nitro-amidophenolen entsprechen ätherartige Verbindungen, also Körper, die auch als Amidoderivate oder als nitrirte Amidoderivate der früher erwähnten Phenoläther angesehen werden können. Substanzen der Art sind bis jetzt nicht durch Einführung von Alkoholradicalen in die hier abzuhandelnden Phenolderivate erhalten worden; sie sind §§. 238 ff. beschrieben.

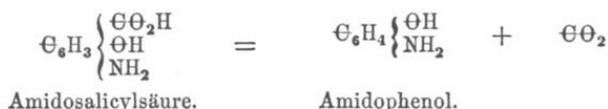
Dass die Nitrogruppe der nitrirten Amidophenole durch weitere Reduction ebenfalls in die Amidogruppe umgewandelt werden kann, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Ebenso genügt es, hier darauf aufmerksam zu machen, dass die Amidgruppe aller, auch der nitrirten Amidophenole, wie bei anderen Amidoderivaten, in verschiedener Weise modificirt werden kann. Durch oxydirende Einflüsse kann z. B. aus Triamidophenol ein Körper erhalten werden, der mit den Azoderivaten (§§. 143 ff.) eine gewisse Aehnlichkeit zeigt (vgl. §. 228). Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden aus Amido-binitrophenol, aus Amido-nitrophenol und aus Amidonitro-chlorphenol Diazoderivate erhalten (vgl. §. 229).

Der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff ist in den amidirten Phenolen offenbar, in geeigneten Bedingungen wenigstens, noch der Substitution fähig. Es wurde oben bereits erwähnt, dass durch Substitution fertig gebildeter Amidophenole bis jetzt keine Substitutionsderivate der Art erhalten worden sind.

Bildung der amidirten Phenole. Die wichtigste Bildungsweise der Amidophenole wurde oben bereits besprochen; sie beruht auf Reduction der nitrirten Phenole. Diese Reduction kann im Allgemeinen durch alle die Reductionsmittel hervorgebracht werden, die §. 68 zusammengestellt sind; die leichte Zersetzbarkeit der Producte schliesst indessen einige der dort erwähnten Reductionsmittel aus. Die Angabe der für die einzelnen Substanzen geeignetsten Reductionsmethoden bleibt der Specialbeschreibung vorbehalten.

Aus amidirten Anisolen (Phenyläthern §. 238) sind bis jetzt, durch Spaltung, keine amidirten Phenole erhalten worden.

Dass Amidoderivate der drei isomeren Oxybenzoësäuren amidirte Phenole müssen erzeugen können, ist nach dem, was gelegentlich der Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-substitutionsproducte des Phenols erwähnt wurde (vgl. §§. 200, 206.) leicht verständlich. In der That entsteht aus Amidosalicylsäure, wie Schmitt fand, ein Monamidophenol, und zwar Ortho-amidophenol (Oxyanilin):



Ortho-amidophenol und Amidophenol:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2).\text{OH}^*$ . 223.  
Die beiden §§. 208. 209 beschriebenen Nitrophenole gehen bei Ein-

\*) Schmitt und Cook, Privatmittheilung.

wirkung geeigneter Reduktionsmittel in Amidoderivate über. Hofmann\*) beobachtete diese Umwandlung für das Nitrophenol und bewirkte die Reduction durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung; Fritzsche\*\*) stellte zuerst das Ortho-amidophenol dar und verwandte Eisen und Essigsäure als Reduktionsmittel. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Schmitt\*\*\*) durch Destillation von Amidosalicylsäure gewonnenen Oxyanilin.

Zur Darstellung dieser Verbindungen reducirt man die entsprechenden Nitrophenole am besten mit Zinn und Salzsäure, entfernt die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen und das Zinn, nach Zusatz von viel Wasser, durch Schwefelwasserstoff. Die erhaltenen Lösungen müssen im Schwefelwasserstoffstrome eingedampft werden, da sie sich sonst rasch dunkel färben und zersetzen. Aus Nitrophenol bekommt man so farblose nadelförmige Krystalle von salzsaurem Amidophenol; aus dem Ortho-nitrophenol werden farblose Tafeln von salzsaurem Ortho-amidophenol erhalten.

**Orthoamidophenol.** Es wird aus der Salzsäureverbindung durch kohlen saure Alkalien als bräunlich rothes, krystallinisches Pulver abgetrennt. Es löst sich bei  $0^\circ$  in 90 Th. Wasser und 22 Th. abs. Alkohol und setzt sich aus beiden Lösungen nur theilweise krystallinisch ab. Das Orthoamidophenol reagirt nur schwach sauer und ist in reinem Zustande geruch- und geschmacklos. Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung und schmilzt bei  $170^\circ$ . Die sublimirte Verbindung ist farblos. Mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Schwefelsäure, etc. färbt sie sich roth.

Die in Tafeln krystallisirende Salzsäureverbindung löst sich bei  $0^\circ$  in 1,4 Th. Wasser und 10 Th. abs. Alkohol. Schwefelsaures Orthoamidophenol krystallisirt in dünnen Nadeln. Das Essigsäuresalz schmilzt bei  $183^\circ$  und löst sich bei  $0^\circ$  in 9 Th. Wasser und 12 Th. Alkohol.

**Amidophenol.** Das Amidophenol fällt auf Zusatz von kohlen saurem Kali zur wässrigen Lösung der Salzsäureverbindung krystallinisch. Schmitt und Cook erhielten so lichtbraune, rhombische Täfelchen, die sich selbst unter der Flüssigkeit rasch zersetzten. Wenn die Salzsäureverbindung rein ist, bekommt man das Amidophenol in völlig weissen, perlgänzenden, rhombischen Schuppen (Körner). Es löst sich in 59 Th. Wasser von  $0^\circ$ , in 23 Th. Alkohol, viel leichter in Aether. Es schmilzt bei  $170^\circ$ , und sublimirt schon in niederer Temperatur in farblosen, rhombischen Tafeln.

Salzsaures Amidophenol bildet lange Nadeln, löst sich bei  $0^\circ$  in 1,25 Th. Wasser und 2,36 Th. Alkohol. Die Schwefelsäureverbindung:  $2(C_6H_4.NH_2.OH).H_2SO_4$  krystallisirt in rhombischen Prismen. Die Essigsäureverbindung  $C_6H_4.NH_2.OH.C_2H_3O_2$  schmilzt bei  $150^\circ$  und löst sich bei  $0^\circ$  in 65 Th. Wasser und 40 Th. Alkohol.

\*) Ann. Chem. Pharm. CIII. 351.

\*\*) ibid. CX. 166.

\*\*\*) Zeitschr. f. Chem. 1864. 280.

Amidonitrophenol:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\cdot\text{OH}$ ; 1849 von Laurent <sup>224</sup>. und Gerhardt \*) entdeckt. Wenn dinitrophenylsaurer Ammoniak (§. 210) mit Schwefelammonium erwärmt wird, tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und es entsteht eine fast schwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grosse, schwarzbraune Nadeln absetzen, die durch Kochen mit Essigsäure von dem überschüssigen Schwefelammonium befreit und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden können. Diese Krystalle sind die Amidonitrophenylsäure; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sie sind schwarzbraun, lösen sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird die alkoholische oder ätherische Lösung derselben mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht Diazonitrophenol (§. 229).

Von den Salzen ist nur ein Kalisalz:  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OK}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$  und ein Silbersalz:  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OAg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{OH}$  analysirt. Das Kalisalz stellt dunkelrothe Warzen dar; das Silbersalz bildet einen dunkelbraungelben Niederschlag. Beide Salze sind s. g. saure Salze; sie enthalten auf 2 Molec. Säure nur ein At. Metall und zeigen deutlich, wie die entschieden sauren Eigenschaften des Binitrophenols durch Umwandlung einer Nitrogruppe in die Amidogruppe abnehmen.

Als ein Chlorsubstitutionsproduct des Amidonitrophenols kann das von Griess \*\*) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitrochlorphenol (§. 217) erhaltene Amidonitrochlorphenol aufgefasst werden; die Reduction geht in gelinder Wärme sehr leicht vor sich; man filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, engt das Filtrat stark ein, zersetzt mit Essigsäure und reinigt die niederfallende rohe Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Sie enthält im lufttrocknen Zustande noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, das sie bei  $100^\circ$  verliert. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen  $160^\circ$ ; stärker erhitzt sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser; die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Haufwerk von sehr dünnen, messinggelben Nadeln. Alkohol und Aether lösen sie leicht. Beim Kochen mit Salpetersäure wird sie leicht zerstört; salpetrige Säure führt sie in Diazonitrochlorphenol (§. 229) über.

Salze. Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelbrothen Nadeln; das Barytsalz bildet braunrothe, leicht lösliche Krystalle; das Bleisalz:  $2(\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{O})\text{Pb}$  ist ein rothbrauner Niederschlag.

Diamidophenol:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{NH}_2)\cdot\text{OH}$ . Diese Verbindung ist <sup>225</sup>. noch nicht im reinen Zustande erhalten worden. Das von Oppenheim

\*) Ann. Chem. Pharm. LXXV. 68.

\*\*) ibid. CIX. 286.

und Pfaundler \*) durch die Einwirkung von Jodphosphor auf eine concentrirte wässrige Lösung von Dinitrophenol (§. 210) erhaltene krystallinische Jodür scheint die Jodwasserstoffverbindung des Diamidophenols zu sein.

226. Amidodinitrophenol, Pikraminsäure \*\*):  $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2.OH$ . Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine kalt gesättigte Auflösung von Pikrinsäure mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Nach dem Abdestilliren des Weingeists bleibt pikraminsaures Ammoniak in rothen Krystallen zurück; auf Zusatz von Essigsäure zur filtrirten wässrigen Lösung dieses Salzes fällt die Pikraminsäure in rothen, glänzenden Nadeln nieder (Girard). Durch abermaliges Auflösen in Ammoniak und Abscheiden durch Essigsäure gewinnt man sie rein. Die von Wöhler durch Einwirkung von Eisenvitriol auf Pikrinsäure gewonnene Nitrohämaminsäure wurde von Pugh als identisch mit Pikraminsäure erkannt.

Die Pikraminsäure schmilzt bei  $165^{\circ}$ ; sie zersetzt sich bei trockner Destillation. Starke Salpetersäure führt sie nach Girard und nach Pugh in Pikrinsäure über; nach Wöhler und nach C. Lea findet diese Umwandlung nicht statt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure entsteht Diazodinitrophenol (§. 229); trägt man aber Pikraminsäure in warmen, mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol ein, so lange noch Stickgas entwickelt wird, so erhält man Dinitrophenol (Griess, §. 210).

Von den Salzen der Pikraminsäure wird das Kalisalz durch Zersetzung der heissen Lösung des Ammoniakalsalzes mit Kalilauge erhalten und scheidet sich beim Erkalten in rothen, durchsichtigen Tafeln aus, die  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OK$  sind.

Das Ammoniaksalz, dessen Darstellung oben gegeben wurde, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in tief orangerothern Tafeln. Es schmilzt bei  $165^{\circ}$ . Das Silbersalz:  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2).OAg$  ist ein ziegelrother Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

227. Triamidophenol:  $C_6H_3(NH_2)_3O = C_6H_2(NH_2)_3.OH$ . Es ist dies die §. 121, auf die Analysen von Lautemann hin, als Triamidobenzol beschriebene und häufig als Pikramin bezeichnete Verbindung. Seitdem hat Heintzel \*\*\*) die dort ausgesprochene Vermuthung bestätigt und das s. g. Pikramin als Triamidophenol erkannt.

Heintzel bereitete das Triamidophenol sowohl durch Reduction von Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit Zinn und Salzsäure, als durch Einwirkung von

\*) Bullet. soc. chim. IV. 102. (1865).

\*\*) Vgl. bes. Girard, Journ. pract. Chem. LIX. 142. Wöhler, Pogg. Ann. XIII. 488. Pugh. Ann. Chem. Pharm. XCVI. 83. C. Lea, Jahresber. 1861. 637.

\*\*\*) Privatmittheilung.

Phosphorjodür auf Pikrinsäure. 1). Pikrinsäure (1 Th.), Zinn (4 Th.) und gewöhnliche Salzsäure (15 Th.) werden gemischt und gelinde erwärmt; es tritt bald eine heftige Reaction ein und die klare Flüssigkeit setzt beim Erkalten kleine silberglänzende Blättchen ab, die aus einer Verbindung von salzsaurem Triamidophenol mit Zinnchlorür bestehen. 2). Der aus 50 Th. Jod und 10 Th. Phosphor dargestellte Jodphosphor wird mit einer heissen concentrirten Lösung von 4 Th. Pikrinsäure übergossen; es tritt eine heftige Reaction ein und beim Erkalten scheiden sich lange, seideglänzende Nadeln von jodwasserstoffsäurem Triamidophenol aus.

Das Triamidophenol selbst konnte aus keiner seiner Verbindungen isolirt werden.

Die Zinnchlorürverbindung des salzsauren Triamidophenols, deren Darstellung eben angegeben wurde, ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol; sie wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Sie bildet kleine, silberglänzende Blättchen, von der Formel:  $C_6H_2(OH)(NH_2)_3 \cdot 3HCl + SnCl_2$ . Wird aus der wässrigen Lösung dieser Verbindung das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das wasserhelle Filtrat mit viel Salzsäure versetzt, so scheiden sich lange, weisse Nadeln von salzsaurem Triamidophenol aus:  $C_6H_2(OH)(NH_2)_3 \cdot 3HCl$ , die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das jodwasserstoffsäure Triamidophenol bildet weisse, seideglänzende, in Wasser sehr lösliche Nadeln:  $C_6H_2(OH)(NH_2)_3 \cdot 3HJ$ . Aus der wässrigen Lösung des jodwasserstoffsäuren Triamidophenols wird, gerade so wie aus der Lösung des salzsauren, durch überschüssige Salzsäure salzsaures Triamidophenol gefällt. Fügt man zur alkoholischen Lösung des salzsauren Triamidophenols verdünnte Schwefelsäure, so entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag von neutralem schwefelsäurem Triamidophenol:  $[C_6H_2(OH)(NH_2)_3]_2 \cdot 3H_2SO_4$ , welches in Wasser sehr löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fallen Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure die entsprechenden Verbindungen. Ferrocyankalium erzeugt einen weissen krystallinischen Niederschlag von ferrocyanwasserstoffsäurem Triamidophenol.

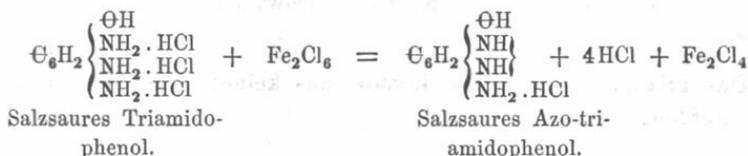
Alle Triamidophenolverbindungen färben schwach alkalische Flüssigkeiten, schon gewöhnliches, schwach alkalisch reagirendes Brunnenwasser, intensiv blau. Das salzsaure Triamidophenol erzeugt mit Eisenchlorid blaue Krystalle von salzsaurem Azotriamidophenol (§. 228). Das jodwasserstoffsäure Triamidophenol verhält sich ebenso.

### Azoderivate des Phenols.

Man hat bis jetzt aus den Nitroderivaten des Phenols durch Reduction keine Substanzen dargestellt, welche dem Azobenzol (§. 143) und verwandten Körpern analog wären. Durch Oxydation ist aus Triamidophenol schon von Lautemann ein Körper erhalten worden, der mit dem Azobenzol eine gewisse Aehnlichkeit zeigt. Diese Substanz, die sich in Form schön stahlblau glänzender Nadeln abscheidet, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von salpetersäurem oder jodwasserstoffsäurem Triamidophenol mit Eisenchlorid versetzt wird, wurde von Hein-

tzal\*) in neuester Zeit ausführlicher untersucht. Sie hat die empirische Formel:  $C_6H_8N_3OCl$  und sie kann wie §. 121 schon erwähnt, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch die rationelle Formel  $C_6H_3O(NH_2)(N_2H_2).HCl$  ausgedrückt werden\*\*).

Die Bildung und die Constitution dieser Verbindung erklären sich leicht aus folgenden Formeln:



Das einwirkende Oxydationsmittel entzieht also zwei Amidogruppen je ein Atom Wasserstoff; und zwar so, dass die beiden Stickstoffatome dieser Amidogruppen, genau wie in den Azoverbindungen, durch je eine Verwandtschaftseinheit in Bindung treten. Die Substanz kann demnach als eine in sich selbst geschlossene Azoverbindung angesehen werden; und aus ihrer Bildung lässt sich vielleicht der Schluss ziehen, dass im Triamidophenol zwei Amidogruppen benachbarte Orte erfüllen.

#### Diazoderivate des Phenols.

229. Die Amidoderivate des Phenols erzeugen bei Einwirkung von salpetriger Säure Abkömmlinge, welche den früher beschriebenen Diazoderivaten des Amidobenzols (Anilin's) und verwandter Körper in mancher Hinsicht sehr ähnlich sind, während sie in anderen Beziehungen bemerkenswerthe Verschiedenheiten zeigen. (vgl. §§. 157. ff.).

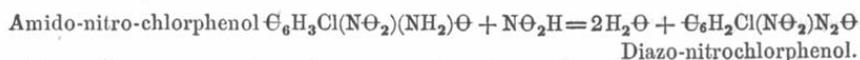
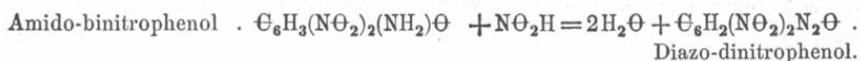
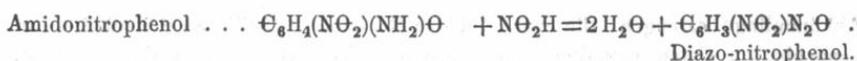
Aus dem Amidobenzol werden, wie früher erörtert, entweder Säureverbindungen des Diazobenzols, oder es wird Diazo-amidobenzol erhalten; das freie Diazobenzol konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Die bis jetzt untersuchten Amidoderivate des Phenols dagegen bilden leicht freie Diazoderivate, als wohlcharakterisirte Verbindungen. Diese Diazoderivate existiren aber auch nur in freiem Zustand; man kennt keine Säureverbindungen und keine dem Diazo-amidobenzol entsprechenden Substanzen.

Aus dem Monamidophenol sind bis jetzt keine Diazoderivate erhalten worden, dagegen hat Griess derartige Abkömmlinge aus Amidonitrophenol, Amido-binitrophenol und Amido-nitrochlorphenol, die als Substitutionsproducte des Monamidophenols angesehen werden können, dargestellt. Die Bildung dieser Diazoverbindungen erfolgt nach folgenden Gleichungen:

\*) Privatmittheilung.

\*\*\*) In der §. 121 gegebenen Formel ist der Sauerstoff durch einen Druckfehler weggeblieben.

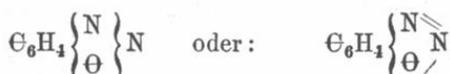


Es kann danach kaum bezweifelt werden, dass auch das Monamidophenol selbst eine derartige Diazoverbindung zu liefern im Stande ist:



und da zwei Modificationen des Monamidophenols bekannt sind, so können möglicherweise zwei verschiedene Modificationen des Diazophenols erhalten werden.

Vergleicht man das Diazophenol mit dem normalen Phenol, aus welchem es, wenn gleich in indirecter Weise, erhalten wird, so sieht man leicht, dass es als Phenol angesehen werden kann, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe  $\text{N}_2 (= \text{N}=\text{N})$  ersetzt sind. Dabei wirft sich nun direct die Frage auf, ob diese beiden Wasserstoffatome dem im Phenol enthaltenen Benzolrest entnommen sind, oder ob der eine dem Hydroxyl zugehört. Dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nach, verdient die letztere Auffassung entschieden den Vorzug. Sie erklärt in befriedigender Weise die bemerkenswerthe Verschiedenheit, welche in Bezug auf Bildung von Diazoderivaten zwischen dem Amidobenzol und den Amidophenolen beobachtet wurde.



Das Diazophenol zeigt, wie man leicht sieht, mit dem §. 182 erwähnten Diazodiamidobenzol eine grosse Aehnlichkeit. In beiden Verbindungen, (oder wenigstens in den bekanntesten, von ihnen sich herleitenden Substitutionsderivaten) steht der von der salpetrigen Säure herrührende Stickstoff mit dem Kohlenstoffkern nur indirect in Verbindung; er ersetzt drei Atome Wasserstoff, die zwei Seitenketten angehört haben, der Unterschied ist nur der, dass in dem einen Fall zwei Amidgruppen, im andern dagegen eine Amidgruppe und eine Hydroxylgruppe vorhanden waren:



Das Diazodiamidobenzol kann, wie früher erwähnt, als eine in sich selbst geschlossene Diazo-amidoverbindung angesehen werden; das Diazophenol wäre gewissermassen als in sich selbst geschlossener Diazophenoläther aufzufassen.

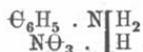
Ob aus der Existenz solcher in sich selbst geschlossener Diazoderivate der Beweis hergeleitet werden kann, dass diejenigen Phenolderivate welche derartige

Abkömmlinge erzeugen, die zwei bei der Reaction beteiligten Seitenketten an benachbarten Orten enthalten, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Vielleicht bildet nur eine der beiden Modificationen des Monamidophenols ein derartiges Diazoderivat, während die andere sich dem Amidobenzol ähnlich verhält; dann wäre in der ersten benachbarte, in der zweiten entfernte Stellung der beiden Gruppen  $NH_2$  und  $\Theta H$  anzunehmen.

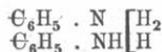
Die Bildung des Diazophenols, oder vielmehr der von ihm sich herleitenden, bis jetzt bekannten Substitutionsderivate erklärt sich leicht aus den eben mitgetheilten Ansichten über die Constitution dieser Körper. Der von der salpetrigen Säure herrührende Stickstoff tritt an die Stelle von drei Wasserstoffatomen, von welchen zwei dem Amidrest, das dritte der Hydroxylgruppe zugehören.

Das Diazophenol entsteht also durch dieselbe allgemeine Reaction wie alle in früheren Capiteln abgehandelten, und überhaupt wie alle Diazoverbindungen. Es schliesst sich indessen enger an das Diazo-diamidobenzol an, als an die aus Amidobenzol und verwandten Körpern entstehenden Diazoverbindungen. Die drei durch Stickstoff vertretenen Wasserstoffatome werden zwei Gruppen entnommen, die demselben Molecül angehören; während bei den Diazoderivaten des Amidobenzols, etc. sich stets zwei Molecüle an der Reaction beteiligen. Man hat für Bildung von:

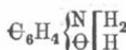
Salpeters. Diazobenzol.



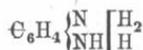
Diazo-amidobenzol.



Diazophenol.



Diazo-diamidobenzol.



Die Umwandlungen der Diazophenole sind bis jetzt wenig untersucht; es entstehen wie es scheint leicht schlecht charakterisirte Zersetzungsproducte.

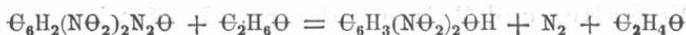
1) Aus Diazo-Dinitrophenol erhielt Griess, indem er, bei Gegenwart von kohlen-saurem Kali, mit Alkohol erhitzte, Binitrophenol; während gleichzeitig Aldehyd gebildet wurde und Stickstoff entwich. Die Hydroxylgruppe wird also wieder hergestellt, während der Stickstoff der Amidogruppe austritt um durch Wasserstoff ersetzt zu werden.

In entsprechender Weise erzeugt das Diazo-nitrochlorphenol das §. 217 erwähnte, bis jetzt nicht näher untersuchte Nitrochlorphenol.

2) Lässt man Jodwasserstoffsäure auf Diazo-binitrophenol einwirken, so entsteht schon in der Kälte Jodbinitrophenol (§. 219), unter Entweichen von Stickstoff (Körner). Auch hier wird die Hydroxylgruppe regenerirt, der austretende Stickstoff aber durch Jod ersetzt.

**Diazonitrophenol:**  $C_6H_3(NO_2)N_2O$  \*) fällt beim Einleiten von 230. salpetriger Säure in eine kalte ätherische Lösung von Amidonitrophenol (§. 224) als bräunlichgelbe, krystallinische Masse nieder und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In heissem Wasser ist es nur schwer und nicht ganz ohne Zersetzung löslich, indem es zum Theil in ein rothes Pulver übergeht; beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet es sich in gelben Krystallen aus, die am Lichte eine hochrothe Farbe annehmen. Im trockenem Zustand zersetzt es sich schon unter  $100^\circ$  mit heftiger Explosion. Es löst sich nur wenig in Aether, aber leicht und unzersetzt in kalter Salzsäure und Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich als rother flockiger Niederschlag wieder ab. Mit kochender rauchender Salpetersäure erzeugt es einen Körper, der durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung zersetzt es sich unter Entwicklung von Stickstoff; dabei entsteht ein braunrother, amorpher Körper, der indess weder Nitrophenol noch Orthonitrophenol zu sein scheint.

**Diazodinitrophenol:**  $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$  erhielt Griess (l. c.) durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol als glänzende Krystallschuppen, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind. Es krystallisirt in messinggelben Blättchen, ist schwer löslich in Alkohol und Aether. In höherer Temperatur explodirt es mit ausnehmender Heftigkeit. Es reagirt neutral. Von Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure wird es unverändert gelöst; mit rauchender Salpetersäure kann es sogar Tage lang gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden (Griess). Jodwasserstoffsäure erzeugt in der Kälte Jodbinitrophenol (§. 219) unter Entweichen von Stickstoffgas (Körner). Beim längeren Kochen mit Wasser erleidet es Zersetzung; hierbei scheidet sich ein rothbraunes, unkrystallisirbares Pulver aus, welches in Alkohol, Aether und in Alkalien löslich ist. Kocht man eine mit kohlenensaurem Kali versetzte alkoholische Lösung von Diazodinitrophenol, so entsteht dinitrophensaures Kali unter Entwicklung von Stickstoff und Erzeugung von Aldehyd (Griess):



**Diazonitrochlorphenol:**  $C_6H_2Cl(NO_2)N_2O$  scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidonitrochlorphenol (§. 224) krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, braunrothen Säulen, aus heissem Wasser in grünlichgelben Blättchen, aus Aether in garbenförmig gruppirten Nadeln. Von Säuren wird es leicht und ohne Veränderung gelöst. In der Wärme ist es

\*) Griess; Ann. Chem. Pharm. 113, 201.



Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist noch nicht versucht; voraussichtlich wird aus Methoxybenzol (Anisol) Methylehlorid und Monochlorbenzol erhalten werden, etc.

II. Die meisten Metamorphosen der Anisole beruhen auf Veränderung des Benzolrestes. In diesem kann nämlich der Wasserstoff durch alle die Elemente oder Gruppen ersetzt werden, welche in das Benzol selbst, oder in das Phenol, von welchem sich die Anisole herleiten, eintreten im Stande sind.

Die Anisole erzeugen also zunächst Chlor- und Brom-substitutionsproducte (§. 235); Jodsubstitutionsproducte sind bis jetzt nicht dargestellt.

Man kennt ferner Nitrosubstitutionsproducte der Anisole (§. 236) und ausserdem einzelne complicirtere Abkömmlinge, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten (§. 237).

Aus den Nitroderivaten können dann durch Reduction Amidoderivate erhalten werden und ausserdem Körper, in welchen gleichzeitig die Nitrogruppe und der Ammoniakrest  $\text{NH}_2$  enthalten ist (§. 238).

Die Amidoderivate ihrerseits erzeugen bei Einwirkung von salpetriger Säure Diazoverbindungen (§. 242).

Der Wasserstoff des Benzolrestes ist endlich durch einen Rest der Schwefelsäure ersetzbar; es entstehen so die §. 356 beschriebenen Sulfoderivate.

In Bezug auf Bildung der Diazoverbindungen und der Sulfoderivate zeigen die Anisole ein bemerkenswerthes Verhalten, welches sie in ausgeprägter Weise von dem Phenol, als dessen Aether sie angesehen werden können, unterscheidet.

Während nämlich aus den Amidderivaten des Phenols weder Salze der entsprechenden Diazoverbindungen noch Diazo-amidverbindungen erhalten werden, dagegen leicht freie Diazoverbindungen; liefern die Amidoderivate der Anisole keine freien Diazoderivate, wohl aber Säureverbindungen dieser Diazokörper und ebenso Diazo-amidoderivate. Die Anisole verhalten sich also in Bezug auf Bildung von Diazoverbindungen dem Benzol und seinen Homologen weit ähnlicher als dem Phenol. Man hat zwar bis jetzt nur aus Nitro-amido-anisol (Nitransidin) die entsprechenden Diazoverbindungen dargestellt, aber es kann kaum bezweifelt werden, dass auch das Amido-anisol selbst, seine sonstigen Substitutionsproducte und die mit ihm homologen Körper, dasselbe Verhalten zeigen werden.

Auch in Bezug auf Bildung von Sulfoderivaten zeigen die Anisole mit dem Benzol und seinen Homologen mehr Aehnlichkeit als mit dem Phenol, wie dies gelegentlich der Sulfoderivate noch ausführlicher erörtert werden wird (vgl. §. 356); sie liefern nämlich dem Sulfobenzid analoge Verbindungen, das Sulfanisolid, etc.

Dieses in mehrfacher Hinsicht eigenthümliche und von dem des

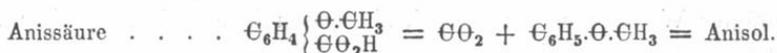
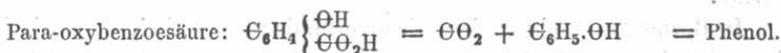
Phenols abweichende Verhalten der Anisole erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass gerade das der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoffatom, welches dem Phenol seinen säureähnlichen Charakter verleiht, nicht mehr vorhanden ist. An seiner Stelle befinden sich Kohlenwasserstoffradicale; und da diese mit dem Benzolrest in, sehr fester Verbindung stehen, so erklärt es sich, dass die Anisole ein den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe ähnliches Verhalten zeigen.

### Bildungsweisen.

233. 1) Die Anisole können, wie mehrfach erwähnt, aus dem Phenol durch Einführung einatomiger Alkoholradicale erhalten werden. Erhitzt man z. B. Phenolkali mit Methyljodid oder destillirt man mit methylschwefelsaurem Kali, so wird Methoxybenzol (Phenolmethyläther) gebildet (Cahours).

2) Das erste Glied der Reihe, das Methoxybenzol (Anisol) entsteht bei Destillation der Anissäure mit Baryt (Cahours).

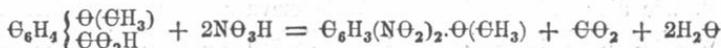
Die Bildung des Anisols bei Zersetzung der Anissäure ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass die Anissäure als Paraoxybenzoesäure anzusehen ist, deren Hydroxylwasserstoff durch Methyl vertreten ist; und wenn man sich weiter erinnert, dass die Paraoxybenzoesäure leicht zu Kohlensäure und Phenol zerfällt. Man hat:



2) Bemerkenswerth ist, dass der mit der Anissäure isomere Salicylsäure-monomethyläther beim Erhitzen mit Baryt ebenfalls Anisol erzeugt; eine Zersetzung, die erst gelegentlich der Salicylsäureverbindungen näher besprochen werden kann. In ganz entsprechender Weise entsteht aus Salicylsäure-monoäthyläther des Aethoxyl-benzol (Phenetol).

4) Dass Substitutionsderivate der Körper, welche normale Phenoläther zu liefern im Stande sind, bei geeigneten Reactionen Substitutionsderivate der Phenoläther zu erzeugen vermögen, bedarf kaum besonderer Erwähnung. Ebenso ist es leicht verständlich, dass Substanzen, welche bei einfacher Spaltung normale Phenoläther bilden, bei Behandlung mit geeigneten Reagentien direct Substitutionsderivate dieser Phenoläther erzeugen.

So liefert z. B. die Anissäure bei Einwirkung von heißer Salpetersäure direct Binitro-anisol und Trinitroanisol. Z. B.:



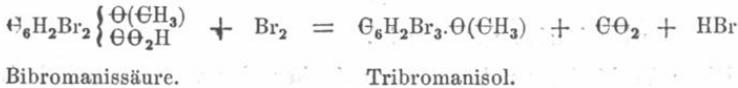
Para-methoxybenzoesäure.

Binitro-methoxybenzol.

(Anissäure.)

(Binitro-anisol.)

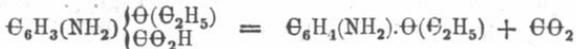
In ganz ähnlicher Weise entsteht, wie Reinecke fand, bei Einwirkung von Brom auf Bibromanissäure, und folglich auch auf Anissäure; Tribromanisol:



Bibromanissäure.

Tribromanisol.

Hierher gehört auch die von Schmitt und Nasse beobachtete Bildung eines Amidophenetols beim Erhitzen von Tyrosin. Sie ist der §. 222 erwähnten Bildung von Orthoamidophenol aus Amidosalicylsäure völlig analog. Die Reaction erklärt sich leicht, wenn man das Tyrosin als das Amidoderivat der der Anissäure analogen Aethyl-paraoxybenzoesäure (Para-äthoxylbenzoesäure) ansieht:

Para-äthoxyl-amidobenzoesäure.  
(Tyrosin.)Amido-äthoxyl-benzol.  
(Amidophenetol.)

### Normale Anisole.

Methoxybenzol, Methylphenoläther, Anisol\*):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . 234.  
Diese mit Kresol isomere Verbindung wurde zuerst 1841 von Cahours durch Destillation von Anissäure mit Baryt, sowie durch gleiche Behandlung der Methylsalicylsäure dargestellt. Cahours zeigte 1851, dass sie auch entsteht, wenn Phenolkali mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° bis 120° erhitzt, oder mit methylschwefelsaurem Kali destillirt wird. Das Anisol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die angenehm ätherartig riecht, bei 152° siedet und bei 15° das sp. Gew. 0,991 hat. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugt es, wie das Phenol selbst, Substitutionsproducte. Wird es mit Jodwasserstoffsäure auf 130° erhitzt, so liefert es Phenol und Methyljodid; concentrirte Salzsäure bewirkt eine entsprechende Spaltung, aber erst bei höherer Temperatur (Gräbe). Mit rauchender Schwefelsäure erzeugt es Sulfoderivate (§. 356).

Aethoxybenzol, Aethylphenoläther, Phenetol\*\*)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \Theta \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  entsteht bei Destillation von Aethylsalicylsäure mit Baryt oder beim Erhitzen von Phenolkali mit Jodäthyl. Farbloses Oel von aromatischem Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 172° und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

\*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. XLI. 69 und LXXVIII. 226; Gräbe, ibid. CXXXIX. 149.

\*\*) Baly, ibid. LXX. 269. Cahours, ibid. LXXIV. 314 u. LXXVIII. 225.

Amylphenoläther, Phenamylo<sup>\*)</sup>,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11}$  wurde von Cahours durch Behandlung von Phenolkali mit Jodamylo dargestellt und ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, von 224° bis 225° Siedepunkt. Es ist leichter als Wasser.

### Substituirte Anisole.

235. Diese Verbindungen können als Aether der vom Phenol derivirenden Substitutionsproducte oder auch als Substitutionsderivate der Phenoläther aufgefasst werden; dieser doppelten Betrachtungsweise entsprechen auch zwei verschiedene Wege der Darstellung, nämlich Einführung von Chlor, Brom u. s. w. in die normalen Phenoläther einerseits, und Umwandlung substituirtter Phenole in Aether andererseits. Es ist ferner leicht verständlich, dass aus den Substitutionsproducten solcher Körper, welche im normalen Zustande leicht Phenoläther als Zersetzungsproducte liefern, substituirtte Aether hervorgehen können (vgl. §. 233).

Die §. 232 bereits besprochene aussergewöhnliche Beständigkeit der Phenoläther gegenüber den Alkalien, findet sich im Allgemeinen auch in den substituirtten Formen wieder; so jedoch, dass dieselbe mit der Zahl der eintretenden Elemente oder Gruppen und offenbar auch mit ihrer mehr sauren Natur vermindert wird. So sind die bis jetzt bekannten Glieder der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte weder durch wässrige noch weingeistige Kalilauge verseifbar; dasselbe Verhalten zeigen die Mononitroderivate, während die binitrirten Aether durch lang anhaltendes Sieden mit weingeistigen Alkalien zersetzt werden können und während endlich die trinitrirten Aether schon durch siedende wässrige Kalilauge augenblicklich Spaltung erleiden.

Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte. Gechlortè Anisole sind bis jetzt weder aus gechlorten Phenolen noch durch Einwirkung von Chlor auf normale Phenoläther erhalten worden. Bromsubstitutionsproducte sind nur für den Phenolmethyläther bekannt. Das Mono- und das Bibromanisol sind von Cahours durch Einwirkung von Brom auf Anisol, von Körner durch Einführen von Methyl in Monobrom- und in Bibromphenol dargestellt worden. Das Tribromanisol erhielt Reinecke bei Einwirkung von Brom auf Bibromanissäure.

Monobromanisol\*\*), Monobromphenolmethyläther:  $C_6H_4Br \cdot O \cdot (CH_3)$  bildet sich, nach Cahours, neben Bibromphenolmethyläther bei Einwirkung von Brom auf Anisol, ist jedoch auf diesem Wege nur schwierig rein zu erhalten. Aus Monobromphenol gewinnt man den Methyläther leicht

\*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 227.

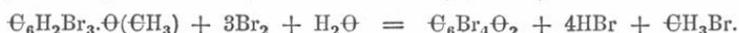
\*\*) Cahours, ibid. LII. 330. — List und Limpricht, ibid. XC. 209. — Körner, ibid. CXXXVII. 203 ff.

durch mehrstündiges Erhitzen mit der äquivalenten Menge reinen Natronhydrats und überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 120° (Körner). Er ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, die bei 223° siedet. Er wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift. Der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Natrium ausgesetzt, liefert er Methoxybenzoësäure (Körner).

Bibromphenolmethyläther, Bibromanisol:  $C_6H_3Br_2 \cdot \Theta(C_6H_5)$ . Cahours erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Brom auf Anisol; Körner stellte sie durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Bibromphenol und Natronhydrat mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 120° dar. Dieser Aether krystallisirt aus Alkohol in perglänzenden Schuppen. Durch Schmelzen und Erstarrenlassen wird er in grossen, starkglänzenden, rhombischen Tafeln erhalten. Er schmilzt bei 59° (Körner, bei 54° Cahours) und siedet unzersetzt bei 272° (Körner).

Tribromphenolmethyläther, Tribromanisol,  $C_6H_2Br_3 \cdot \Theta(C_6H_5)$ . Wenn Bibromanissäure mit Brom und Wasser, oder wenn Anissäure mit viel Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt wird, so entsteht unter Austritt von Kohlensäure Tribromanisol (Reinecke \*).

Das Tribromanisol krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 87° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Bei weiterem Erhitzen mit Brom liefert es, offenbar unter gleichzeitiger Bildung von Methylbromid, Bromanil (Tetrabromchinon, S. 269).



Beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erzeugt es in entsprechender Weise Chloranil.

Nitroderivate der Phenoläther sind für die Methyl-, Aethyl- 236. und Amyl-Verbindung von Cahours durch directes Nitriren dargestellt; und zwar wurden so mono-, bi- und tri-nitrierte Abkömmlinge erhalten. Fritzsche hat die beiden §§. 208, 209 beschriebenen Mononitrophenole in die entsprechenden Aethyläther übergeführt; Brunck wandelte dieselben Säuren in die Methyläther um und zeigte zugleich, dass auch beim Nitriren des Anisols ein Gemenge der beiden isomeren Nitroderivate erhalten wird. Aus Binitrophenol hat Körner sowohl den Methyl- als auch den Aethyl-äther dargestellt. Die Pikrinsäure wurde von H. Müller und Stenhouse und von Scheibler in den Aethyläther übergeführt; den Methyläther hat Körner zuerst auf diesem Wege erhalten. Bi- und Trinitrophenolmethyläther entstehen endlich ausserdem durch die Einwirkung von heisser Salpeterschwefelsäure auf Paramethoxybenzoësäure (Anissäure) und auf den wahren Methyläther der Salicylsäure (Gaultheriaöl).

\*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 366.

Orthonitrophenolmethyläther, Orthonitromethoxybenzol\*):  $C_6H_4(NO_2).O(CH_3)$ . Das Auftreten dieses Aethers unter den Producten der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Methoxybenzol (Anisol) wurde schon oben erwähnt. Er kann zwar so rein erhalten werden; doch ist dieser Weg, der sehr geringen Ausbeute wegen, als Darstellungsmethode nicht zweckmässig; dazu eignet sich besser die Behandlung des ortho-nitrophenylsauren Silbers mit Jodmethyl; eine Methode, nach welcher alle Aetherarten substituierter Phenole am leichtesten erhalten werden.

Wird die trockene Silberverbindung des Nitrophenols in stark überschüssig bleibendes Jodmethyl eingetragen, so tritt bald Reaction ein, die durch Umschütteln rasch zu Ende geführt werden kann. Die Farbe des Silbersalzes verschwindet, gelbes Jodsilber scheidet sich aus, während der entstandene Aether gelöst bleibt. Erwärmung der Mischung veranlasst die Abscheidung von reducirtem Silber; sie wird am sichersten durch allmähliges Eintragen des Silbersalzes und die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Jodmethyl oder Verdünnung desselben mit Aether verhindert. Nach beendigter Einwirkung wird das Jodsilber abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Die ätherische Lösung hinterlässt den Orthonitrophenolmethyläther, nach dem Abdestilliren des Jodmethyls und des Aethers, als rasch zur gelblichen Krystallmasse erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Aetherweingeist wird er rein erhalten.

Der Orthonitrophenolmethyläther bildet farblose Säulen, er schmilzt bei  $48^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $258^\circ$  bis  $260^\circ$ ; auch mit Wasserdämpfen lässt er sich verflüchtigen. In Wasser ist er unlöslich, von Alkohol oder Aether wird er leicht gelöst. Alkoholische Kalilösung lässt ihn unzersetzt; durch Zinn und Salzsäure wird er zu Isoamidophenolmethyläther reducirt.

Mononitrophenolmethyläther, Nitro-methoxybenzol\*\*):  $C_6H_4(NO_2).O(CH_3)$ . Entsteht beim Nitriren des Anisols unter heftiger Reaction neben dem isomeren Isonitrophenolmethyläther, lässt sich jedoch von diesem nicht vollständig trennen. Zur Darstellung des Aethers verfährt man am besten wie dies oben für den isomeren Orthonitrophenolmethyläther angegeben wurde; man trägt also Nitrophenolsilber in überschüssiges Jodmethyl ein. Die Reaction verläuft langsamer, man filtrirt, wäscht mit Aether aus und unterwirft die ätherische Lösung der fractionirten Destillation. Anfangs geht Aether und Jodmethyl über, später, bei  $265^\circ$ , der Nitrophenolmethyläther.

Derselbe stellt eine blassgelbe, entfernt nach bitterm Mandeln riechende Flüssigkeit dar, welche bei  $0^\circ$  zur Krystallmasse erstarrt, die bei  $+9^\circ$  wieder schmilzt; er siedet bei  $265^\circ$  und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein spec. Gew. ist  $1,249^\circ$  bis  $26^\circ$ ; er löst sich nicht

\*) Brunk, unveröffentl. Unters.

\*\*\*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 299. Brunk, unveröff. Unters.

in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Durch weingeistige Kalilauge ist er nicht verseifbar; durch ein Gemenge von Zinn und Salzsäure wird er unter heftiger Reaction zu Amidophenolmethyläther reducirt.

Binitrophenolmethyläther \*). Binitromethoxybenzol, Binitranisol:  $C_6H_3(N\Theta_2)_2 \cdot \Theta(\Theta H_3)$ . Zur Darstellung dieser Verbindung zersetzt man Binitrophenol-silber mit Jodmethyl (Körner); oder man erhitzt ein Gemisch von Anisol und Salpetersäure einige Minuten zum Sieden und krystallisirt die auf Wasserzusatz ausfallende Masse aus heissem Alkohol um (Cahours). Weniger vortheilhaft ist die Bereitung aus Anissäure oder die aus Salicylsäuremethyläther (Cahours). Die Anissäure geht bei halbstündigem Kochen mit Salpeterschwefelsäure in ein Gemenge von Dinitranisol und Pikrinsäure über, welchem die letztere durch verdünnte Natronlauge entzogen wird.

Das Binitranisol krystallisirt in langen, blassgelben, flachen, bei  $85^{\circ}$  bis  $86^{\circ}$  schmelzenden Nadeln; es ist sublimirbar, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Beim längeren Sieden mit alkoholischer Kalilauge wird es unter Erzeugung von binitrophen-saurem Kali verseift (§. 210). Weingeistiges Schwefelammonium reducirt zu Amidonitranisol (§. 240).

Trinitrophenolmethyläther, Pikrinsäuremethyläther, Trinitranisol\*\*),  $C_6H_2(N\Theta_2)_3 \cdot \Theta(\Theta H_3)$ . Entsteht bei Behandlung des Anisols oder der Anissäure mit Salpeterschwefelsäure; ferner beim Eintragen von gepulvertem pikrinsaurem Silber in Jodmethyl. Um die Verbindung aus Anissäure darzustellen, kocht man letztere so lange mit der 15fachen Menge von Salpeterschwefelsäure, bis Trübung eintritt, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Aetherweingeist.

Das Trinitranisol krystallisirt in blassgelben, sehr glänzenden Tafeln, die bei  $58^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$  schmelzen; es ist sublimirbar, löst sich nicht in kaltem, und nur wenig in kochendem Wasser; Alkohol und Aether lösen es leichter. Die Verbindung wird durch alkoholische Kalilauge sehr rasch unter Bildung von pikrinsaurem Kali verseift. Weingeistiges Schwefelammonium erzeugt Amidodinitroanisol (§. 240).

Orthonitrophenoläthyläther:  $C_6H_4(N\Theta_2) \cdot \Theta(C_2H_5)$ \*\*\*) wird aus Orthonitrophenolsilber und Jodäthyl gewonnen und stellt farblose Prismen dar, die bei  $57^{\circ}$  bis  $58^{\circ}$  schmelzen und eigenthümlich aromatisch riechen. Er löst sich leicht in Aether, weniger in Alkohol und nicht in Wasser (Fritzsche)\*\*\*).

\*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 299; LXIX. 236. Körner, unveröffentl. Unters.

\*\*) Cahours, ibid. LXIX. 238.

\*\*\*) Fritzsche, ibid. CX. 166.

Mononitrophenoläthyläther, Mononitrophenetol:  $C_6H_4(NO_2) \cdot \Theta(C_2H_5)$  (\*), bildet sich aus Nitrophenol-silber und Jodäthyl, und stellt eine unzersetzt destillirbare weingelbe Flüssigkeit dar, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst (Fritzsche).

Binitrophenoläthyläther, Binitrophenetol\*\*),  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot \Theta(C_2H_5)$  wird erhalten, wenn Phenoläthyläther (§. 234) mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure kurze Zeit im Sieden erhalten wird und fällt durch Wasser als bald erstarrendes Oel aus (Cahours). Binitrophenensaures Silber erzeugt beim Eintragen in Jodäthyl dieselbe Verbindung (Körner). Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist bildet das Dinitrophenetol gelbe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Durch weingeistiges Schwefelammonium geht es in Amidonitrophenetol (§. 241) über (Cahours).

Trinitrophenoläthyläther, Pikrinsäureäther\*\*\*),  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot \Theta(C_2H_5)$ . Die Angabe von Mitscherlich, nach der dieser Aether beim längeren Kochen einer schwach mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Pikrinsäurelösung entstehen soll, fand Erdmann nicht bestätigt. Scheibler hat diesen Aether zuerst aus Pikrinsäure dargestellt; Müller und Stenhouse erhielten ihn durch Behandlung von pikrinsaurem Silber mit Jodäthyl. Er stellt lange, fast farblose, am Lichte rasch braun werdende Nadeln dar, schmilzt bei  $78,5^\circ$  und erstarrt bei  $73^\circ$ . Er löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten vollständig aus, von Alkohol und von Aether wird er leichter gelöst.

Aus Nitrophenolamyläther ist bis jetzt nur ein mononitriertes ölförmiges Product erhalten worden, das nicht näher untersucht ist. (Cahours).

237. Von Phenoläthern, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten, sind nur wenige bekannt.

Nitro-chlor-methoxybenzol (Nitrochloranisol):  $C_6H_3(NO_2)Cl \cdot \Theta(C_2H_5)$ \*\*\*\*) erhielt Griess durch Destillation des Diazo-nitranisoldiplatinchlorids (§. 240) mit kohlensaurem Natron. Es bildet feine, fast weisse Nadeln.

Nitrobrom-methoxybenzol (Nitrobromanisol):  $C_6H_3(NO_2)Br \cdot \Theta(C_2H_5)$  entsteht, wenn das Perbromid des Diazo-nitranisols (§. 240) mit Alkohol gekocht wird. Es bildet gelbe, sublimirbare Nadeln, die dem Nitrobenzol ähnlich riechen (Griess).

Nitro-bibrom-methoxybenzol (Nitro-bibromanisol):  $C_6H_2(NO_2)_2Br_2 \cdot \Theta(C_2H_5)$  bildet sich, wenn Bibrom-methoxybenzol (Bibromanisol §. 235) in rauchender Salpetersäure gelöst wird; es fällt auf Zusatz von Wasser

\*) Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CX. 155.

\*\*) Cahours, ibid. LXXIV. 315.

\*\*\*) Müller u. Stenhouse, ibid. CXLI. 79.

\*\*\*\*) Griess, Proceed. of the R. Soc. Part. III. 1864. 716.

als krystallinische Masse aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Lange, farblose, stark glänzende Nadeln. Durch weingeistige Kalilauge wird es erst durch langes Sieden verseift (Körner).

#### Amidoderivate der Anisole; amidrite Aether des Phenols.

Weder das Orthoamidophenol noch das Amidophenol sind in die 238. zugehörigen Aether umgewandelt; dagegen hat Brunck\*) in neuester Zeit die vom Orthonitrophenol und Nitrophenol derivirenden Methyläther in die entsprechenden Basen übergeführt; ferner hat Cahours\*\*) schon 1850 das aus Anisol dargestellte Nitranisol zu Amidoanisole oder Anisidin reducirt und weiter 1860 gezeigt, dass die später zu beschreibende Amidoanisole, bei Destillation mit Baryt, in Kohlensäure und eine Base von der Zusammensetzung des Anisidins zerfällt. Da nun Brunck nachgewiesen hat, dass beim Nitriren des Anisols ein Gemenge von Orthonitranisol und dem isomeren Nitranisol entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass auch Cahours durch die Reduction dieses Gemenges zwei Verbindungen erhalten, und nur die eine durch die Reinigungsmethode entfernt hatte, wenn sie nicht vielleicht durch das zur Reduction angewendete Verfahren zerstört worden war.

Ein Amidoderivat des Phenoläthyläthers ist von Schmitt und Nasse als Zersetzungsproduct des Tyrosins erhalten worden (vgl. §. 233).

Dass die Amidoderivate der Anisole basisches Verhalten zeigen, dass sie sich also, wie fast alle Amidoderivate mit Säuren direct zu salzartigen Verbindungen vereinigen, bedarf kaum mehr besonderer Erwähnung.

Ortho-amidophenolmethyläther, Ortho-anisidin. Wird aus 239. Ortho-nitrophenolmethyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Die durch portionsweises Eintragen von Orthonitrophenolmethyläther in ein erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure unter heftiger Reaction entstehende Lösung wird vom ungelösten Zinn abgossen, durch Eindampfen von dem Säureüberschuss befreit und in stark verdünntem Zustande mit Schwefelwasserstoff behandelt; das zinnfreie Filtrat liefert nach gehöriger Concentration (die unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff vorgenommen werden muss) lange, flache, farblose Nadeln von Salzsäure-orthoamidophenolmethyläther. Destillation mit starker Kalilauge giebt dann den Aether selbst, als farbloses Oel, das in reinem Zustande beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Product wird am besten durch abermalige Destillation im Dampfstrom, oder durch Abkühlen mit Eis und Kochsalz und Auspressen gereinigt (Brunck).

\*) Unveröffentl. Unters.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 300.

Der Ortho-amidophenolmethyläther krystallisirt in farblosen, flachen Nadeln, die bei  $54^{\circ}$  schmelzen und von Wasser mässig leicht gelöst werden. Seine Eigenschaften stimmen sehr genau mit denen des von Cahours aus nitrirtem Anisol durch Reduction mit Schwefelammonium erhaltenen Anisidins, so dass die Identität beider Producte kaum mehr zweifelhaft ist. Die Salzsäureverbindung des Ortho-anisidins krystallisirt wasserfrei in farblosen Blättchen.

Amidophenolmethyläther:  $C_6H_4(NH_2) \cdot \Theta(CH_3)$  wurde von Brunck aus Nitrophenolmethyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure nach der oben für den isomeren Ortho-amidophenolmethyläther beschriebenen Methode dargestellt.

Dieser Aether ist eine farblose, bei  $216^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die in einem Gemenge von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Sein sp. Gew. wurde bei  $26^{\circ} = 1,108$  gefunden.

Von Salzen ist nur die Salzsäureverbindung  $C_6H_4.NH_2 \cdot \Theta(CH_3)HCl$  beschrieben; sie stellt grosse, farblose, rhombische Tafeln dar, die in Wasser sehr löslich sind (Brunck).

240. Amido-nitrophenolmethyläther, Nitranisidin\*),  $C_6H_3(NO_2)(NH_2) \cdot \Theta(CH_3)$ , wird aus dem Binitranisol (§. 236) durch Reduction mit Schwefelammonium gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er krystallisirt in granatrothen glänzenden Nadeln (Cahours, in orangegelben Nadeln, Körner), die in kaltem Wasser unlöslich sind, dagegen von heissem Wasser oder Alkohol und Aether gelöst werden. Er schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt bei stärkerer Hitze zu gelben Nadeln. Brom, sowie Salpetersäure wirken heftig darauf ein und erzeugen Substitutionsproducte, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen (Cahours).

Mit Säuren erzeugt das Nitranisidin gut krystallisirbare Salze. Die Salzsäureverbindung, sowie das Bromwasserstoffsäuresalz krystallisiren in farblosen Nadeln, die schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Platindoppelchlorid bildet braungelbe Nadeln; das Schwefelsäuresalz schießt in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln an, die sich leicht in Wasser lösen.

Amidodinitrophenolmethyläther, Amidodinitranisol\*\*):  $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2 \cdot \Theta(CH_3)$ . Diese Verbindung, welche sich als Methyläther der Pikraminsäure betrachten lässt, bildet sich aus Trinitranisol bei Reduction mit Schwefelammonium. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in dunkelvioletten Nadeln, die in gelinder Wärme schmelzen; ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol. Sie zeigt nur schwach basische Eigenschaften und verbindet sich mit Salzsäure, Salpetersäure und

\*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 301.

\*\*\*) Cahours, ibid. LXXIV. 306.

Schwefelsäure, wenn diese Säuren im Ueberschuss vorhanden sind, zu krystallisirbaren Salzen, die schon durch Wasser zersetzt werden.

Amidoderivate des Aethoxybenzols (Phenoläthyläthers) sind nicht 241. näher untersucht; Cahours hat die Existenz einer durch halbe Reduction des Binitrophenoläthyläthers (§. 236) entstehenden, dem Nitranisidin entsprechenden Base, des Nitrophenetidins:  $C_6H_3.NH_2.NO_2.O(C_2H_5)$  festgestellt.

Als Amidophenetol (Amido-phenoläthyläther):  $C_6H_4(NH_2).O(C_2H_5)$  ist offenbar die Base anzusehen, welche Schmitt und Nasse \*) durch vorsichtiges Erhitzen des Tyrosins erhielten und als Aethyloxyphenylamin bezeichnen (vgl. §. 233).

Diese Substanz verdichtet sich in Form krystallinischer, meist gelblichweisser Krusten, wenn man sehr kleine Mengen von Tyrosin in dünnwandigen Röhren auf etwa 270° erhitzt.

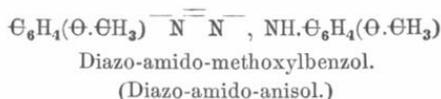
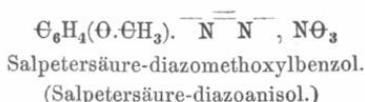
Das salzsaure Amidophenetol:  $C_6H_4(NH_2).O(C_2H_5), HCl$  krystallisirt in schönen, langen Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol lösen. Mit Platinchlorid bildet es ein schön krystallisirendes Doppelsalz. Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich und leicht krystallisirbar. Auch das salpetersaure und das essigsäure Salz können schön krystallisirt erhalten werden.

#### Diazoderivate der Anisole.

Es wurde früher bereits erwähnt (§. 232), dass sich die Anisole 242. in Bezug auf Bildung von Diazoderivaten mehr dem Benzol und seinen Homologen als dem Phenol anschliessen. Aus den Amidoderivaten der Anisole entstehen nämlich keine freien Diazoverbindungen, wie dies beim Phenol der Fall ist, man erhält dagegen leicht Säureverbindungen der Diazoderivate und ebenso Diazo-amidoderivate, genau wie dies früher für die vom Benzol sich herleitenden Diazoverbindungen beschrieben worden ist.

Aus den normalen Amidoderivaten der Anisole, also aus Amidophenolmethyläther, Iso-amidophenolmethyläther, etc., sind bis jetzt keine Diazoverbindungen erhalten worden. Der Nitro-amidophenolmethyläther (Nitranisidin) ist der einzige Körper der Anisolgruppe, den man der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt hat. Er verhält sich gegen dieses Reagens genau wie Amidobenzol (An<sup>1</sup>lin). Wird salpetersaures Nitranisidin mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht Salpetersäurediazonitranisol; leitet man dagegen salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Nitranisidin, so scheidet sich Diazo-amidonitranisol aus.

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 214.



Die vom Anisol sich herleitenden Diazoderivate zeigen in Bildung und in Verhalten mit den entsprechenden Benzolderivaten die grösste Aehnlichkeit.

Salpetersäure-Diazo-nitranisol\*):  $C_6H_3(N\Theta_2)(O \cdot \Theta H_3)N_2 \cdot N\Theta_3$  entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Nitranisidin. Es scheidet sich bei Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung in Form kleiner, weisser Plättchen aus, die beim Kochen mit Wasser nur schwer zersetzt werden. Das Diazo-nitranisolperbromid bildet kleine, gelbe Plättchen; es liefert beim Kochen mit Alkohol Nitrobromanisol (§. 237). Das Diazo-nitranisolimid krystallisirt in blassgelben Nadeln und riecht nach Bittermandelöl. Das Platindoppelchlorid wird aus mässig concentrirten Lösungen als gelbes, krystallinisches Pulver gefällt; aus siedendem Wasser krystallisirt es in orangerothern, wohl ausgebildeten Prismen; bei Destillation mit kohlensaurem Natron liefert es Chlornitranisol (§. 237).

Diazo-amidonitranisol\*\*):  $C_6H_3(N\Theta_2)(O \cdot \Theta H_3)N_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(N\Theta_2)(O \cdot \Theta H_3)$ , fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Nitranisidin in mikroskopischen, gelben Krystallen nieder, die sich in Wasser nicht, in heissem Alkohol oder Aether nur schwer lösen. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem rothbraunen Oel, welches sich dann unter Verpuffung zersetzt. Kocht man die Verbindung mit starker Salzsäure, so löst sie sich unter Stickstoffentwicklung auf; Aether entzieht der braunen Flüssigkeit ein aromatisch riechendes Oel, welches wahrscheinlich ein Nitroderivat des hydroxyilirten Anisols (Nitro-oxyanisol, Nitro-oxy-methoxybenzol) ist (vgl. §. 251); die wässrige Lösung enthält salzsaures Nitranisidin.

#### Homologe des Phenols.

243. Es wurde früher schon erwähnt (vgl. §. 187), dass einzelne Körper bekannt sind, die sich nicht nur durch ihre empirische Formel, sondern auch durch ihr Verhalten an das Phenol anschliessen, und die deshalb als wirkliche Homologe des Phenols, d. h. als Monoxylderivate der

\*) Griess. Proceedings of the R. Soc. III. 1864. 716.

\*\*) Griess, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 102; u. bes. CXXI 278.

mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe angesehen werden müssen.

Der Theorie nach sollte jedem der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe (§. 22) zunächst Ein Monoxylderivat oder Phenol entsprechen. Für jedes derartige Phenol könnten dann noch verschiedene isomere Modificationen existiren, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen bedingt ist.

Da die Isomerie bei den mit dem Phenol homologen Substanzen jedenfalls für das weitere Studium dieser Körper von hoher Wichtigkeit ist, so mögen hier die verschiedenen Ursachen, auf welchen derartige Isomerieen beruhen können, nochmals kurz angedeutet werden. (vgl. §. 16.)

Die Isomerie kann zunächst dadurch veranlasst werden, dass ein Körper nur ein Alkoholradical enthält, während in einer anderen mit ihm isomeren Substanz zwei Alkoholradicale als Seitenketten vorkommen, etc. Isomer wären z. B.:



Isomere Modificationen könnten weiter, und zwar schon für die einfachste der mit dem normalen Phenol homologen Substanzen dadurch veranlasst werden, dass das eine als Seitenkette vorhandene Alkoholradical in Bezug auf die Hydroxylgruppe anders gestellt ist. Es könnte einen ihr benachbarten Ort einnehmen, oder es könnte von ihr durch ein oder zwei Wasserstoffatome getrennt sein. Man könnte derartige Isomerieen etwa durch folgende Formeln andeuten:



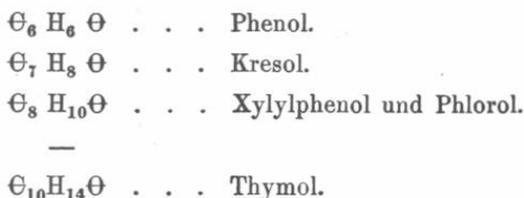
Dieselbe Zusammensetzung wie die mit dem Phenol homologen Substanzen zeigen natürlich die Aether des Phenols (§. 231). Z. B.:



Mit den Phenolen sind ausserdem die wahren aromatischen Alkohole isomer. In diesen ist die Hydroxylgruppe nicht mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in directer Bindung; sie befindet sich vielmehr in dem als Seitenkette vorhandenen Radical, und ihr Sauerstoff steht mit dem Kohlenstoff dieser Seitenkette in Verbindung. Z. B.:



244. Man kennt bis jetzt folgende mit dem gewöhnlichen Phenol homologe Substanzen:



Das Kresol ist jedenfalls als Methylphenol anzusehen; es ist das Hydroxyderivat des Methylbenzols (Toluols) und es kann in der That aus Toluidin und folglich auch aus Toluol erhalten werden.

Das Xylylphenol ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, Dimethylphenol; dafür spricht wenigstens sein Vorkommen im Steinkohlentheer, und der Umstand, dass in trocknen Destillationsproducten der Art bis jetzt nur methylhaltige Derivate des Benzols aufgefunden worden sind (vgl. §. 25).

Das mit dem Xylylphenol isomere Phlorol kann mit grosser Wahrscheinlichkeit als Aethylphenol angesehen werden, obgleich kein Versuch vorliegt, welcher für diese Ansicht direct beweisend wäre.

Das Thymol ist wohl Propyl-methylphenol, also ein Hydroxyderivat des Cymols (§. 32). Diese Ansicht wird schon dadurch wahrscheinlich, dass in den ätherischen Oelen, welche das Thymol enthalten, und auch in anderen sehr verwandten ätherischen Oelen, Cymol (Propyl-methyl-benzol) vorkommt. Sie gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch einige von Lallemand beobachtete Zersetzungen des Thymols, bei welchen Propylen, Bichlorcumol (Bichlorpropylbenzol) und Trichlorkresol (Trichlor-methylphenol) beobachtet wurden.

245. In Bezug auf Verhalten der mit dem Phenol homologen Substanzen genügen wenige Worte.

Bei den wenigen bis jetzt näher untersuchten Metamorphosen zeigen diese Körper mit dem Phenol selbst grosse Aehnlichkeit. Es erklärt sich dies daraus, dass sie, wie das Phenol, den vom Wasser herrührenden Rest  $\Theta H$  enthalten, und dass in ihnen, wie in dem Phenol selbst, die vom Benzol noch vorhandenen Wasserstoffatome ihre Vertretbarkeit durch Elemente oder durch Gruppen beibehalten haben.

Die homologen Phenole können also den Wasserstoff der Hydroxylgruppe gegen Metalle, gegen Alkoholradicale und auch gegen Säureradicale austauschen. Ob die ganze Hydroxylgruppe, wie durch Chlor,

so auch durch Wasserstoff ersetzt werden kann, ist bis jetzt nicht ermittelt.

Der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff kann durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden. Er ist ferner ersetzbar durch die Nitrogruppe:  $\text{N}\Theta_2$ . Durch Reduction dieser Nitroderivate können dann Amidoderivate erhalten werden; aus diesen sind Diazoverbindungen darstellbar, etc. Bei Einwirkung von Schwefelsäure wird Wasserstoff durch den Rest  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  vertreten; es entstehen also Sulfosäuren (§. 360). Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium tritt die Gruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  ein, und es werden aromatische Oxsäuren gebildet, die zu den angewandten Phenolen in derselben Beziehung stehen wie die Salicylsäure zum normalen Phenol.

Eine fundamentale Verschiedenheit, verglichen mit dem Phenol selbst, sollten die ihm homologen Substanzen stets dann zeigen, wenn die in ihnen als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale Veränderungen erleiden. Umwandlungen der Art sind bis jetzt nicht beobachtet, aber es sind in dieser Richtung auch so gut wie keine Versuche angestellt.

Erwähnung verdient hier nur, dass Rommier und Bouillon durch Oxydation des bei  $195^\circ$ — $220^\circ$  siedenden Theils des Steinkohlentheercreosots, der also wohl wesentlich aus Kresol und Xylylphenol bestand, ein Product erhalten haben, welches mit Chinon (§. 259) homolog sein soll; es ist §. 286 als Phloron beschrieben.

**Bildung und Vorkommen.** Die Theorie deutet wesentlich zwei Bildungsweisen an, die für das weitere Studium der Phenole von Wichtigkeit sind.

1) Aus jedem mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoff muss sich ein entsprechendes Phenol darstellen lassen. Z. B. dadurch, dass man zunächst den Kohlenwasserstoff nitriert, den Nitrokörper reducirt, das Amidderivat in eine Diazoverbindung umwandelt, und diese schliesslich durch Wasser zersetzt.

Dieser Weg macht jedenfalls die Darstellung zahlreicher neuer Phenole möglich. Er giebt ferner für jedes so dargestellte Phenol direct die Constitution; vorausgesetzt natürlich, dass die Constitution des erzeugenden Kohlenwasserstoffs bekannt ist. Aus Aethylbenzol wird sich ein Aethylphenol, aus Dimethylbenzol ein Dimethylphenol erhalten lassen, etc.

2) Eine zweite von theoretischem Gesichtspunkt aus interessante Bildungsweise der Phenole beruht auf Zersetzung der mit der Salicylsäure homologen Säuren. So ist bis jetzt aus Phloretinsäure das Phlorol erhalten worden:



Einzelne der mit dem Phenol homologen Substanzen bilden sich neben Phenol bei trockner Destillation complicirt zusammengesetzter Materien. So hat man im Steinkohlentheer und im Holztheer Kresol aufgefunden, und der erstere enthält nach H. Müller auch Xylylphenol.

Das Thymol endlich kommt fertig gebildet in einigen ätherischen Oelen vor.

246. Kresol, Hydroxyltoluol, Kressylalkohol\*):  $C_7H_8O = C_6H_4 \cdot OH_3 \cdot OH$ . Diese mit Benzylalkohol isomere Verbindung, welche zum Toluol in derselben Beziehung steht, wie das Phenol zum Benzol, wurde 1854 von Williamson und Fairlie in dem über  $200^\circ$  siedenden Theil des rohen, aus Steinkohlentheer dargestellten Phenols aufgefunden und 1858 von Duclos auch aus Holztheer abgeschieden und genauer untersucht. Das Kresol scheint ferner, nach Städeler's Versuchen, neben Phenol, im Harn vorzukommen (Taurylsäure). Es kann künstlich aus Toluidin und folglich auch aus Toluol erhalten werden.

Zur Darstellung des Kresols löst man die zwischen  $150^\circ$  und  $220^\circ$  übergehenden Fractionen des Steinkohlen- oder Holztheerkreosots in verdünnter Natronlauge, entfernt die ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoffe, säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und trennt das ausgeschiedene Gemenge von Phenol und Kresol nach vorherigem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium durch wiederholte fractionirte Destillation. Nach H. Müller \*\*) kann diese verhältnissmässig langwierige Scheidung dadurch wesentlich abgekürzt werden, dass man der Destillation eine fractionirte Fällung, oder was auf dasselbe hinausläuft, eine fractionirte Sättigung vorausgehen lässt. Das Kresol zeigt nämlich beträchtlich geringere Affinität zu Alkalien als das Phenol, es geht desshalb zuletzt in die kalische Lösung und wird durch Säuren zuerst daraus abgeschieden (vgl. §. 192).

3) Sehr reines Kresol kann mit Leichtigkeit aus Toluidin erhalten werden. Man behandelt salpetersaures Toluidin mit salpetriger Säure, führt das gebildete salpetersaure Diazotoluol in schwefelsaures Diazotoluol über, und zersetzt dieses durch Kochen mit Wasser (vgl. §. 181).

Das Kresol wird gewöhnlich als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die bei  $203^\circ$  siedet und bei  $-18^\circ$  noch nicht erstarrt. Das reine, aus Toluidin dargestellte Kresol ist fest und kristallisirbar. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas siedet das Kresol ohne Veränderung zu erleiden, bei  $201^\circ$ ; bei wiederholter Destillation an der Luft erfährt es eine partielle Zersetzung, indem es jedesmal einen theerartigen Rückstand lässt, während zugleich ein Theil unter  $200^\circ$  übergeht, der aus Phenol bestehen soll.

\*) Williamson u. Fairlie, Ann. Chem. Pharm. XCII. 319. — Duclos, ibid. CIX. 135. — Städeler, ibid. LXXVII, 24.

\*\*) Zeitschr. f. Ch. 1865. Neue Folge I. 271.

Es ist wenig löslich in Wasser, von Alkohol und Aether wird es in allen Verhältnissen gelöst. Nach Fairlie ist es fast unlöslich in Ammoniak, aber nach Duclos löst es sich darin ebenso leicht wie Phenol. Mit Kalium oder Natrium entwickelt es Wasserstoff und bildet Kresolkali oder Kresolnatron. Das letztere erzeugt mit Monochloressigsäure Kresoxacetsäure, die ein grünes, wenig lösliches Kupfersalz bildet. Starke Salpetersäure wirkt heftig auf Kresol ein; wenn dieselbe gut abgekühlt ist, entsteht Trinitrokresol. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Mononitrokresol. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Kresolsulfosäure. Wird Kresol der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure ausgesetzt, so wird Kresotinsäure gebildet. Fünffach Chlorphosphor liefert Kresylchlorür (Monochlortoluol) und phosphorsaures Kresol, welches letztere mit essigsaurem Kali essigsaures Kresol und mit Kaliumalkoholat Kresoläthyläther erzeugt. Behandelt man Kresol mit einem aus chromsauren Kali und Schwefelsäure bestehenden Oxydationsgemisch, so bildet sich das §. 286 zu beschreibende Phloron.

Die Verbindungen des Kresols mit Alkalien sind nicht näher 247 untersucht; ebenso ist für Alkohol- oder Säureradicale enthaltende Abkömmlinge fast nur die Existenz nachgewiesen. Von Substitutionsproducten sind mit Sicherheit nur Nitroderivate bekannt. Chlorsubstitutionsproducte sind aus Kresol noch nicht erhalten worden; Körper, die sich ihrer Zusammensetzung nach als solche betrachten lassen, entstehen bei Destillation des fünffach gechlorten Thymols; sie sind bei diesem beschrieben (§. 249). Für die s. g. Kresolschwefelsäure gilt das bei der Phenylschwefelsäure Gesagte; sie ist eine wahre Sulfosäure und wird deshalb später beschrieben (§. 360).

Nitrosubstitutionsproducte des Kresols. Mononitrokresol.  $C_7H_6(NO_2) \cdot OH$ . Eine auf  $60^{\circ}$  —  $70^{\circ}$  erwärmte wässrige Lösung von Kresol nimmt beim vorsichtigen Zusetzen von sehr verdünnter Salpetersäure eine gelbbraune Farbe an, stösst aromatisch riechende Dämpfe aus und setzt darauf braune, öltartige Tropfen ab, die mit etwas Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Mononitrokresol bildet einen gelbbraunen, geruchlosen Syrup, der in Alkohol leicht löslich ist und thierische Gewebe dauernd gelb färbt. Es scheint mit Alkalien Verbindungen einzugehen. (Duclos).

Dinitrokresol.  $C_7H_5(NO_2)_2 \cdot OH$ . Entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kresolsulfosäure. Eine Lösung der letzteren in 5 bis 6 Th. Wasser, oder ein diesen Verhältnissen entsprechendes Gemenge von Kresol, Schwefelsäure und Wasser wird mit einer geringen Menge zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salpetersäure erwärmt, nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und abermals mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, worauf sich beim Erkal-

ten das Binitrokresol als gelbes Oel abscheidet. Es ist in Alkohol löslich, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden; bei vorsichtigem Erwärmen scheint es sich unzersetzt zu verflüchtigen, stärker erhitzt verpufft es. Von Salzen ist nur das Ammoniaksalz dargestellt, welches leicht löslich und schwierig krystallisirbar ist. (Duclos).

Trinitrokresol.  $C_7H_4(NO_2)_3 \cdot OH$ . Von Fairlie entdeckt und von Duclos genauer untersucht. Zur Darstellung dieser Verbindung fügt man abgekühlte rauchende Salpetersäure portionsweise zu ebenfalls erkaltetem Kresol; die Mischung nimmt eine rothe Farbe an und theilt sich, sobald ein dem Kresol gleiches Volum an Salpetersäure verbraucht ist, in zwei Schichten, von denen die obere, tief rothe, das Trinitrokresol enthält, während die untere eine schwarze theerige Masse darstellt. Man kann auch nach der zur Darstellung von Binitrokresol gegebenen Vorschrift verfahren, und dieses mit der überstehenden Flüssigkeit eindampfen. Das Trinitrokresol krystallisirt gemengt mit Oxalsäure aus, wird von dieser durch Waschen mit kaltem Wasser befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Nadeln, die 449 Th. Wasser von  $20^\circ$  und 123 Th. von  $100^\circ$  zur Lösung bedürfen und von Alkohol, Aether und Benzol leichter gelöst werden. (Duclos). Das Trinitrokresol ist demnach bedeutend schwerer löslich in Wasser als Pikrinsäure, und aus diesem Grunde ist für die Darstellung desselben ein völlig phenolfreies Kresol nicht erforderlich. (Kellner und Beilstein). Die Lösungen des Trinitrokresols reagiren sauer, haben eine gelbe Farbe und färben Haut, Wolle und Seide intensiv gelb. Etwas über  $100^\circ$  erhitzt, schmilzt es; bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung ein.

Mit Bleichkalk, sowie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelt sich der Geruch nach Chlorpikrin. Mit weingeistigem Schwefelammonium entsteht Amidodinitrokresol.

Von den Salzen krystallisirt das Kaliumsalz  $C_7H_3(NO_2)_3OK$  in kleinen, orangerrothen Nadeln, die in Wasser mässig löslich sind und die in stärkerer Hitze wie pikrinsaures Kali verpuffen. Das Ammoniaksalz bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Bleisalz wird durch Vermischen verdünnter, siedender Lösungen von trinitrokresylsaurem Ammoniak und essigsäurem Blei dargestellt und scheidet sich beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln aus, die gegen Wasser eine mittlere Löslichkeit zeigen.

Von Amidoderivaten ist nur das Amidodinitrokresol\*) dargestellt. Es entsteht, wenn eine alkoholische Lösung von Trinitrokresol mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Die tief rothe Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit sehr

\*) Kellner und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 164.

verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch das Amidodinitrokresol als sehr dunkel gefärbter Niederschlag ausfällt; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder heissem Alkohol erhält man es rein. Es stellt dann gelbe Nadeln dar, die sich nur wenig in heissem Wasser lösen und in kaltem so gut wie unlöslich sind, von Alkohol und Aether aber leicht gelöst werden. Die Salze desselben sind meist nur wenig löslich. Unter ihnen ist das Magnesiumsalz besonders charakteristisch; es wird beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen des Ammoniumsalzes und schwefelsaurer Magnesia in kleinen Krystallen erhalten, die aus warmem Wasser in zolllangen Spiessen anschiessen.

Während für das eben abgehandelte Phenol von der Formel  $C_7H_8O$  248. drei durch relativ verschiedene Stellung der Methyl- und Hydroxylgruppe bedingte Isomere möglich erscheinen, so sind für das jetzt zu betrachtende:  $C_8H_{10}O$  dadurch noch mehr Isomerieen denkbar, dass hier anstatt zweier Methylseitenketten auch eine Aethylgruppe vorkommen kann.

Bis jetzt ist nur ein Phenol von dieser Formel genauer beschrieben, nämlich das Phlorol; es ist, wie §. 244 erwähnt, wahrscheinlich Aethylphenol.

H. Müller\*) erwähnt noch ein im Steinkohlentheer vorkommendes Xylylphenol, und Rembold\*\*) giebt an, dass der in Kalilauge lösliche Theil des Aloëols (so bezeichnete Robiquet das Product der Destillation der Aloë mit Aetzkalk) nach Eigenschaften und Zusammensetzung Xylylalkohol sei. Ob diese letzteren Verbindungen identisch sind und in welchen Beziehungen die drei erwähnten Substanzen zu den durch Zersetzung der Diazverbindungen des Xylols und des Aethylbenzols zu erhaltenen Phenolen stehen, ist noch nicht ermittelt.

Phlorol. Phlorylalkohol.  $C_8H_9.OH$ . Wurde 1857 von Hlasiwetz\*\*\*) durch Destillation des phloretinsäuren Baryts mit Kalk erhalten. Hofmann †) führt es auch unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen auf (vgl. §. 26). Das Phlorol ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von aromatischem, an Phenol erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet gegen  $220^{\circ}$  und wird beim Abkühlen auf  $-18^{\circ}$  nur dickflüssig und nicht fest. Sein spec. Gew. wurde für  $12^{\circ} = 1,0374$  gefunden. In Wasser ist es nur wenig löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es dagegen leicht gelöst. Hierbei entsteht, wie es scheint, eine Sulfosäure, die mit Baryt ein lösliches und leicht

\*) H. Müller, Zeitschr. f. Chem. 1865. 271.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. 186.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. CII. 166.

†) International exhibition, Reports. 121.

zersetzbares Salz giebt. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen mit dem Phlorol Substitutionsproducte. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium entsteht Phloretinsäure. (Kolbe und Lautemann).

Ein Bromsubstitutionsproduct wird bei Behandlung von Phlorol mit Brom erhalten und bleibt nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms als weisse krystallinische Masse zurück, die sich in Alkohol, aber nicht in Wasser löst.

Trinitrophlorol:  $C_8H_6(N\Theta_2)_3 \cdot \Theta H$  entsteht unter heftiger Reaction beim Eintragen von Phlorol in abgekühlte, starke Salpetersäure. Nachdem die ausgeschiedenen Harztropfen durch längeres Erwärmen gelöst sind, lässt man erkalten und erhält dadurch die Verbindung in gelben Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können.

249. Thymol:  $C_{10}H_{13} \cdot \Theta H^*$ ). Alle im Vorhergehenden beschriebenen Phenole treten als Zerstörungsproducte organischer Materien durch hohe Temperatur auf; das jetzt zu betrachtende Thymol dagegen, das sich durch seine Formel und eine gewisse Aehnlichkeit im chemischen Verhalten an die Phenole anschliesst, findet sich fertig gebildet in der Natur. Es kommt gleichzeitig mit Kohlenwasserstoffen (Thymen  $C_{10}H_{16}$ ; Cymol  $C_{10}H_{14}$ , §. 32) in verschiedenen ätherischen Oelen vor; so im Monardaöl (Monarda punctata), Thymianöl (Thymus vulgaris) und dem Oel von Ptychotis ajowan.

Zur Darstellung des Thymols wird Thymianöl mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit von ungelöst bleibenden Thymen und Cymol getrennt und nachher, nach Verdünnen mit Wasser, durch Salzsäure zersetzt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es rein.

Das Thymol krystallisirt in farblosen Tafeln; es schmilzt bei  $44^{\circ}$ , kann nach dem Erkalten noch lange flüssig bleiben und siedet bei  $230^{\circ}$ . Es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt brennend, pfefferartig, löst sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser. Thymol löst im geschmolzenen Zustande Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugt Thymolnatron  $C_{10}H_{13} \cdot \Theta Na$ . Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsproducte; Schwefelsäure bildet eine krystallisirbare Sulfosäure; bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht ein dem Chinon verwandter Körper, das Thymoyl. (§. 287.). Durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium wird Thymotinsäure gebildet.

Die Kali- und Natronverbindung sind leicht löslich in Wasser und Alkohol

\*) Vgl. bes. Arppe Ann. Chem. Pharm. LVIII. 41; Dovery, ibid LXIV. 374. — Lallemand, ibid. CI. 119; CII. 119. — Haines, Jahresber. 1856, 622. Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 307; XCIII. 269.

und werden schon durch Kohlensäure zerlegt. Eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\cdot\text{ONa}$  kann auch durch Ueberleiten von Thymoldampf über rothglühenden Natronkalk erhalten werden und bildet eine in der Hitze flüssige, beim Erkalten erstarrende Masse. Geschmolzenes Thymol absorbiert Ammoniakgas, das aber beim Erstarren langsam wieder entweicht.

Thymoläthyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)^*$  bildet sich beim Erhitzen von Thymolnatron mit Jodäthyl auf  $100^\circ$  und stellt eine bei  $222^\circ$  siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von aromatischem, an Mohrrüben erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird durch concentrirte Kalilauge selbst in der Wärme nicht verseift. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und erzeugt eine in Wasser lösliche Verbindung. (Jungfleisch).

Ueber die Substitutionsproducte des Thymols liegen fast nur die Angaben von Lallemand vor, die indessen ziemlich widersprechender Art sind und weiterer Bestätigung, beziehungsweise Berichtigung, in hohem Grade bedürftig erscheinen.

Wenn Chlor in der Kälte so lange auf Thymol einwirkt, bis dieses um  $\frac{2}{3}$  seines Gewichtes zugenommen hat, so scheiden sich zuweilen gelbliche Nadeln von Trichlorthymol aus, die durch Umkrystallisiren aus Aetherweingeist rein erhalten werden. Diese Verbindung schmilzt bei  $61^\circ$  und zersetzt sich gegen  $180^\circ$ ; sie verwandelt sich durch concentrirte Schwefelsäure bei  $100^\circ$  in ein farbloses, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, das aus Trichlorphenol bestehen soll.

Bei länger fortdauernder Einwirkung des Chlors auf das Thymol erhält man ein rothgelbes, zähes Oel, in welchem sich allmählig harte Krystalle bilden, die, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, die Formel des fünfmal gechlorten Thymols:  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_5\cdot\text{OH}$  besitzen. Das Pentachlorthymol schmilzt bei  $98^\circ$ ; stärker erhitzt zersetzt es sich gegen  $200^\circ$  in Salzsäure, Propylen (früher für Biformen  $\text{C}_2\text{H}_8$  ausgegeben), einen im Retortenhalse erstarrenden Körper und Kohle. Das feste Product ist nach Lallemands Angaben  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$  zusammengesetzt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei  $150^\circ$  und ist vielleicht Tetrachlorkresol.

Durch Erhitzen von unreinem fünfmal gechlortem Thymol, wie dasselbe durch Behandlung von Thymol mit überschüssigem Chlorgas im zerstreuten Licht, und mehrstündiges Aussetzen des Productes an das Sonnenlicht erhalten wird, entsteht Salzsäure, Propylen, ein Körper von der Zusammensetzung des Bichlorcumols  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , ein festes Product  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$  und Kohle. Die Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$ , möglicherweise Trichlorkresol, schmilzt bei  $95^\circ$ , siedet bei  $270^\circ$  und giebt mit Ammoniak und Kali krystallisirbare Verbindungen.

Pentabromthymol bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Thymol im Sonnenlichte und lässt sich aus Aether krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen liefert es keinen Kohlenwasserstoff.

Dinitrothymol:  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{OH}$  erhielt Lallemand durch vorsichtiges

\*) Jungfleisch, Zeitschr. f. Chem. 1865, 531.

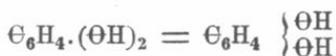
Zusetzen von Salpetersäure zu einer wässrigen Lösung von Thymolsulfosäure. Es scheidet sich als röthliches, bald erstarrendes Oel aus; in reinem Zustande schmilzt die Verbindung bei  $55^{\circ}$ , ist sehr wenig löslich in Wasser, löst sich aber fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es giebt gut krystallisirende Salze, von denen das in Wasser sehr wenig lösliche Kalisalz orangegelbe oder rubinrothe Farbe zeigt, je nachdem es wasserhaltig oder wasserfrei ist.

Das Trinitrothymol entsteht aus der vorigen Verbindung beim Lösen derselben in abgekühlter Salpeterschwefelsäure und scheidet sich auf Wasserzusatz in gelblich weissen Flecken aus. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt stellt es citronengelbe Nadeln dar, die bei  $110^{\circ}$  schmelzen. Die Salze sind löslicher als die des Dinitrothymols; sie sind gelb oder blass orangegelb und zersetzen sich alle gegen  $150^{\circ}$  unter Explosion.

Das Trinitrothymol sowohl als das Dinitrothymol sollen beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure in krystallisirbare Aether übergehen.

### Bihydroxylderivate, zweiatomige Phenole.

250. Wenn zwei Wasserstoffatome des Benzols durch den Wasserrest  $\Theta H$  vertreten werden, so entstehen die §. 184 schon erwähnten Bihydroxylderivate oder Bioxylderivate des Benzols.



Diese Substanzen können natürlich auch auf das Phenol bezogen, und als Phenol angesehen werden, in welchem ein Wasserstoff des Benzolrestes  $C_6H_5$  durch den Wasserrest  $\Theta H$  vertreten ist. Man könnte sie, dieser Auffassung entsprechend, als Oxyphenole bezeichnen.

Die Theorie deutet die Existenz dreier Substanzen von dieser Formel an (vgl. §. 17), deren Isomerie dadurch veranlasst wird, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten befinden. Man kennt in der That drei Körper, die, ihrem ganzen Verhalten nach, als Bihydroxylderivate des Benzols angesehen werden müssen. Es sind: das Hydrochinon, das Resorcin und das Brenzcatechin.

Diese drei Modificationen des Bihydroxybenzols entsprechen den drei früher beschriebenen Modificationen des Monojodphenols (vgl. §. 203), und sie können, wie Körner gezeigt hat, aus diesen durch Einwirkung von schmelzendem Kali dargestellt werden. Sie reihen sich demnach den §. 198 zusammengestellten drei Reihen von Biderivaten des Benzols in folgender Weise ein:

	Orthoreihe.	Parareihe.	Metareihe.
$C_6H_4J \cdot \Theta H$ . .	Orthojodphenol.	Parajodphenol.	Metajodphenol.
$C_6H_4 \cdot (\Theta H)_2$ . .	Hydrochinon.	Resorcin.	Brenzcatechin.

Für die Stellung des Hydrochinons in der Orthoreihe ist ausserdem noch die Thatsache beweisend, dass das gewöhnliche Oxydationsproduct

des Hydrochinons, das Chinon, auch durch Oxydation des Phenylendiamins erhalten werden kann, welches letztere dem gewöhnlichen Jodanilin und folglich auch dem aus ihm entstehenden Orthojodphenol analog ist.

Es wurde früher erwähnt, (§. 3) das Hydrochinon leite sich vielleicht nicht von der geschlossenen Kette des Benzols, sondern von der offenen Kette  $C_6H_8$  ab. Diese Auffassung würde zu einer verhältnissmässig einfachen Interpretation des aus dem Hydrochinon entstehenden Chinons, und aller weiteren Umwandlungsproducte beider führen. Man hätte zu Gunsten dieser Anschauungsweise den Umstand anführen können, dass, verschiedenen Angaben nach, Brenzcatechin und Hydrochinon gleichzeitig als Spaltungsproducte einer und derselben Verbindung auftreten.

Seitdem Körner gezeigt hat, dass das aus Jodanilin dargestellte, reine Orthojodphenol beim Schmelzen mit Kali nur Hydrochinon liefert, während Kekulé andererseits fand, dass die Metaphenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali nur Brenzcatechin erzeugt, kann es als nachgewiesen betrachtet werden, dass das Hydrochinon das der Orthoreihe zugehörige Bihydroxybenzol ist.

Dafür, dass das Hydrochinon sich von der geschlossenen Kette  $C_6H_6$  des Benzols ableitet, ist ausserdem noch die von Gräbe in neuester Zeit gemachte Beobachtung beweisend; die nämlich, dass das vom Chinon sich ableitende Chloranil, bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid gewöhnliches Perchlorbenzol erzeugt.

Wenn also bei der Zersetzung einer und derselben Substanz gleichzeitig Hydrochinon und Brenzcatechin gebildet werden, so erklärt sich dies entweder, wie bei der Chinasäure, aus der Constitution der sich zersetzenden Verbindung, oder es hat wohl seinen Grund darin, dass die sich zersetzenden Materien Gemische zweier isomerer Modificationen sind, genau wie das aus Phenol dargestellte Monojodphenol (§. 203).

**Chemischer Charakter.** Ueber das allgemeine Verhalten der 251. Bihydroxybenzole genügen wenige Worte, da dieser Gegenstand schon gelegentlich der Hydroxylderivate überhaupt besprochen wurde (§. 185), und da zudem die Bioxybenzole verhältnissmässig wenig untersucht sind.

Salzartige Verbindungen der Bihydroxybenzole sind nur sehr wenige bekannt, sie sind zum grössten Theil leicht zersetzbar. Auch Aetherarten mit Alkoholradicalen hat man aus den Bihydroxybenzolen selbst bis jetzt nicht dargestellt; ein Körper, der offenbar als Monomethyläther des Brenzcatechins betrachtet werden muss, ist später beschrieben (vgl. Guajacol §. 282); als Monomethyläther eines nitrirten Bihydroxybenzols ist wahrscheinlich das §. 242 erwähnte Oxy-nitranisol anzusehen. Einatomige Säureradicalen sind in das Resorcin und in das Brenzcatechin eingeführt worden; man hat aus beiden Biacetyl-derivate erhalten.

Dass die beiden Hydroxygruppen, aller Wahrscheinlichkeit nach, beim Erhitzen mit Zinkstaub durch Wasserstoff, und bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid durch Chlor werden ersetzt werden können, wurde §. 185 bereits erwähnt. Bis jetzt sind diese Reactionen für keins der drei isomeren Bihydroxybenzole verwirklicht.

Auch die Substitutionsderivate der Bihydroxybenzole sind

nur sehr unvollständig bekannt. Für das Hydrochinon kennt man vier Chlorsubstitutionsproducte und ausserdem ein Tetrabromderivat. Aus dem Resorcin ist Tribromresorcin erhalten worden.

Nitroderivate sind bis jetzt aus keinem der drei Bihydroxylbenzole dargestellt worden. Man kennt indess ein Binitrohydrochinon; und ausserdem eine der Pikrinsäure ähnliche Säure, die offenbar als Trinitroderivat eines Bihydroxylbenzols und zwar des Brenzcatechins anzusehen ist, sie wird meist als Styphninsäure bezeichnet (§. 272).

Als ein Amidoderivat eines Bihydroxylbenzols ist vielleicht das §. 293 beschriebene, aus Phloroglucin entstehende Phloramin anzusehen.

Sulfosäuren sind aus dem Hydrochinon und aus dem Resorcin erhalten worden (vgl. §. 294).

Das Hydrochinon zeigt in mancher Hinsicht ein bemerkenswerthes und von dem des Resorcins und des Brenzcatechins abweichendes Verhalten. Es liefert namentlich bei Oxydation, durch directen Verlust von zwei Atomen Wasserstoff, einen eigenthümlichen, als Chinon bezeichneten Körper:  $C_6H_4O_2$ . Ob aus diesem eigenthümlichen Verhalten des Hydrochinons, welches nachher noch ausführlicher erörtert werden soll (§. 254), der Schluss gezogen werden kann, das Hydrochinon sei dasjenige Bihydroxylbenzol, in welchem sich die beiden Hydroxylgruppen an benachbarten Orten befinden, kann für den Augenblick nicht mit Bestimmtheit entschieden werden.

Ogleich das Hydrochinon jedenfalls mit besonderer Leichtigkeit zwei Atome Wasserstoff zu verlieren und so Chinon zu erzeugen im Stande ist, und obgleich diese Reaction bis jetzt weder für das Resorcin noch für das Brenzcatechin beobachtet wurde, so ist es doch immerhin bemerkenswerth, dass ein mit dem Chinon isomerer Körper existirt, das Umbelliferon, und dass dieses bei Einwirkung von schmelzendem Kali in Resorcin übergeführt wird. Vielleicht steht also das Umbelliferon zum Resorcin in derselben Beziehung wie das Chinon zum Hydrochinon. Es verdient weiter Erwähnung, dass aus dem vom Brenzcatechin sich herleitenden Guajacol, und aus dem mit ihm homologen Kreosol (§. 283) bei Einwirkung von Chlor Substanzen gebildet werden, welche mit den Chlorsubstitutionsproducten des Chinons homolog sind, und mit diesen grosse Aehnlichkeit zeigen (vgl. §. 288).

252. **Bildung.** Von den verschiedenen Bildungsweisen können hier nur diejenigen nochmals kurz zusammengestellt werden, die von theoretischem Gesichtspunkt aus besonderes Interesse bieten (vgl. §. 186).

1) Aus Monohydroxylbenzol (Phenol) können in verschiedener Weise Bihydroxylbenzole erhalten werden.

a) Die Monojodphenole liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat Bihydroxylbenzole. Lautemann hatte so aus dem aus Jodsalicylsäure dargestellten Jodphenol einen Körper erhalten, der die Reactionen des Brenzcatechins zeigte. Körner zeigte dann, dass die drei isomeren Modifica-

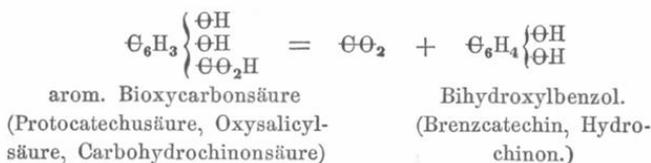
tionen des Bihydroxylbenzols, das Hydrochinon, das Resorcin und das Brenzcatechin aus den entsprechenden drei Modificationen des Monojodphenols gewonnen werden können.

b) Die aus Phenol entstehenden Sulfosäuren (§. 350) erzeugen beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Bihydroxylbenzole. Aus der einen Modification der Phenolsulfosäure wird leicht Brenzcatechin erhalten; die andere Modification liefert Resorcin. (Kekulé.)

c) Das Phenol wird sich voraussichtlich auch dadurch in Bihydroxylbenzole umwandeln lassen, dass man die beiden Modificationen des Mononitrophenols reducirt, die entstehenden Amidophenole in Diazoderivate umwandelt und diese durch Wasser zersetzt. Diese Reihe von Reactionen ist bis jetzt für kein Amidophenol verwirklicht und auch bei Zersetzung der aus Amidonitrophenol und Amidodinitrophenol entstehenden Diazoverbindungen erhielt Griess keine wohlcharakterisirte Producte. Dagegen ist aus der vom Amidonitroanisol sich ableitenden Diazoverbindung ein Körper erhalten worden, der offenbar der Monomethyläther eines nitrirten Bihydroxylbenzols ist. Griess bezeichnet diese Substanz als Oxynitroanisol. (§. 242).

2) Von Interesse für die Constitution der sich zersetzenden Substanz ist die von Müller beobachtete Bildung von Brenzcatechin bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Guajacol (§. 282). Es entsteht dabei gleichzeitig Jodmethyl; die Reaction zeigt also, dass das Guajacol zum Brenzcatechin in ähnlicher Beziehung steht, wie das Anisol zum Phenol; sie beweist, dass es ein Methyläther des Brenzcatechins ist.

3) Dass bei Zersetzung aromatischer Bioxycarbonsäuren Bihydroxylbenzole gebildet werden, wurde §. 186 schon erwähnt. Man hat:



Eine ausführlichere Besprechung der Frage, welche Bioxycarbonsäuren bei Zersetzung Brenzcatechin, welche anderen dagegen Hydrochinon liefern, muss der specielleren Beschreibung der sich zersetzenden Säuren vorbehalten bleiben. Es muss indessen jetzt schon bemerkt werden, dass in der Geschichte der aromatischen Bioxycarbonsäuren einige Unsicherheit und wohl auch Verwirrung herrscht, und dass, wie es scheint, verschiedene Säuren bisweilen mit denselben Namen bezeichnet werden, und umgekehrt.

4) Aus Chinasäure entsteht, schon bei Zersetzung durch Hitze, gleichzeitig Hydrochinon und Brenzcatechin. Die Theorie dieser Spaltung kann erst gelegentlich der Chinasäure gegeben werden.

Das Auftreten der Bihydroxylbenzole bei der Zersetzung complicirter zusammengesetzter Materien wird gelegentlich der einzelnen hierher gehörigen Verbindungen erwähnt.

253. Homologe der Bihydroxylbenzole. Die Theorie deutet die Existenz von Körpern an, die mit den drei Modificationen des Bihydroxylbenzols homolog, und zwar in verschiedener Weise homolog sein können. Alle Substanzen der Art sind §§. 275 ff. besprochen. An diese Körper reihen sich dann ausserdem einige Verbindungen an, die mit dem vom Hydrochinon sich herleitenden Chinon oder dessen Substitutionsderivaten homolog sind (§. 286).

### Hydrochinon, Chinon und Derivate.

Es wurde oben bereits erwähnt, dass das Hydrochinon in mancher Hinsicht ein eigenthümliches und von dem der isomeren Bihydroxylbenzole: Resorcin und Brenzcatechin, abweichendes Verhalten zeigt, dessen Ursache vielleicht darin zu suchen ist, dass im Hydrochinon die zwei den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Hydroxylgruppen benachbarte Orte einnehmen.

Das Hydrochinon erzeugt zunächst bei Oxydation mit Leichtigkeit Chinon, indem es geradezu zwei Atome Wasserstoff verliert. Die Constitution des Chinons und seine Beziehung zum Hydrochinon ergeben sich leicht aus folgenden Formeln:



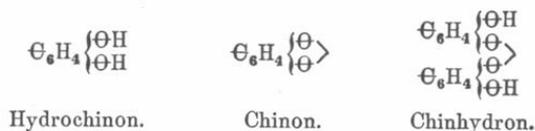
254. Das Chinon kann also als ein Benzolderivat angesehen werden, in welchem, wie in dem Hydrochinon, zwei Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffgruppe an zwei Verwandtschaften gebunden sind, welche zwei verschiedenen Sauerstoffatomen angehören. Diese zwei Sauerstoffatome stehen aber, ausserhalb, durch ihre noch verwendbaren Verwandtschaftseinheiten in Verbindung, während sie beim Hydrochinon durch Wasserstoff gesättigt sind \*). Die Bildung des Chinons aus Hydrochinon ist bei dieser Anschauungsweise leicht verständlich; sie zeigt zudem eine gewisse Analogie mit der Bildung einiger Bioxyde und Bisulfide, mit der Bildung der Azoderivate und namentlich mit der des §. 228 beschriebenen, aus Triamidophenol entstehenden Azoamidophenols. Bei Einwirkung reducirender Agentien geht das Chinon durch directe Aufnahme von Wasserstoff wieder leicht in Hydrochinon über.

Die §. 288 beschriebenen Derivate des Guajacols und des Kreosols und ausserdem ein mit dem Chinon homologer Körper, der §. 287 beschrieben wird, das Thymoill, könnten in ähnlicher Weise gedeutet werden. Man müsste aber die Annahme machen, das eine Sauerstoffatom stehe nicht direct mit dem anderen

\*) Vgl. auch: Gräbe, Zeitschr. f. Chemie. 1867. 39.

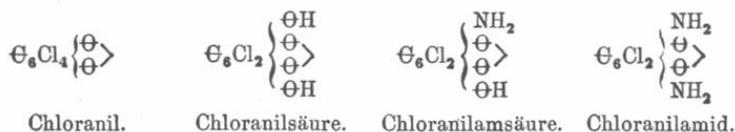
Sauerstoff in Verbindung, es sei vielmehr mit dem als Alkoholradical vorhandenen Kohlenstoff gebunden, und man hätte so wesentlich verschiedene Formeln, für Substanzen, die den jetzigen Angaben nach, sehr ähnliche Eigenschaften zu besitzen scheinen.

Sowohl bei unvollständiger Oxydation des Hydrochinons, als bei unvollständiger Reduction des Chinons, entsteht eine Substanz, die als eine Verbindung von Hydrochinon mit Chinon angesehen werden und die in der That auch durch directe Vereinigung beider erhalten werden kann. Die Constitution dieses Körpers, der als Chinhydron bezeichnet wird, und seine Beziehungen zum Hydrochinon und Chinon werden wohl durch folgende Formeln ausgedrückt:



Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Chlor- und die Brom-substitutionsproducte des Hydrochinons und namentlich des Chinons. Aus dem Hydrochinon sind durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom bis jetzt keine Substitutionsproducte erhalten worden. Aus dem Chinon dagegen erhält man leicht Substitutionsderivate, und man kann diese ausserdem aus verschiedenen Körpern darstellen, welche bei geeigneten Zersetzungen normales Chinon zu liefern im Stande sind. Die substituirten Chinone gehen dann, bei Einwirkung reducirender Substanzen, durch directe Aufnahme von Wasserstoff, in substituirte Hydrochinone über. Man hat so, für das Chinon sowohl als für das Hydrochinon, Substitutionsproducte darstellen können, welche 1, 2, 3, oder 4 Atome Chlor enthalten; man kennt ausserdem für beide ein Bromderivat mit 4 Atomen Brom.

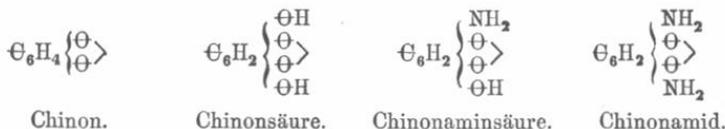
Das Tetrachlorchinon (Chloranil) zeigt nun die bemerkenswerthe Eigenschaft zwei seiner Chloratome mit Leichtigkeit gegen den Wasserrest  $\ominus\text{H}$ , oder gegen den Ammoniakrest  $\text{NH}_2$ , oder auch gleichzeitig gegen beide austauschen zu können. Es erzeugt bei Einwirkung von Alkalien die Chloranilsäure, bei Behandlung mit Ammoniak, je nach den Bedingungen des Versuchs, die Chloranilamsäure oder das Chloranilamid. Die Constitution dieser drei Verbindungen ergibt sich wohl aus folgenden Formeln:



Das Tetrabromchinon (Bromanil) zeigt genau dasselbe Verhalten, Kekulé, Aromat. Substanzen.

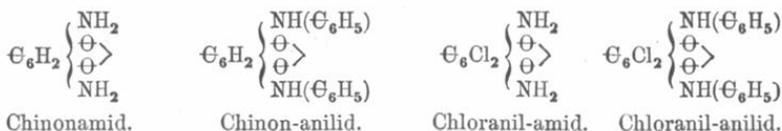
es liefert eine Bromanilsäure, eine Bromanilamsäure und ein Bromanilamid.

Alle diese Substanzen können als Substitutionsderivate von Verbindungen angesehen werden, die bis jetzt nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt sind. Man hätte:



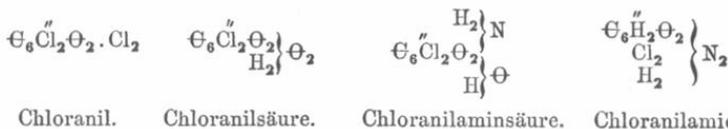
Man sieht leicht, dass die Chinonsäure (und folglich auch ihre Substitutionsderivate) zu dem noch unbekanntem Tetrahydroxybenzol:  $C_6H_2(\ominus H)_4$ , genau in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zu dem Bihydroxybenzol: Hydrochinon.

Wenn auch, wie eben erwähnt, die Chinonsäure, die Chinonaminsäure und das Chinonamid bis jetzt nicht dargestellt sind, so kennt man doch wenigstens ein der letzteren Verbindung analoges Anilinderivat, das Chinonanilid; es entsteht bei Einwirkung von Chinon auf Anilin. Man hat ausserdem aus Tetrachlorchinon (Chloranil) eine entsprechende Verbindung erhalten, die als Substitutionsproduct dieses Chinonanilids anzusehen ist; das dem Chloranilamid analoge Chloranilanilid. Man hat:



Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens des Tetrachlorchinons (Chloranils) liegt wohl in der Anhäufung von Chlor und Sauerstoff in dieser Verbindung. Man kann sich vorstellen, dass durch diese Anhäufung zwei Chloratome des doppelten Austausches fähig werden.

Die ältere Typentheorie drückte dieses Verhalten dadurch aus, dass sie das Chloranil als das Bichlorid eines Radicales ansah; sie kam so zu folgenden Formeln:



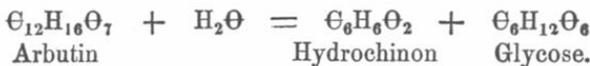
Eine weitere Ausdehnung dieser Ansicht führte dann dazu das Chinon selbst als ein Hydrür anzusehen:  $C_6H_2\Theta_2 \cdot H_2$ ; seine Beziehungen zum Hydrochinon liessen sich nicht mehr ausdrücken. Andere Chemiker betrachteten das Chinon als ein freies Radical; das Hydrochinon als das entsprechende Hydrür;

in den oben erwähnten Abkömmlingen mussten dann andere Radicale angenommen werden.

Es wird später, gelegentlich der Sulfosäuren (§. 364.) gezeigt werden, dass dieses eigenthümliche Verhalten des Chloranils sich auch bei Bildung von Sulfosäuren wiederholt; und ferner, dass auch die vom Hydrochinon sich ableitenden Sulfosäuren ein entsprechendes Verhalten zeigen.

Die Verbindungen des Chinons und resp. des Tetrachlorchinons (Chloranils) mit Schwefelwasserstoff und mit schwefeliger Säure können hier nicht ausführlicher besprochen werden, da sie noch verhältnissmässig wenig erforscht sind. (vgl. §§. 257. 260.).

Hydrochinon\*):  $C_6H_6O_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$ . Das Hydrochinon <sup>255.</sup> wurde zuerst, wenngleich in sehr unreinem Zustand von Pelletier und Caventou durch trockne Destillation der Chinasäure erhalten und als Brenzchinasäure bezeichnet. Seine eigentliche Entdeckung und nähere Untersuchung verdankt man Wöhler (1844). Es entsteht leicht bei Einwirkung reducirender Substanzen auf Chinon (§. 259.). Es bildet sich, neben Benzoësäure, Benzol und Phenol, und, nach Zwenger und Himmelmann, stets auch neben etwas Brenzcatechin, bei trockner Destillation der Chinasäure. (Wöhler). Aus derselben Säure kann es auch durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhalten werden. (Hesse). Das Hydrochinon ist ferner ein Spaltungsproduct des Arbutin's (aus *Arbutus* oder *Arcostaphylos uva ursi*); es entsteht aus diesem bei Einwirkung von Emulsin (Kawalier), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Strecker), und bei trockner Destillation (Zwenger und Himmelmann).



Der aus Arbutin durch Emulsin dargestellte Körper ist früher als Arcutivin bezeichnet, aber von Strecker als Hydrochinon erkannt worden. Auch das Ericinon, welches Uloth durch trockne Destillation der Extracte vieler Pflanzen (namentlich aus der Familie der Ericineen) erhalten hatte, ist nichts Andres als Hydrochinon; sein Auftreten erklärt sich daraus, dass diese Pflanzen Chinasäure oder Arbutin enthalten; in der That ist von Zwenger im Kraut der Heidelbeere Chinasäure, und von Zwenger und Himmelmann in *Pyrola umbellata* Arbutin nachgewiesen worden.

\*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XLV. 354; LI. 145; LXIX. 294. — Kawalier, ibid. LXXXIV. 356; Strecker, ibid. CVII. 228; Uloth, ibid. CXI. 222. — Hesse, ibid. bes. CX. 200; CXIV. 294, 296, 297, 301; Clémén, ibid. CX. 357; Körner. Ibid. CXXXVII. 216. und Compt. rend. LXIII. 564.

Von theoretischer Wichtigkeit sind namentlich noch die folgenden Bildungsweisen. Die als Carbohydrochinonsäure bezeichnete Modification der Dihydroxylbenzocarbonsäure zerfällt beim Erhitzen geradeauf in Kohlensäure und Hydrochinon (Hesse). (vgl. §. 186, 252 u. auch 271.) Das Monojodphenol (§. 203.) liefert, wenn es mit Kalihydrat auf  $180^\circ$  erhitzt wird, viel Hydrochinon. (Körner). (vgl. §. 186).

Darstellung. 1) Aus Chinon. Man leitet in eine wässrige Lösung von Chinon, die noch Chinon suspendirt enthalten kann, schweflige Säure bis zur Entfärbung. Man dampft bei gelinder Wärme bis zur Krystallisation ein, oder man entzieht der wässrigen Lösung das Hydrochinon durch Aether, verdunstet und krystallisirt aus Wasser um (Wöhler). 2) Man unterwirft Chinasäure der trocknen Destillation, löst das Product, zur Entfernung theerartiger Materien, in wenig warmem Wasser, entfernt die beim Erkalten auskrystallisirende Benzoesäure durch Filtration und destillirt dann, so lange mit dem Wasser noch ölige Tropfen übergehen. Man entfernt so Benzol, Phenol und etwas salicylige Säure. Der Rückstand setzt beim Erkalten nochmals Benzoesäure ab; fügt man dann Wasser zu, so scheidet sich eine braune Materie aus; das Filtrat liefert beim Verdunsten Hydrochinon (Wöhler). 3) Trägt man Bleisuperoxyd in eine wässrige Lösung von Chinasäure so entweicht schon in der Kälte Kohlensäure. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt, engt das Filtrat durch Verdampfen ein und entzieht dem Rückstand, welcher viel chinasaures Blei enthält, das Hydrochinon durch Schütteln mit Aether (Hesse). 4) Aus Jodphenol kann, bei einiger Uebung, mit Leichtigkeit Hydrochinon erhalten werden. Wendet man reines, aus Jodanilin dargestelltes Orthojodphenol an, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Man erhitzt in einer silbernen oder eisernen Schale Kalihydrat auf etwa  $150^\circ$ , indem man, wenn einigermassen trocknes Kalihydrat angewandt wurde, so viel Wasser zusetzt, dass die Masse bei der angegebenen Temperatur schmilzt. Man giebt dann Orthojodphenol zu, rührt um, und erhitzt bis etwa  $180^\circ$ . Sobald die Reaction beendet ist giesst man in Wasser, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether. Durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstands aus Wasser erhält man reines Hydrochinon. Statt des aus Jodanilin dargestellten Orthojodphenols kann auch das durch Einwirkung von Jod und Kali auf Phenol entstehende Jodphenol angewandt werden. Die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats findet dann schon bei  $160^\circ - 165^\circ$  statt. Das durch Extraction mit Aether gewonnene Product enthält aber neben Hydrochinon etwas Brenzcatechin. Zur Trennung beider setzt man der wässrigen Lösung essigsäures Blei zu so lange noch ein Niederschlag entsteht. Man entfernt durch Filtration die unlösliche Bleiverbindung des Brenzcatechins, fällt aus der Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Krystallisation ein. (Körner).

Das Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in Form farbloser, durchsichtiger, meist säulenförmiger, rhombischer Krystalle; durch Sublimation erhält man glänzende, der Benzoesäure ähnliche Blättchen. Es schmilzt bei  $177,5$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei  $163^\circ$  krystallinisch erstarrt. Es ist in Wasser, namentlich in der Wärme sehr löslich; auch von Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert, wird aber bei raschem Erhitzen zersetzt.

**Umwandlungen und Zersetzungen.** Das Hydrochinon zerfällt, wenn es in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet wird, in Chinon und Wasserstoff (Hesse); beim Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt, ein anderer zerfällt, unter Bildung von Chinon und Chinhydron. Bei Oxydation liefert es leicht Chinon. Chinon der Sauerstoff der Luft führt es, unter Vermittlung von Platinschwamm oder von Kohle, in Chinon über. (Wöhler). Verdünnte Salpetersäure, salpetersaures Silber, Eisenchlorid, chromsaures Kali, etc. fallen aus einer wässrigen Lösung von Hydrochinon Chinhydron; beim Kochen geht mit den Wasserdämpfen Chinon über. Setzt man zu Hydrochinonlösung eine wässrige Lösung von essigsauerm Kupfer, so wird die Flüssigkeit direct gelb, beim Kochen entweicht Chinon und es scheidet sich Kupferoxydul aus (Wöhler). Von Bleisuperoxyd scheint das Hydrochinon in wässriger Lösung nicht oxydirt zu werden; mit concentrirter Salpetersäure liefert es wesentlich Oxalsäure. (Hesse).

Chlor wirkt anfangs oxydirend auf in Wasser gelöstes Hydrochinon; bei längerer Einwirkung findet Substitution des gebildeten Chinons statt und es wird schliesslich Chloranil gebildet. Energisch wirkende Chlorgemische, z. B. Salzsäure und chlorsaures Kali, erzeugen leicht Chloranil. Von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender Schwefelsäure wird das Hydrochinon in Sulfosäuren übergeführt (§. 367.).

Ammoniak färbt die Lösung des Hydrochinons sogleich von der Oberfläche aus rothbraun, beim Verdunsten bleibt eine humusartige Materie.

**Verbindungen.** Salzartige Verbindungen des Hydrochinons sind bis jetzt nicht bekannt, ebensowenig Aetherarten. Als eine ätherartige Verbindung des Hydrochinons mit Glycose, oder wenigstens mit einem Körper, der leicht in Glycose übergeht, ist das gleich zu beschreibende Arbutin anzusehen (§. 258.).

Essigsaueres Blei fällt eine wässrige Hydrochinonlösung nicht; erst bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein blassgelber, voluminöser Niederschlag, der sich in ein gelbgrünes, schweres Pulver verwandelt, welches beim Trocknen braun wird und nach Chinon riecht. (Hesse). Löst man Hydrochinon in einer mässig concentrirten, erwärmten Bleizuckerlösung, so scheiden sich beim Erkalten schiefe, rhombische Prismen aus, die in heissem Wasser ohne Zersetzung löslich sind, aber an Aether schon in der Kälte Hydrochinon abgeben; sie enthalten die Elemente von:  $C_6H_6O_2$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $PbO$ ,  $H_2O$ . (Wöhler). Mit Schwefelwasserstoff bildet das Hydrochinon zwei Verbindungen. Leitet man in eine kalt gesättigte Lösung Schwefelwasserstoff, so scheiden sich kleine, glänzende Krystalle aus. Erwärmt man, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, bis zur Lösung, so erhält man beim Erkalten farblose, durchsichtige und sehr regelmässige Rhomboeder:  $3 C_6H_6O_2$ ,  $H_2S$ . Wird eine gesättigte, etwa  $40^\circ$  warme Hydrochinonlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich lange, farblose Prismen:  $4 C_6H_6O_2$ ,  $H_2S$ . Beide Verbindungen sind geruchlos und luftbe-

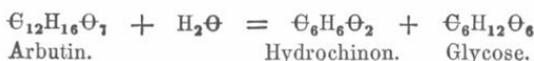
ständig, zerfallen aber beim Erhitzen, oder beim Kochen ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung in Hydrochinon und Schwefelwasserstoff. (Wöhler). Auch mit schwefliger Säure geht das Hydrochinon eine Verbindung ein. Clemm erhielt dieselbe durch anhaltendes Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Chinon. Sie scheidet sich in Form gelber, rhomboedrischer Krystalle aus:  $3 C_6H_6O_2, S O_2$ , die sich sehr leicht, namentlich beim Erwärmen, in Hydrochinon und schweflige Säure zerlegen. Aus schwefligsauren Alkalien krystallisirt das Hydrochinon meist unverändert aus; bisweilen erhält man gelbe, schweflige Säure enthaltende Krystalle, entweder Rhomboeder, die mit der von Clemm dargestellten Verbindung identisch zu sein scheinen, oder lange vierseitige Prismen (Hesse).

258. Arbutin\*):  $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2} H_2O$ . Dieser, von Kawalier in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus* oder *Arctostaphylos uva ursi*) aufgefunden und später von Strecker näher untersuchte Körper zerfällt unter dem Einfluss geeigneter Reagentien in Hydrochinon und in Glycose. Er ist also ein Glucosid des Hydrochinons; d. h. er kann als eine ätherartige Verbindung des Hydrochinons mit Glycose oder wenigstens mit einem Körper, der leicht in Glycose übergeht, angesehen werden.

Darstellung. Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus; fällt aus dem Decoct durch neutrales essigsäures Blei Gallussäure und andre Materien, aus der Lösung dann durch Schwefelwasserstoff das Blei, und dampft das Filtrat zu Syrupdicke ein. Die bei mehrtägigem Stehen sich abscheidenden Krystalle werden durch Auspressen und nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Arbutin bildet lange, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bitter schmecken. Es wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt. Die Lösung wird selbst von basisch-essigsäurem Blei nicht gefällt.

In wässriger Lösung zerfällt das Arbutin bei Einwirkung von Emulsin (Kawalier), und auch bei Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (Strecker), in Glycose und einen Körper der von Kawalier als Arctevin bezeichnet, von Strecker aber als Hydrochinon erkannt wurde:



Es ist dadurch verständlich, dass das Arbutin beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefert, und dass es bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf die wässrige Lösung Substitutionsproducte des Chinons erzeugt.

\*) Kawalier, Ann. Chem. Pharm. LXXXII. 241, LXXXIV. 356; Strecker, ibid. CVII. 228; CXVIII. 292.



bei Oxydation leicht Chinon erzeugt. Diese letztere Reaction gestattet, wie Körner gefunden hat, die directe Darstellung zahlreicher Substitutionsderivate des Chinons. Auch aus Anilin werden bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure geringe Mengen von Chinon gebildet. (Hofmann).

**Darstellung.** Man erhitzt 1 Th. Chinasäure mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, in einem geräumigen Kolben, der mit einer langen und weiten Glasröhre und einer gutgekühlten Vorlage in Verbindung steht. Sobald die Reaction beginnt entfernt man das Feuer. Das Chinon destillirt unter starker Erhitzung und lebhaftem Schäumen mit den Wasserdämpfen über. Statt reiner Chinasäure kann auch chinasaurer Kalk und selbst roher chinasaurer Kalk verwendet werden (Woskresensky, Wöhler). Die Ausbeute ist stets gering. Zur völligen Reinigung wird zweckmässig nochmals mit Wasser destillirt. Sublimation ist ungeeignet, weil stets etwas Chinhydrone gebildet wird.

**Eigenschaften.** Das Chinon wird durch Sublimation in schön goldgelben, glänzenden, durchsichtigen Nadeln erhalten; aus Wasser bildet es dunklere und weniger durchsichtige Prismen; aus Jodäthyl erhielt Hesse schöne Blätter. Es schmilzt bei  $115^{\circ},7$  zu einer Flüssigkeit die bei  $115^{\circ},2$  krystallinisch erstarrt. (Hesse); in Wasser schmilzt es schon unter  $100^{\circ}$ . Es sublimirt, und zwar langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Seine Dämpfe riechen eigenthümlich erstickend, dem Jod ähnlich. Das Chinon löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether; seine Lösungen sind goldgelb, sie färben die Haut intensiv braun. Nach Wöhler's und Frerich's Versuchen wirken 0,5 gr. nicht giftig; es gelang nicht das Chinon oder seine Umwandlungsproducte im Harn wieder aufzufinden.

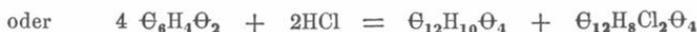
260. **Umwandlungen und Zersetzungen.** Das Chinon färbt sich, besonders durch Einwirkung des Lichtes allmählig braun; auch seine wässrige Lösung wird stets dunkler braun und setzt zuletzt ein schwarzbraunes Pulver ab (Wöhler). Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak oder Kali, so absorbirt sie den Sauerstoff der Luft, wird tief braun und scheidet eine schwarzbraune Materie aus (Laurent). Von Salpetersäure wird das Chinon rasch zerstört, es entsteht Pikrinsäure, viel Oxalsäure und etwas Blausäure. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure soll, nach vorläufigen Angaben von Schoonbroodt, ein Nitrosubstitutionsproduct erzeugen, welches durch Reduction ein basisches Amidoderivat liefert.

Von reducirenden Substanzen wird des Chinon leicht in Chinhydrone und schliesslich in Hydrochinon übergeführt. Schweflige Säure wirkt auf trocknes Chinon nicht ein, bei Anwesenheit von Wasser erzeugt sie anfangs Chinhydrone, später, besonders beim Erwärmen, Hydrochinon. In derselben Weise wirken Zinnchlorür, schwefelsaures Eisenoxydul, Zink

und Schwefelsäure und der Wasserstoffpol des galvanischen Stroms. Ueberschüssige Jodwasserstoffsäure oder Tellurwasserstoffsäure erzeugen Hydrochinon, unter Abscheidung von Jod oder Tellur; Schwefelwasserstoff ist trocken ohne Wirkung, in einer wässrigen Lösung von Chinon erzeugt er die gleich zu besprechenden Sulhydrochinone.

Verdünte Salzsäure löst das Chinon ohne Veränderung; concentrirte färbt es sogleich grünschwarz, und löst es zuletzt zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Monochlorhydrochinon enthält.

Das zuerst entstehende Zwischenproduct ist wohl Monochlorchinhydron oder vielleicht ein Gemenge von Chinhydron mit Bichlorchinhydron. Man hat:



Das Endproduct entsteht nach der Gleichung:



Chlor wirkt auf Chinon schon in der Kälte ein; es bilden sich Substitutionsproducte, und zwar besonders leicht Trichlorchinon (Woskresensky). Energisch wirkende Chlorgemische, z. B. Königswasser, und namentlich ein Gemenge von Salzsäure und chloresurem Kali, erzeugen leicht Tetrachlorchinon.

Von Schwefelsäureanhydrid oder von concentrirter Schwefelsäure wird das Chinon verkohlt. Mit trockenem Ammoniak liefert es das gleich noch näher zu besprechende Chinonamid; mit Kalihydrat soll es, unter Wasserstoffentwicklung, Chinonsäure erzeugen (Schoonbroodt). Mit festem Kalihydrat oder mit Aetzkalk färbt es sich blau. (Hesse). Von Jodäthyl wird das Chinon bei der Siedetemperatur unverändert gelöst, bei etwa 118° entstehen weisse, nicht näher untersuchte Krystalle (Hesse). Mit Anilin (Amidobenzol) erzeugt es, neben Hydrochinon, das Chinonanilid. (Hofmann).

Die wässrige Lösung des Chinons wird von neutralen Salzlösungen nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag.

Sulhydrochinone\*). Die Zusammensetzung der bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chinon entstehenden Producte ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Leitet man in eine wässrige Lösung von Chinon nur wenig Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit roth und es scheidet sich bald ein brauner, flockiger Niederschlag ab, der mit Ausnahme von etwas gleichzeitig gebildetem Chinhydron in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Wöhler bezeichnet diese Substanz als braunes Sulhydrochinon und giebt die Formel:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}$ . Setzt man das Einleiten von Schwefelwasserstoff länger fort, oder leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Chinon oder von braunem Sulhydrochinon, so scheidet sich Schwefel aus, die abfiltrirte alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe krystallinische Masse. Der so dargestellte Kör-

\*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. LI. 157; LXIX. 294.

per entspricht der Formel:  $C_6H_6O_2S^{1/2}$ ; Wöhler nennt ihn gelbes Sulhydrochinon. Die gelbe Verbindung geht durch Chinon in die braune über, unter gleichzeitiger Bildung von Chinon und Chinhydron.

Das braune Sulhydrochinon ist vielleicht eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit unverändertem Chinon:  $C_6H_4O_2, H_2S$ ; das gelbe Sulhydrochinon kann als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Chinhydron angesehen werden:  $C_{12}H_{10}O_4, H_2S$ .

Chinonamid. Trocknes Ammoniak verwandelt das Chinon, nach Woskresensky unter Auftreten von Wasser, in eine smaragdgrüne, krystallinische Masse, deren wässrige Lösung rasch schwarz wird. Die Formel dieser Verbindung, die als Chinonamid bezeichnet wird, kann wegen fehlender Stickstoffbestimmung nicht festgestellt werden\*). Wäre die Einwirkung des Ammoniaks ähnlich wie die des Anilins, so sollte, ohne Wasserbildung, neben dem dem Chinonanilid entsprechenden Chinonamid:  $C_6H_4(NH_2)_2O_2$  noch Hydrochinon oder Chinhydron gebildet werden. Woskresensky's Analysen entsprechen annähernd einem Gemenge von Chinonamid mit 2 Mol. Chinhydron; oder auch der Formel:  $3 C_6H_4O_2, NH_3$ .

Chinonsäure. Woskresensky bezeichnete mit diesem Namen eine schlecht charakterisirte Substanz, die sich als schwarzbraunes Pulver abscheidet, wenn man Chinon mit schwacher Kalilauge erwärmt und die Lösung an der Luft stehen lässt. Nach kurzen Angaben von Schoonbroodt\*\*) erzeugt das Chinon beim Erhitzen mit Aetzkali, unter Wasserstoffentwicklung, eine Chinonsäure von der Formel:  $C_6H_4O_4 = C_6H_2(HO)_2O_2$ . Genauere Angaben liegen nicht vor.

Chinonanilid:  $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_6H_2(C_6H_5 \cdot NH)_2O_2$ . Eine Lösung von Chinon in Anilin erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Lässt man aber, in grossen Mengen siedenden Alkohols, Chinon auf Anilin einwirken, so setzt die braune Lösung beim Erkalten rothbraune, fast metallglänzende Schuppen von Chinonanilid ab. Die Mutterlauge enthält Hydrochinon. (Hofmann\*\*\*).

261. Chinhydron, grünes Hydrochinon †):  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 \cdot C_6H_6O_2$ . Dieser schöne Körper kann als eine Verbindung von Hydrochinon mit Chinon angesehen werden. Er bildet sich in der That durch directe Vereinigung beider, und er wird daher stets erhalten, wenn man Hydrochinon unvollständig oxydirt, oder Chinon unvollständig reducirt.

Das schönste Chinhydron erhält man, wenn man einer concentrirten Lösung von Chinon genau die zu halber Reduction nöthige Menge wässriger schwefeliger Säure zufügt; oder indem man eine wässrige Chinonlösung in zwei Hälften theilt, die eine durch Einleiten von schwefeliger Säure gerade in Hydrochinon um-

\*) Woskresensky, Journ. f. pr. Chem. XXXIV. 215. In Betreff der Formel vgl. Gerhardt, Traité. III. 145; Strecker, Handwörterb. II. 2. 1040; Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 331.

\*\*) Jahresb. 1861. 386. — Bull. Soc. Chim. 1861. 107.

\*\*\*) Jahresb. 1863. 415.

†) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XLV. 354; LI. 152.

wandelt und dann die andre zufügt. Aus Hydrochinon erhält man es am schönsten durch Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung. Zur Darstellung des Chinhydrons können selbst verhältnissmässig verdünnte Lösungen angewandt werden und man kann z. B. die bei Darstellung des Chinons überdestillirende wässrige Flüssigkeit auf Chinhydron verarbeiten.

Das Chinhydron bildet lange, platte Nadeln von prachtvoll grüner Farbe und schönem Metallglanz, die bei starker Vergrößerung das Licht mit rothbrauner Farbe durchlassen. Es schmilzt schon bei gelinder Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit; es sublimirt theilweise in grünen Blättchen, während ein anderer Theil zersetzt wird und Chinon entwickelt. Es löst sich in heissem Wasser mit braunrother Farbe und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Von Alkohol und von Aether wird es mit gelber Farbe gelöst.

Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt; es destillirt mit den Wasserdämpfen Chinon über, während Hydrochinon neben einer braunen, theerartigen Materie zurückbleibt. Von reducirenden Substanzen wird es in Hydrochinon, von oxydirenden in Chinon umgewandelt.

Von wässrigem Ammoniak wird das Chinhydron mit tiefgrüner Farbe gelöst; die Lösung wird bald rothbraun und hinterlässt beim Abdampfen eine braune, amorphe Materie. Essigsäures Blei erzeugt mit wässrigem Chinhydron keine Fällung; auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein grünelber Niederschlag, der bald schmutzig grau wird.

### Substitutionsproducte des Hydrochinons und des Chinons.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte. Im Hydrochinon sowohl als im Chinon können die vier an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome succesive durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Die Chlorsubstitutionsproducte namentlich sind oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, und man kennt für das Hydrochinon sowohl als für das Chinon alle der Theorie nach möglichen Substitutionsproducte; einzelne derselben sind indessen bis jetzt offenbar nicht in völlig reinem Zustand erhalten worden. 262.

Die Chlorderivate des Hydrochinons sind noch nicht aus dem Hydrochinon selbst erhalten worden, sie sind sämmtlich durch Reduction der entsprechenden Chinonsubstitutionsproducte dargestellt; das Monochlorhydrochinon ausserdem durch Einwirkung von Salzsäure auf Chinon.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Chinons, und besonders die an Chlor reicheren Abkömmlinge, können durch verschiedene Reactionen und namentlich aus sehr verschiedenen Materialien erhalten werden. Sie entstehen zunächst durch Einwirkung von Chlor oder von Chlorgemischen auf Chinon; sie bilden sich ferner, wenn Chinasäure mit einem aus Chlornatrium, Braunstein und Schwefelsäure bestehenden Chlorgemisch behandelt wird; man erhält sie ausserdem durch Einwirkung von

Chlor auf eine wässrige Lösung von Arbutin. Das Tetrachlorchinon (Chloranil), und, wie es scheint, auch an Chlor ärmere Substitutionsproducte, bilden sich endlich bei Einwirkung von Chlor und besonders bei Einwirkung des aus Salzsäure und chlorsaurem Kali bestehenden, oxydirenden Chlorgemisches auf sehr viele Körper der aromatischen Gruppe; namentlich aus Phenol und aus Anilin, aus Substitutionsderivaten beider, und aus Körpern, die bei geeigneten Zersetzungen Anilin oder Phenol zu liefern im Stande sind. Dass das aus Phenol entstehende Product, welches man seither für reines Tetrachlorchinon (Chloranil) hielt, neben diesem auch Trichlorchinon enthält, ist von Gräbe vor Kurzem beobachtet worden.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Hydrochinons und des Chinons sind in physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Hydrochinon und dem Chinon sehr ähnlich; um so ähnlicher, je weniger Chlor sie enthalten. Die gechlorten Chinone gehen bei Einwirkung von reduzierenden Substanzen, namentlich von schwefliger Säure, in gechlorte Hydrochinone über. Diese können durch Oxydation in gechlorte Chinone umgewandelt werden. Bei gemässiger Oxydation werden, genau wie bei dem Hydrochinon selbst, Zwischenproducte erhalten, die als Substitutionsproducte des Chinhydrons anzusehen sind. Dieselben substituirten Chinhydrone können auch durch directe Vereinigung eines gechlorten Hydrochinons mit einem gechlorten Chinon gebildet werden.

Dass das Tetrachlorchinon (Chloranil) zwei Chloratome gegen den Wasserrest:  $\Theta H$ , oder den Ammoniakrest:  $NH_2$  auszutauschen vermag, wurde oben schon erwähnt (§. 254): die so entstehenden Producte: Chloranilsäure, Chloranilaminsäure und Chloranilamid, sind weiter unten beschrieben (§. 268). Nach Gräbe's Beobachtungen ist auch das Trichlorchinon fähig Chloranilsäure zu erzeugen. Die bei Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Tetrachlorchinon entstehenden Sulfosäuren, von welchen §. 254 schon die Rede war, sind §. 369 beschrieben.

Bromsubstitutionsproducte des Hydrochinons und des Chinons sind weit weniger untersucht als die entsprechenden Chlorverbindungen. Strecker giebt an, dass bei Einwirkung von Brom auf in Wasser gelöstes Arbutin gebromte Chinone gebildet werden. Das dem Tetrachlorchinon entsprechende Tetrabromchinon erhielt Stenhouse, neben Brompikrin, bei Behandlung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit Brom; er führte es durch Reduction in Tetrabromhydrochinon über, und er zeigte, dass es dem Tetrachlorchinon auch insofern ähnlich ist, als es Bromanilsäure, Bromanilaminsäure und Bromanilamid zu erzeugen vermag (§. 269). Dass das Tetrabromchinon, und vielleicht an Brom ärmere Chinonderivate, auch durch die umgekehrte Reaction gebildet werden können, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromderivate des Phenols, ist von Körner beobachtet worden.

## Chlorsubstitutionsproducte.

Gechlorte Hydrochinone. Monochlorhydrochinon\*): 263.

$C_6H_5ClO_2$ . Wöhler erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Chinon; Städeler durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Monochlorchinon.

Bringt man Chinon in concentrirte wässrige Salzsäure, so färbt es sich anfangs grünlich schwarz, löst sich dann zu einer röthlich braunen Flüssigkeit, die allmähig farblos wird und beim Verdunsten farblose Krystalle von Monochlorhydrochinon absetzt. Dabei entsteht wohl zuerst eine Verbindung von der Formel:  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , durch deren Vermittlung dann ein wahres Substitutionsproduct erzeugt wird.

Städeler's Monochlorhydrochinon war durch Reduction eines Monochlorchins erhalten, welches höher gechlorte Producte enthielt, und folglich unrein.

Das Monochlorhydrochinon bildet, nach Wöhler, farblose, strahlig vereinigte Prismen, die in glänzenden Blättchen sublimiren, leicht schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die wässrige Lösung reducirt Silber-salze und giebt mit Eisenchlorid grünlich-braune Prismen von Bichlorchinhydron.

Bichlorhydrochinon:  $C_6H_4Cl_2O_2$ , wurde von Städeler \*\*) durch Erwärmen von Bichlorchinon mit einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefliger Säure erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich in sternförmig gruppirten Nadeln, oder, aus verdünnteren Flüssigkeiten, in kurzen dicken Nadeln aus. Es ist in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und in erwärmter Essigsäure leicht löslich. Die farblosen Krystalle schmelzen bei  $164^\circ$  zu einer röthlich-braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder farblos wird. Es sublimirt schon bei etwa  $120^\circ$  in feinen Nadeln. Mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder Eisenchlorid erzeugt es Bichlorchinon oder Tetrachlorchinhydron.

Trichlorhydrochinon \*\*\*):  $C_6H_3Cl_3O_2$ . Es wurde zuerst von Städeler, und in neuester Zeit wieder von Gräbe dargestellt.

Städeler erhitzte Trichlorchinon mit wässriger schwefliger Säure und concentrirte die farblose Lösung durch Eindampfen. Dabei scheidet sich der grösste Theil des Trichlorhydrochinons als schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel aus; ein kleiner Theil bildet farblose Blätter oder Prismen. Gräbe reducirte rohes Chloranil, also ein Gemenge von Tetrachlorchinon mit Trichlorchinon, durch

\*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. LI. 155. Städeler, ibid. LXIX. 307.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 312.

\*\*\*) Städeler, ibid. LXIX. 321. Gräbe, Privatmittheilung.

schweflige Säure und kochte mit Wasser aus. Die heiss filtrirte Lösung setzt bei längerem Stehen schöne, grosse Säulen von Trichlorhydrochinon ab.

Das Trichlorhydrochinon bildet farblose, prismatische Krystalle; es schmilzt bei  $134^{\circ}$  (Gräbe; etwas über  $130^{\circ}$  Städeler), und sublimirt in glänzenden Plättchen. Von siedendem Wasser wird es leicht gelöst, indem es zuerst zu einem schweren Oel schmilzt (Städeler, Gräbe); in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es erst bei langem Stehen wieder aus; eine heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten Nichts aus; sie kann sogar längere Zeit mit einem Glasstab heftig umgerührt werden, ohne dass Krystallisation erfolgt; plötzlich erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner, weisser Säulen (Gräbe). Durch Oxydationsmittel geht das Trichlorhydrochinon leicht in Trichlorchinon über.

Tetrachlorhydrochinon\*), Chlorhydranil:  $C_6H_2Cl_4O_2$  entsteht leicht beim Kochen von Tetrachlorchinon mit schwefliger Säure. Es ist selbst in siedendem Wasser unlöslich, aber es löst sich in kochender, concentrirter Essigsäure, in Alkohol und in Aether. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen; bei etwa  $160^{\circ}$  bräunt es sich, bei  $215^{\circ}$  —  $220^{\circ}$  ist es dunkelbraun und fängt an zu sublimiren, bei stärkerer Hitze schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von oxydirenden Substanzen wird es leicht in Tetrachlorchinon umgewandelt. In verdünnter Kalilauge löst es sich unverändert und ist durch Säuren wieder fällbar; löst man dagegen unter Erwärmen in starker Kalilauge, so scheidet sich beim Erkalten ein wenig gefärbtes, krystallinisches Kalisalz aus, welches bis jetzt nicht näher untersucht ist.

Wendet man zur Darstellung des Tetrachlorhydrochinons ein Tetrachlorchinon an, welches Trichlorchinon enthält, so kann das aus diesem entstehende Trichlorhydrochinon durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernt werden (Gräbe). Zur völligen Reinigung krystallisirt Städeler zunächst aus siedender, concentrirter Essigsäure und dann aus einem Gemisch von Aether und wasserhaltigem Alkohol.

### Gechlorte Chinone.

264. Die Bildungsweisen der Chlorsubstitutionsproducte des Chinons sind oben schon im Allgemeinen besprochen worden (§. 262). Woskresensky\*\*) erhielt schon 1839 bei Einwirkung von Chlor auf Chinon einen Körper, den er als Chlorchinoyl beschrieb und durch die Formel des Trichlorchinons darstellte. Seine Angaben und die später über die gechlorten Chinone gemachten Erfahrungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass die von ihm untersuchte Substanz kein reines Trichlorchinon, son-

\*) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 327.

\*\*) Journ. f. pr. Chemie XVIII. 419. Ann. Chem. Pharm. LXIX. 301.

dern vielmehr ein Gemenge verschiedener Chlorsubstitutionsproducte war. Städeler \*) stellte dann durch Behandlung von Chinasäure mit einem Chlorgemisch gechlorte Chinone dar. Auch er erhielt ein Gemenge aller Chlorderivate des Chinons, die er dann durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu trennen suchte. Nach seinen Angaben kann angenommen werden, dass er das Bichlorchinon, das Trichlorchinon und auch das Tetrachlorchinon rein abzuschneiden im Stande war; das Monochlorchinon dagegen konnte nicht rein erhalten, und namentlich nicht von Trichlorchinon getrennt werden. Strecker \*\*) beobachtete die Bildung gechlorter Chinone bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser gelöstes Arbutin; auch er erhielt ein Gemisch verschiedener Substitutionsproducte, deren Trennung er nicht versuchte. Dass aus Phenol und aus Anilin, aus Substitutionsproducten beider, und aus zahlreichen Körpern, welche bei geeigneten Zersetzungen eine dieser Substanzen zu liefern im Stande sind, durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gechlorte Chinone erhalten werden können, wurde oben bereits erwähnt. Wahrscheinlich entstehen auch durch diese Reactionen stets Gemische verschiedener Substitutionsproducte. Wird die Behandlung lange genug fortgesetzt, so wird jedenfalls überwiegend, wenn nicht ausschliesslich Tetrachlorchinon gebildet. Das Tetrachlorchinon wird auf diesem Wege leicht wenigstens annähernd rein erhalten, und ist öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen. Das aus Phenol entstehende Trichlorchinon ist vor Kurzem von Gräbe rein erhalten worden.

Da die erwähnten Umwandlungen, welche die Chinasäure oder das Phenol bei Einwirkung von Chlorgemischen erleiden, wohl die einzigen Wege zur Darstellung gechlorter Chinone abgeben, und da beide Reactionen stets Gemische verschiedener Substitutionsproducte des Chinons liefern, so sollen zunächst die auf sie begründeten Methoden zur Darstellung gechlorter Chinone etwas ausführlicher besprochen werden.

Darstellung gechlorter Chinone. 1) Aus Chinasäure. Man erhitzt in einem Destillirapparat ein chinasaures Salz (1 Th., und zwar nicht über 20—25 gr. — Städeler verwandte chinasaures Kupferoxyd) mit 4 Th. eines Gemisches von Braunstein und Kochsalz (3 Th. Kochsalz auf 2 Th. Braunstein) und 4 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist. Das lange und weite Kühlrohr wird nur mässig abgekühlt, so dass ein grosser Theil der gechlorten Chinone flüssig bleibt und sich wesentlich Tetrachlorchinon im Kühlrohr absetzt. Das mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergehende, gelbe Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Man behandelt wiederholt mit kleinen Mengen kalten, 85 p. c. Alkohols, so lange die Lösung noch durch Wasser gefällt wird. Das Monochlorchinon und das Trichlorchinon gehen in Lösung; das Bichlorchinon und das Tetrachlorchinon bleiben ungelöst.

\*) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 294.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CVII. 233. CXVIII. 295.

Die Lösung wird dann mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser versetzt, wodurch sich ein Gemenge von Mono- und Tri-chlorchinon abscheidet. Man löst in auf  $60^\circ$  erwärmtem, mässig starkem Alkohol und lässt langsam erkalten. Dabei setzt sich zunächst das Trichlorchinon in grossen, gelben Blättern, später das Monochlorchinon in zarten, gelben Prismen ab. Sobald sich diese zu bilden anfangen wird rasch abfiltrirt. Die Lösung wird nochmals mit Wasser gefällt, und die ausgeschiedenen Chlorchinone nochmals in derselben Weise aus warmem Weingeist krystallisirt. Die Krystalle werden ausgewaschen und mehrmals aus warmem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält so reines Trichlorchinon.

Das Monochlorchinon bleibt bei der eben angegebenen Behandlung in Lösung, oder es krystallisirt wenigstens später als die Hauptmenge des Trichlorchinons, und zwar in Nadeln. Wird die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag wieder in warmem Weingeist gelöst, so scheidet sich zunächst wieder blättriges Trichlorchinon aus, aber selbst bei häufigem Wiederholen dieses Verfahrens konnte das Monochlorchinon nicht rein erhalten werden. Auch durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf konnte keine völlige Trennung erreicht werden. Ebenso wenig durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Obgleich nämlich das Monochlorchinon in heissem Wasser ziemlich löslich ist, während das Trichlorchinon wenig gelöst wird, so gelingt die Trennung doch nicht, weil das Trichlorchinon in einer Lösung von Monochlorchinon weit löslicher ist als in reinem Wasser.

Das Bichlorchinon bleibt, wie oben erwähnt, gemischt mit Tetrachlorchinon, bei der ersten Behandlung des Rohproductes mit Alkohol ungelöst zurück. Man entfernt zunächst etwas beigemischtes Trichlorchinon durch Waschen mit warmem Weingeist, und löst dann in heissem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Bichlorchinon in kleinen, citronengelben, glänzenden Krystallen ab; das Tetrachlorchinon dagegen in zarten, gelben Blättchen, welche leicht von dem weit schwereren Bichlorchinon abgeschlämmt werden können. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man das Bichlorchinon rein. (Städeler.)

Das Tetrachlorchinon wird leichter auf anderem Weg erhalten als aus Chinasäure.

2) Aus Phenol kann leicht Tetrachlorchinon und auch Trichlorchinon erhalten werden, und zur Darstellung beider ist das Phenol, und zwar annähernd reines Phenol, jetzt entschieden das beste Material. Hofmann\*) empfahl Phenol in einer Schale mit starker Salzsäure zu übergiessen und allmählig kleine Mengen von chloresurem Kali einzutragen. Es findet jedesmal eine heftige Einwirkung statt, bisweilen treten sogar Explosionen ein. Es entsteht zunächst eine rothbraune, harzige Masse, die sich zuletzt, namentlich wenn man die Einwirkung durch Wärme unterstützt, in gelbe Krystallblättchen umwandelt. Nach Gräbe\*\*) verfährt man zweckmässiger in folgender Weise. Man bringt gewöhnliche Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in eine Schale und trägt allmählig ein Gemenge von Phenol (1 Th.) und chloresurem Kali (4 Th.) ein, indem man die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt. Das Phenol verwandelt sich direct in eine rothgelbe Krystallmasse, und alle Explosionen werden

\*) Ann. Chem. Pharm. LII. 57.

\*\*) Privatmittheilung.

vermieden. Zur Reinigung des so erhaltenen Productes, welches man seither als wesentlich aus Tetrachlorchinon (Chloranil) bestehend ansah, empfahl man wiederholtes Auswaschen mit Alkohol oder auch Auskochen mit schwachem Weingeist; das meiste Tetrachlorchinon bleibt so ungelöst. Oder man krystallisirte auch aus siedendem Alkohol um, wozu übrigens beträchtliche Mengen von Flüssigkeit nöthig sind. Nach Gräbe's Erfahrungen kann so das etwa vorhandene Trichlorchinon nur unvollständig von dem Tetrachlorchinon entfernt werden. Man kommt besser zum Ziel, wenn man zunächst das Gemenge beider durch schweflige Säure in die entsprechenden Hydrochinone überführt, diese trennt, und dann durch Oxydation wieder in die entsprechenden Chlorderivate des Chinons umwandelt.

Die Trennung des Trichlorhydrochinons von dem Tetrachlorhydrochinon wurde gelegentlich dieser schon besprochen. Man kocht das Gemenge beider wiederholt mit Wasser; das Tetrachlorhydrochinon bleibt ungelöst, das Trichlorhydrochinon geht in Lösung und scheidet sich nach längerem Stehen in Krystallen ab. Die Umwandlung der gechlorten Hydrochinone in die entsprechenden Chlorderivate des Chinons kann durch Salpetersäure oder auch durch Eisenchlorid ausgeführt werden; sie erfolgt so leicht, dass aus einer wässrigen Lösung von Trichlorhydrochinon durch Eintropfen von rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit Eisenchlorid Trichlorchinon erhalten werden kann, welches in Wasser kaum löslich ist (Gräbe).

3) Aus Anilin kann in derselben Weise wie aus Phenol Chloranil erhalten werden (Hofmann \*).

4) Salicin erzeugt leicht Chloranil, wenn man in Wasser löst, chloresäures Kali zufügt, erwärmt und allmählig Salzsäure eingiesst; nicht wenn man erst Salzsäure zugeibt und dann chloresäures Kali einträgt, weil so zunächst Saliretin entsteht, welches nur schwer weiter angegriffen wird (Hofmann \*\*).

**Monochlorchinon:**  $C_6H_3ClO_2$ . Das einfach gechlorte Chinon 265. ist bis jetzt nur aus Chinasäure dargestellt, aber, wie oben schon erwähnt, nicht rein erhalten worden.

Folgende Eigenschaften können, nach Städeler, als genau ausgemittelt betrachtet werden. Es bildet zarte, bisweilen ziemlich lange, gelbe Nadeln, die schon bei der Siedhitze des Wassers schmelzen. Es färbt die Haut intensiv purpurroth, löst sich in siedendem Wasser und selbst in der Kälte in Alkohol und in Aether. Von schwefliger Säure wird es leicht reducirt. Kalte concentrirte Schwefelsäure bildet eine röthlichgelbe Lösung, die bald zu einem Brei weisser Nadeln erstarrt.

**Bichlorchinon:**  $C_6H_2Cl_2O_2$  wurde von Städeler aus Chinasäure nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Es bildet, namentlich wenn es aus einem Gemenge von Alkohol und Aether krystallisirt wird, grosse, prismatische Krystalle von schön gelber Farbe. Es schmilzt bei etwa  $150^{\circ}$ , verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur.

\*) Ann. Chem. Pharm. XLVII. 67.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. LII. 64.

Es ist unlöslich in Wasser, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich; in der Hitze wird es von verdünntem Alkohol nur wenig, von starkem dagegen leicht gelöst. Es färbt die Haut nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Veränderung gelöst; von schwefliger Säure wird es zuerst in Tetrachlorchinhydron, dann in Bichlorhydrochinon umgewandelt.

Verdünnte Kalilauge löst das Bichlorchinon mit rothbrauner Farbe, nach einigen Stunden scheiden sich feine, rothe Prismen eines Kalisalzes aus, aus dessen weinrother Lösung Salzsäure lebhaft rothe, prismatische Krystalle abscheidet, die nicht näher untersucht wurden (vergl. §. 268).

Trichlorchinon:  $C_6HCl_3O_2$ . Es wurde von Städeler aus Chinasäure, von Gräbe vor Kurzem aus Phenol dargestellt; beide Darstellungsweisen sind oben beschrieben. Es bildet grosse, gelbe Blätter, die sich kaum in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen. Es schmilzt bei  $165^\circ$ — $166^\circ$  (Gräbe,  $160^\circ$  Städeler) und sublimirt schon bei etwa  $130^\circ$ . Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst; auch Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Wässrige schweflige Säure führt es, namentlich beim Erhitzen, in Trichlorhydrochinon über. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Trichlorchinons gegen Kalilauge. Die rothbraune Lösung scheidet, wie Städeler schon beobachtet hat, nach einigen Stunden lange, rothe Nadeln ab, die nach Gräbe's Versuchen, nichts Anderes sind, als chloranilsaures Kali. Das Trichlorchinon erzeugt also dasselbe Product wie das Tetrachlorchinon. Danach ist es wahrscheinlich, dass auch die dunkelbraunen Krystalle, welche Städeler durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Trichlorchinon erhielt, chloranilaminsaures Ammoniak waren.

Das von Woskresensky durch Einwirkung von Chlor auf Chinon erhaltene Product war, wie schon erwähnt, wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Chlorderivate des Chinons, welches nur zufällig annähernd die Zusammensetzung des Trichlorchinons zeigte. Es stellt gelbe, silberglänzende Blättchen dar, die etwas über  $100^\circ$  schmelzen und sublimiren; es löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether und in siedendem Weingeist. Es färbt organische Substanzen dunkelroth, wahrscheinlich weil es Monochlorchinon enthielt.

266. Tetrachlorchinon\*), Chloranil:  $C_6Cl_4O_2$ . Dieses Substitutionsproduct des Chinons wurde 1841 von Erdmann entdeckt; er erhielt es durch Einwirkung von Chlor auf Monochlorisatin und auf Bichlorisatin. Fritzsche beobachtete später seine Bildung bei Behandlung von Anilin

\*) Vgl. bes. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 342; XLVIII. 309. Fritzsche, Hofmann, Ann. Chem. Pharm. XLVII. 66; LII. 55; Städeler, ibid. LXIX. 326; Hesse, ibid. CXIV. 303 u. f.

mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Hofmann gewann es zuerst aus Chinon, er zeigte dann (1843 und 1844), dass Phenol, Trichlorphenol, Binitro- und Trinitrophenol, Salicylsäure, Salicylige Säure und Salicin bei Behandlung mit chlorsaurem Kali, Chloranil erzeugen; aus Benzol, Nitrobenzol und Binitrobenzol, aus Benzoësäure und Bittermandelöl, aus Phloretin, Cumarin und aus Zimmtsäure wird bei derselben Behandlung kein Chloranil gebildet. Städeler erhielt das Chloranil, wie schon erwähnt, aus Chinasäure; Strecker aus Arbutin.

Zur Darstellung des Tetrachlorchinons wird man wohl jetzt stets Phenol verwenden; das Verfahren wurde oben ausführlich mitgetheilt. (§. 265).

Das Tetrachlorchinon bildet gelbe, goldglänzende Schuppen, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und in Aether lösen. Es sublimirt langsam schon bei 150°, rascher bei etwa 210° in hellgelben Blättchen. Es schmilzt erst bei starker Hitze und siedet unter theilweiser Zersetzung.

Es wird von concentrirter Schwefelsäure, von Salzsäure, Salpetersäure und von Königswasser nicht angegriffen. Mit Kalilauge erzeugt es leicht chloranilsaures Kali (§. 268), mit Ammoniak, in wässriger Lösung Chloranilaminsäure, in alkoholischer Lösung Chloranilamid. (Erdmann.) Anilin erzeugt Chloranil-anilid (§. 268. Hofmann). Schwefelkalium bildet eine nicht näher untersuchte schwefelhaltige Verbindung (Erdmann).

Erhitzt man Chloranil mit Phosphorsuperchlorid auf 180°, zweckmässig bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid, so entsteht Hexachlorbenzol, dessen Schmelzpunkt bei 220°—223° gefunden wurde (vgl. §. 43) (Gräbe):



Von schwefliger Säure wird das Chloranil beim Kochen leicht in Chlorhydranil (Tetrachlorhydrochinon) umgewandelt; schweflige Säure Salze dagegen erzeugen die später zu beschreibenden Sulfosäuren (§. 369.) (Hesse.)

Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine warme, alkoholische Lösung von Chloranil erhielt Hesse eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 236° schmelzende Substanz, die er als Biquadrichloräthylhydrochinon bezeichnet und durch die Formel:  $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$  ausdrückt. Eine Lösung von Chloranil in warmer Essigsäure lieferte einen in farblosen Blättchen krystallisirenden Körper, der bei 230° schmolz; er wird als Biquadrichloräthylhydrochinon bezeichnet:  $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cl}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ . Beide Substanzen sind wohl nur unreines Tetrachlorhydrochinon. Wahrscheinlich enthielt das angewandte Chloranil neben Tetrachlorchinon auch Trichlorchinon und es wurde durch Reduction ein Gemenge von Tetrachlorhydrochinon und Trichlorhydrochinon gebildet.

Das beim Erhitzen von Chloranil mit essigsauerm Silber entstehende Product, welches Hesse für das Anhydrid der Chloranilsäure hält, wird gelegentlich dieser erwähnt werden.

267. Chlorsubstitutionsproducte des Chinhydrons. Die vom Chinhydron, oder grünen Hydrochinon, sich ableitenden Chlorderivate haben nur untergeordnetes Interesse.

Bichlorchinhydron, braunes Chlorhydrochinon:  $C_6H_5Cl\Theta_2 + C_6H_3Cl\Theta_2$ . Die wässrige Lösung des Monochlorhydrochinons wird mit Eisenchlorid braunroth und setzt Oeltropfen ab, die sich in grünlich braune Prismen umwandeln. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Monochlorchinon mit Monochlorhydrochinon in wässriger Lösung erwärmt. (Wöhler.)

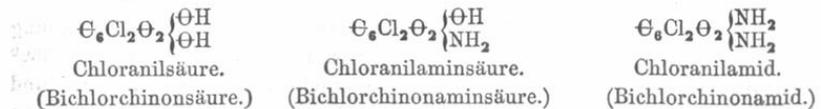
Tetrachlorchinhydron.  $C_6H_4Cl_2\Theta_2 + C_6H_2Cl_2\Theta_2$ . Diese Verbindung ist in wasserfreiem Zustand gelb, in wasserhaltigem violett:  $C_{12}H_6Cl_4\Theta_4 + 2H_2\Theta$ . Wird eine heisse wässrige Lösung von Bichlorhydrochinon mit Eisenchlorid versetzt, bis die Flüssigkeit tief braunroth geworden ist, so scheiden sich beim Erkalten violette, zu Sternen gruppirte Prismen ab; aus concentrirten Lösungen erhält man lange, glatte, schwarzgrüne Nadeln. Dieselbe Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Bichlorchinon mit Bichlorhydrochinon. Die Krystalle verlieren bei  $70^\circ$  ihr Wasser und werden gelb; auch Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure bewirken Wasserentziehung und bilden gelbe Lösungen. Das Tetrachlorchinhydron wird bei etwa  $110^\circ$  roth, schmilzt bei  $120^\circ$  zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt dann in Bichlorchinon und Bichlorhydrochinon (Städeler.)

Hexachlorchinhydron. Aus Trichlorhydrochinon erhielt Städeler durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Eisenchlorid gelbe Nadeln; aus Trichlorchinon entstand bei Reduction mit schwefliger Säure, neben Trichlorhydrochinon, eine braune, zum Theil ölförmige Substanz. Beide Körper hält Städeler für sechsfach gechlortes Chinhydron.

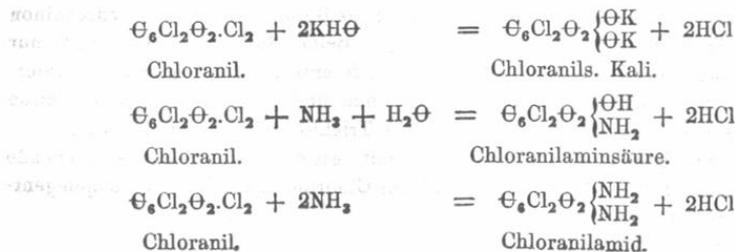
Octochlorchinhydron scheint bei Oxydation des Tetrachlorhydrochinons durch salpetersaures Silber oder durch Eisenchlorid gebildet zu werden (Städeler.)

#### Abkömmlinge des Tetrachlorchinons.

268. Es wurde §. 254 bereits erörtert, dass zwei der vier Chloratome des Tetrachlorchinons (Chloranils) des doppelten Austausches fähig sind, und dass sie namentlich gegen den Wasserrest  $\Theta H$  und den Ammoniakrest  $NH_2$  ausgetauscht werden können. Man erhält so die folgenden Verbindungen:



Die Bildung dieser Substanzen erklärt sich aus folgenden Gleichungen:



Diese Körper können, wie schon erwähnt, als zweifach gechlorte Substitutionsproducte dreier Chinonderivate angesehen werden, die im normalen Zustand bis jetzt nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt sind. An das Chloranilamid schliesst sich direct das Chloranil-anilid an; es enthält statt des Ammoniakrestes  $\text{NH}_2$  den Anilinrest  $\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ . Es entspricht dem Chinonanilid (§. 260); es könnte als Chlorsubstitutionsproduct dieses angesehen und als Bichlorchinonanilid bezeichnet werden:



Chinonanilid.



Chloranil-anilid.

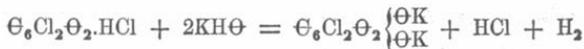
(Bichlorchinonanilid.)

Einfach gechlorte Substanzen, welche den eben erwähnten Chloranilderivaten entsprechen, sind bis jetzt nicht bekannt. Man hätte erwarten dürfen, dass das Trichlorchinon derartige Verbindungen erzeugen würde; Gräbe hat indess, wie schon erwähnt, nachgewiesen, dass aus Trichlorchinon dieselbe Chloranilsäure (Bichlorchinonsäure) erhalten wird, wie aus Tetrachlorchinon.

Chloranilsäure \*), Bichlorchinonsäure:  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Sie wurde von Erdmann entdeckt und seitdem noch von Hesse untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung verdünnter Alkalien auf Chloranil und auf Trichlorchinon.

Man löst Chloranil in erwärmter, verdünnter Kalilauge oder Natronlauge. Die dunkel gefärbten Lösungen setzen beim Erkalten oder längeren Stehen Krystalle der entstandenen chloranilsauren Salze ab, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden. Durch Zersetzung dieser Salze mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhält man die Chloranilsäure.

Aus Trichlorchinon wird ebenfalls viel Chloranilsäure gebildet; dabei entsteht gleichzeitig eine braune Substanz, die vielleicht durch Reduction eines Theils des angewandten Trichlorchinons gebildet wird:



Trichlorchinon.

Chloranils. Kali.

Die Chloranilsäure scheidet sich, wenn die wässrige Lösung eines ihrer Salze mit einer Säure versetzt wird, nach einiger Zeit als röthlich weisse, glimmerartig glänzende Blättchen aus, die nach dem Trocknen mennigroth erscheinen. Aus erwärmten Lösungen erhält man entweder mennigrothe, krystallinische Körner, oder schmale, gelbrothe Blättchen.

\*) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 343; XLVIII. 309, 315; Hesse, ibid. CXIV. 304.

Die krystallisirte Säure:  $C_6Cl_2O_2(OH)_2 + H_2O$  verliert ihr Krystallwasser bei  $115^\circ$ ; bei stärkerer Hitze sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. Sie löst sich in Wasser mit violettrother Farbe; Schwefelsäure und Salzsäure entfärben diese Lösung, indem sie den grössten Theil der Säure ausfällen. Von Salpetersäure wird die Chloranilsäure zerstört; von rauchender Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser wieder gefällt. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Chlor der Chloranilsäure durch Wasserstoff zu ersetzen.

Chloranilsäure Salze. Man kennt nur Salze mit 2 Aeq. Metall.

Das chloranilsäure Kali:  $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$ , dessen Darstellung aus Chloranil oben angegeben wurde, bildet purpurfarbene, glänzende Nadeln oder Säulen. Es löst sich leicht in warmem, weniger in kaltem Wasser, noch weniger in alkalischen Flüssigkeiten. Es verliert sein Krystallwasser noch nicht bei  $100^\circ$ , und verpufft bei starkem Erhitzen. Chloranilsäures Natron:  $C_6Cl_2O_2(ONa)_2 + 4H_2O$ , wie das Kalisalz erhalten, bildet dunkelcarmoisinrothe Nadeln, die die Hälfte ihres Krystallwassers über Schwefelsäure, den Rest bei  $110^\circ$  verlieren. Es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher wie das Kalisalz. Das Ammoniaksalz ist dem Kalisalz sehr ähnlich. Der chloranilsäure Baryt:  $C_6Cl_2O_2(O_2Ba) + 3H_2O$  wird als rostfarbener, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum vermischt; er verliert bei  $100^\circ$  1  $H_2O$ , den Rest zwischen  $100^\circ$  und  $170^\circ$ . Das chloranilsäure Silber:  $C_6Cl_2O_2(OAg)_2$  ist ein rothbrauner, pulverförmiger, in Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag.

Durch Erhitzen von Chloranil mit essigsäurem Silber und trockenem Aether (auf  $100^\circ$ ) erhielt Hesse \*) Chlorsilber, und durch Verdunsten des Aethers gelbbraune Krystalle, die sich theilweise in Wasser mit Purpurfarbe lösen. Hesse hält das Product für ein Anhydrid der Chloranilsäure ( $C_6Cl_2O_3$ ), und nimmt an, es entstehe gleichzeitig Essigsäureanhydrid. Wenn überhaupt das Wasser vollständig ausgeschlossen war, so ist dieser Körper wohl eher eine Acetylverbindung der Chloranilsäure:  $C_6Cl_2O_2(O.C_2H_3O)_2$ .

Chloranilaminsäure, Bichlorchinonaminsäure \*\*):  $C_6Cl_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \end{array} \right.$ .

Erdmann erhielt das Ammoniaksalz dieser Säure indem er Chloranil in erwärmtem wässrigem Ammoniak löste. Die tiefbraune Lösung setzt beim Erkalten glänzende, kastanienbraune Nadeln von chloranilaminsäurem Ammoniak ab:  $C_6Cl_2O_2.NH_2.OH, H_3N + 4H_2O$ , die bei  $120^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren und sich in kaltem, und leichter in heissem Wasser mit Purpurfarbe lösen. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Salzsäure die Chloranilaminsäure gefällt. Sie scheidet sich beim Erkalten in diamantglänzenden, fast schwarzen Nadeln aus,

\*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 303.

\*\*) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 344; XLVIII. 309. 318; Laurent, Journ. f. pr. Chem. XXXVI. 280.

welche bei 100° ihr Krystallwasser (wie es scheint  $3H_2O$ ) verlieren. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht verändert, in der Wärme dagegen in Chloranilsäure umgewandelt. Dieselbe Zersetzung bewirkt wässriges Ammoniak in der Hitze, Kalilauge schon in der Kälte.

Das chloranilaminsaure Ammoniak bildet mit den Lösungen sehr vieler Metallsalze, meist braune, voluminöse Niederschläge. Durch Vermischen kalter Lösungen kann so chloranilaminsaures Silber erhalten werden; bei Anwendung warmer Lösungen scheint auch hier Zersetzung und Bildung von Chloranilsäure stattzufinden.

Chloranilamid, Bichlorchinonamid\*):  $C_6Cl_2O_2 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$ . Diese Verbindung entsteht wenn eine alkoholische Lösung von Ammoniak in gelinder Wärme auf Chloranil einwirkt. Es scheidet sich ein Brei feiner rothbrauner Nadeln aus. Man wäscht mit kaltem Alkohol, löst in warmem Alkohol, dem man etwas Kali zusetzt, und fällt durch eine Säure. Man erhält so dunkel-carmoisinrothe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Sie sind in Wasser unlöslich und werden auch von Alkohol und Aether kaum, von kalihaltigem Alkohol leichter gelöst. Durch Kochen mit Kalilösung entsteht Ammoniak und Chloranilsäure.

Chloranil-anilid, Bichlorchinon-anilid\*\*):  $C_6Cl_2O_2 \begin{Bmatrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{Bmatrix}$ . Dieses dem Chloranilamid entsprechende Anilinderivat wurde zuerst von Hesse erhalten; seine Zusammensetzung wurde von Hofmann erkannt. Hesse bringt trocknes Anilin mit Chloranil zusammen und zieht die braune Krystallmasse mit siedendem Benzol aus. Beim Erkalten scheiden sich braunschwarze Krystalle aus, die in Wasser unlöslich sind, von siedendem Alkohol kaum, von siedendem Benzol etwas leichter gelöst werden. Hofmann scheint die Verbindung ebenso dargestellt zu haben, wie das früher beschriebene Chinonanilid (§. 260), also durch Einwirkung von Anilin auf Chloranil bei Gegenwart von viel siedendem Alkohol.

Bromsubstitutionsproducte. Bromderivate des Hydrochi- 269.  
nons und des Chinons sind bis jetzt nur wenig untersucht. Man kennt für beide Substanzen nur die vierfach gebromten Abkömmlinge; also zunächst das dem Tetrachlorchinon (Chloranil) entsprechende Tetrabromchinon oder Bromanil; dann das durch Reduction entstehende Tetrabromhydrochinon oder Bromhydranil. Man kennt ausserdem die Umwandlungsproducte dieses Bromanils, die Bromanilsäure, die Bromanilaminsäure und das Bromanilamid.

\*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. LII. 347; Journ. f. pr. Chem. XXXVI. 283.

\*\*) Hesse, ibid. XLIV. 306; Hofmann, Jahresber. 1863. 415.



Nitrosubstitutionsproducte. Weder aus Chinon noch aus 270. Hydrochinon scheinen direct Nitroderivate dargestellt werden zu können (vgl. Chinon). Man kennt bis jetzt nur ein Nitroderivat des Hydrochinons, das Binitrohydrochinon.

Binitrohydrochinon:  $C_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2 = C_6H_2(N\Theta_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta H \end{array} \right.$  Es wurde von Strecker \*) durch Spaltung des Binitroarbutins (§. 258) erhalten. Kocht man dieses mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Binitrohydrochinon in Form goldgelber, glänzender Blättchen aus, die sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht lösen. Die Lösung färbt die Haut intensiv und bleibend purpurroth.

Das krystallisirte Binitrohydrochinon scheint  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser zu enthalten, die es über Schwefelsäure verliert. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien und durch Ammoniak tief veilchenblau; sie giebt mit essigsäurem Blei einen braunrothen Niederschlag und scheidet beim Kochen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Die Krystalle entwickeln beim Erwärmen mit Salpetersäure den Geruch von Nitroform.

Brenzcatechin, Oxyphensäure \*\*).  $C_6H_4 \cdot \Theta H \cdot \Theta H$ . Wurde 271. 1839 von Reinsch entdeckt, bald darauf von Wackenroder und besonders von Zwenger genauer untersucht. Durch Destillation der Moringerbsäure erhielt Wagner seine Pyromoringerbsäure, die er, wegen ihrer Beziehung in der Zusammensetzung zum Phenol, auch Oxyphensäure nannte, und von der er später nachwies, dass sie mit Brenzcatechin identisch sei.

Das Brenzcatechin findet sich, nach Eisfeldt, in kleiner Menge fertig gebildet im malabrischen Kino; Pettenkofer beobachtete es im rohen Holzessig. Es bildet sich namentlich durch Spaltung der Catechusäure, der Protocatechusäure, der Oxysalicylsäure und vieler verwandter Körper und folglich auch aus allen Substanzen, welche die genannten Verbindungen enthalten oder liefern können; so geben viele Pflanzenextracte bei der trocknen Destillation Brenzcatechin, oft gemengt mit dem isomeren Hydrochinon. Catechu und Kino liefern besonders reichliche Ausbeute und werden deshalb gewöhnlich zur Darstellung benutzt. Die Bildung des Brenzcatechins aus Protocatechusäure und aus der isomeren Oxysalicylsäure er giebt sich aus der Gleichung:



\*) Ann. Chem. Pharm. CXVIII. 293.

\*\*) Vgl. bes. Wackenroder, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 309; Zwenger, ibid. XXXVII. 327; Rochleder, ibid. LXXXII. 194; Wagner, ibid. LXXXIV. 286; Eisfeldt, ibid. XCII. 102; Pettenkofer u. Buchner, ibid. XCVI. 186; Uloth, ibid. CXI. 215; Lautemann, ibid. CXX. 315; Körner, ibid. CXXXVII. 215.

Es muss hier übrigens bemerkt werden, dass nach Angaben von Hlasiwetz u. A. aus Protocatechusäure bisweilen statt des Brenzcatechins Hydrochinon, bisweilen auch ein Gemenge beider erhalten wird. Es scheint also, als bezeichne man dormalen mit dem Namen Protocatechusäure verschiedene isomere Modificationen der Dioxybenzolcarbonsäure (vgl. §. 252.). Es muss andererseits erwähnt werden, dass, nach Lautemann, die aus Chinasäure dargestellte Carbohydrochinonsäure bei Destillation mit Bimstein nicht Hydrochinon liefert (vgl. §. 255.), sondern Brenzcatechin.

Die Entstehung aus Catechin ist offenbar ähnlicher Art, doch ist die Zusammensetzung des Catechins selbst noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Von besonderem Interesse ist die von Lautemann beobachtete Umwandlung des aus Salicylsäure gewonnenen Jodphenols in Brenzcatechin, die durch Einwirkung schmelzenden Kalihydrats erfolgt. Das aus Phenol durch directes Jodiren erhaltene Jodphenol liefert unter denselben Umständen ebenfalls etwas Brenzcatechin, doch tritt als Hauptproduct der Zersetzung das isomere Hydrochinon auf. (Körner).

Interessant ist ferner die von Kekulé in neuester Zeit gemachte Beobachtung, dass die als Phenolmetasulfosäure bezeichnete Modification der Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht Brenzcatechin erzeugt. (vgl. §. 351.).

Darstellung. 1) Catechin, oder auch direct Catechugummi, wird, mit Sand vermischt, in einer Retorte, die nur zur Hälfte damit gefüllt sein darf, rasch bis über den Schmelzpunkt erhitzt. Ausser Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, entstehen schwere, weisse Dämpfe, die sich in der gut gekühlten Vorlage zu einer braunen, sauer reagirenden Flüssigkeit verdichten, welche zugleich Phenol, Essigsäure und theerartige Producte enthält. Bei langsamem Verdunsten des Destillats an der Luft, bei etwa 25° bis 30°, verharzen die ölartigen Substanzen und können durch Abfiltriren getrennt werden. Aus dem Filtrat scheidet sich das Brenzcatechin allmählig als braune, krystallinische Masse aus. Durch Abpressen und wiederholte Sublimation erhält man es rein. Nach Uloth ist der eingetrocknete wässrige Extract des Heidelbeerkrautes ein sehr ergiebiges Material zur Darstellung von Brenzcatechin, insofern er bei der trocknen Destillation reichliche Mengen von Brenzcatechin liefert.

2) Zur Darstellung aus Jodphenol trägt man dieses in stark überschüssiges Kalihydrat, dem so viel Wasser zugesetzt ist, dass die Mischung einen Schmelzpunkt von 160° bis 165° zeigt, ein, erhält einige Minuten auf dieser Temperatur, giesst in verdünnte Salzsäure und zieht mit Aether aus, der das Brenzcatechin sowie das etwa gleichzeitig entstandene Hydrochinon aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine braune, krystallinische Masse, die in Wasser gelöst, filtrirt und mit essigsauerm Blei versetzt wird, so lange dieses noch einen Niederschlag hervorbringt. Das Brenzcatechin bildet unlösliches Brenzcatechinblei, während das Hydrochinon in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird un-

ter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung setzt nach gehöriger Concentration das Brenzcatechin krystallisirt ab. In derselben Weise wird aus der vom Brenzcatechinblei abfiltrirten Lösung das Hydrochinon erhalten.

3) Man erhitzt in einer eisernen Schale Phenolmetasulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat zum Schmelzen. Die Reaction tritt erst ein, wenn fast alles Wasser entwichen ist; die anfangs weisse breiartige Masse wird, unter Schäumen, flüssig; sie färbt sich erst gelb, dann braun. Man löst in Wasser, übersättigt mit Salzsäure oder Schwefelsäure, und schüttelt wiederholt mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers löst man den Rückstand in Wasser, filtrirt und setzt essigsäures Blei zu so lange noch Brenzcatechinblei gefällt wird. Da stets etwas Brenzcatechin in Lösung bleibt, so zersetzt man das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, entzieht das Brenzcatechin durch Schütteln mit Aether und wiederholt dasselbe Verfahren. Zuletzt wird das Brenzcatechinblei in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Aether geschüttelt und der Aether dann abdestillirt und verdunstet. Es bleiben braune Krystalle von Brenzcatechin, die durch Sublimation leicht rein erhalten werden. (Kekulé).

Das Brenzcatechin wird durch Sublimation in Form weisser, glänzender Blättchen erhalten, die stets rechte Winkel zeigen; aus Lösungsmitteln krystallisirt es in kurzen, quadratischen Säulen. (Wagner, Kekulé). Es schmilzt bei  $111^{\circ}$  bis  $112^{\circ}$ , sublimirt schon in niederer Temperatur und siedet unzersetzt zwischen  $240^{\circ}$  bis  $245^{\circ}$ . Seine Dämpfe reizen zum Husten. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Es absorbiert Ammoniakgas, das es aber bei  $100^{\circ}$  oder im Vacuum wieder verliert, und bildet mit Alkalien Lösungen, die sich an der Luft erst grün, dann braun und zuletzt schwarz färben. Mit Bleizucker liefert es einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag:  $\Theta_6\text{H}_4\text{Pb}\Theta_2$ ; mit Eisenchlorid färbt es sich grün und scheidet ein schwarzes Pulver ab. Die Färbung verschwindet nicht auf Zusatz von Essigsäure, geht aber durch doppelt kohlen saure Alkalien in Violettroth über. Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung augenblicklich in der Kälte, und mit Kali versetztes schwefelsaures Kupfer beim Erwärmen. Chlorsaures Kali und Salzsäure führen es rasch in Chloranil über (?); wässriger Chlorkalk, sowie saures chromsaures Kali erzeugen schwarze Flüssigkeiten. Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Reaction in Oxalsäure, dabei entstehen gleichzeitig Spuren einer Nitrosäure, die wohl Styphninsäure (§. 272.) sein könnte.

Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Chloracetyl entsteht Biacetylbrenzcatechin  $\Theta_6\text{H}_4 \cdot \Theta_2(\Theta_2\text{H}_3\Theta)_2$  \*), welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, von Wasser nicht gelöst wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Eine analoge Verbindung entsteht beim Zusammenbringen mit Chlorbenzoyl; sie ist bei diesem beschrieben.

\*) Nachbaur, Ann. Chem. Pharm. CVII. 247.

Von Salzen ist nur die oben erwähnte Bleiverbindung bekannt; ebenso sind Verbindungen mit Alkoholradicalen nicht beschrieben. Das durch Kochen des Diazoamidonitroanisols (§. 242.) mit Salzsäure entstehende Oxynitranisol stellt vielleicht ein Nitroderivat eines sauren Methyläthers dar. Substitutionsproducte des Brenzcatechins sind aus diesem noch nicht erhalten worden; doch lässt sich die Oxypikrinsäure oder Styphninsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit als trinitrirtes Brenzcatechin ansehen.

272. Styphninsäure, Oxypikrinsäure  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$  \*). Diese Säure, die ihrem zusammenziehenden, herben Geschmacke den Namen verdankt, ist, wie eben erwähnt, bis jetzt nicht aus Brenzcatechin selbst erhalten worden; sie bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene s. g. Gummiharze und Extracte, wie Ammoniakgummi, Galbanum, Sagapenum, Stinkasant, Fernambukextract, Sandelholz- und Gelbholzextract etc.; sie entsteht ausserdem bei gleicher Behandlung der Moringersäure, des Euxanths und vielleicht des Peucedanins. Für viele dieser Substanzen ist Brenzcatechin als Zersetzungsproduct beobachtet worden, aus einigen hat man das mit dem Brenzcatechin isomere Resorcin erhalten. Die Styphninsäure wurde 1806 zuerst von Chevreul im unreinen Zustande erhalten, später 1846 von Erdmann rein dargestellt und fast gleichzeitig von Boettger und Will ausführlicher untersucht.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist Fernambukextract, der über 18% betragenden Ausbeute wegen, besonders geeignet. Man übergiesst dasselbe in einer geräumigen Porzellanschale mit dem 6 fachen Gewicht Salpetersäure von 1,37 sp. Gew., erwärmt das Ganze auf etwa 40°, entfernt dann so lange vom Feuer bis die eintretende, äusserst stürmische Reaction vorüber ist und das Harz sich vollständig zur dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat, die man unter bisweiligem Zusatz von Salpetersäure von Neuem erhitzt, bis Wasser aus der zuvor eingengten Flüssigkeit die Säure sandig niederschlägt. Beim Erkalten scheidet sich unreine Säure krystallinisch aus; die Mutterlauge wird mit frischer Salpetersäure weiter erhitzt, so lange sich noch Oxypikrinsäure bildet. Die rohe Säure wird in das Kalisalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die Säure wird schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Nach demselben Verfahren lässt sich die Säure aus *Asa foetida* gewinnen, nur wird die Salpetersäure zweckmässig verdünnter (1,2 sp. Gew.) genommen; man erhält gegen 3% vom Harze an reiner Styphninsäure.

Diese Säure stellt blassgelbe oder fast farblose, hexagonale Prismen

\*) Böttger u. Will, Ann Chem. Pharm. LVIII. 273; Erdmann, ibid. LX. 245; Bothe, LXXII. 311. — Wagner, ibid. LXXX. 318.

oder kleine vierseitige Tafeln dar, die adstringirend, aber weder bitter noch sauer schmecken. Vorsichtig erhitzt schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, bei raschem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Sie löst sich nur wenig in Wasser (1 Th. Säure erfordert 100 Th. Wasser von 25°, oder 88 Th. Wasser von 62° zur Lösung); Weingeist und Aether lösen sie leichter. Die Lösungen reagiren sauer. Sie löst sich ohne Zersetzung in heisser concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure; durch sehr lang fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure geht sie in Oxalsäure über. Beim Erhitzen mit Königswasser wird sie schnell und vollständig zerlegt, wobei auch Oxalsäure entsteht. Schwefelammonium wirkt reducirend und erzeugt ein dunkelbraunrothes nicht näher untersuchtes Amidodivat. Die trockne Styphninsäure entzündet sich in Berührung mit Kalium. Kochen mit concentrirter überschüssiger Kalilauge ist ohne Einwirkung auf die Säure; bei Digestion mit Kalk oder Baryt und Eisenvitriol wird die Lösung farblos, während Pikrinsäure unter diesen Umständen roth wird. Zink, Eisen und Schwefeleisen lösen sich in der concentrirten wässrigen Lösung der Säure zu grünbraunen Lösungen unter Entwicklung von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff, deren Menge übrigens in Bezug auf das gelöste Metall sehr gering ist. Beim Erhitzen von Styphninsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entstehen reichliche Mengen von Chlorpikrin, aber keine Spur von Chloranil; Chlorkalklösung verwandelt die Styphninsäure in Chlorpikrin und Kohlensäure. (Stenhouse).

Die Styphninsäure ist durch die drei vorhandenen Nitrogruppen eine starke Säure, welche besonders in warmer Lösung kohlen saure Metalloxyde mit Leichtigkeit zersetzt; sie zeigt in dieser Beziehung ganz das Verhalten der verwandten Pikrinsäure. Aber während diese Verbindung nur ein Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält, kann die Styphninsäure, der beiden darin vorkommenden Hydroxyle wegen, zwei Reihen von Salzen erzeugen; und aus demselben Grunde bildet sie auch leicht Salze mit zwei verschiedenen Basen. Aus den Lösungen solcher Doppelsalze, welche neben einem Alkali ein schweres Metalloxyd enthalten, kann durch Digestion mit Thierkohle das letztere entzogen werden, so dass dann ein saures Alkalisalz in Lösung bleibt.

Die Salze sind meist gelbroth; sie sind grösstentheils leichter löslich als die pikrinsauren; die sauren Salze sind heller gelb gefärbt und weniger löslich als die neutralen. Die Alkalisalze werden aus ihren wässrigen Lösungen durch ätzendes oder kohlen saures Alkali als hellgelbe Pulver gefällt. Die Salze explodiren beim Erhitzen mit ausserordentlicher Heftigkeit, viel stärker als die pikrinsauren.

Das neutrale Kalisalz  $C_6H(NO_2)_3 \cdot OK \cdot OK + \frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt in orangegelben Nadeln; es bedarf 58 Th. Wasser von 23° zur Lösung. Das saure Kalisalz  $C_6H(NO_2)_3 \cdot OH \cdot OK + H_2O$  wird durch Vermischen entsprechender Mengen neutralen Salzes mit Säure dargestellt und krystallisirt in hellgelben, haar-

feinen Nadeln. Aus sehr verdünnter Lösung kann es in grossen Krystallen erhalten werden. Bei  $100^\circ$  verlieren diese 1 Mol.  $H_2O$ , bei höherer Temperatur verflüchtigt sich etwas Säure und dann explodirt das Salz mit grosser Heftigkeit.

Das neutrale Natronsalz krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in gelben Nadeln; das Ammoniaksalz bildet grosse, orangefarbene Nadeln; das saure Salz stellt hellgelbe, plattgedrückte Nadeln dar. Das Barytsalz  $C_6H(NO_2)_3(\Theta_2Ba) + 2\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt in kurzen, orangegelben Nadeln. Das Bleisalz  $C_6H(NO_2)_3(\Theta_2Pb) + Pb\Theta H_2\Theta$  fällt auf Zusatz von wässriger Styphninsäurelösung zu essigsauerm Blei in hellgelben Flocken nieder. Es verliert bei  $100^\circ$  kein Wasser und ist fast unlöslich in Wasser. Das trockne Salz ist ausgezeichnet durch die Heftigkeit mit der es, auch schon durch Druck, explodirt. Das Kupfersalz krystallisirt mit  $4\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in hellgrünen Nadeln. Styphninsaures Kupferkali  $[C_6H(NO_2)_3\Theta_2]_2CuK_2 + 5H_2O$  wird durch Sättigen von saurem styphninsauerm Kali mit kohlen-sauerm Kupferoxyd dargestellt und krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in braunen Nadeln. Thierkohle entzieht der Lösung alles Kupfer. Das Silbersalz  $C_6H(NO_2)_3(\Theta Ag)(\Theta Ag) + H_2O$  entsteht beim Auflösen von kohlen-sauerm Silber in einer  $60^\circ$  warmen Styphninsäurelösung und scheidet sich beim Erkalten in hellgelben, platten Nadeln aus. Die wässrige Lösung kann nicht gekocht werden, ohne dass sich metallisches Silber reducirt.

Styphninsäureäthyläther  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot \Theta(\Theta_2H_5)_2^*$  entsteht leicht beim Eintragen des Silbersalzes in die 5fache Menge Jodäthyl; und wird beim Abdestilliren des Ueberschusses an letzterem, dem bleibenden Rückstande durch Aether entzogen. Er krystallisirt in langen, farblosen Blättchen, die am Lichte rasch braun werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $120^\circ,5$ ; er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, etwas in Schwefelkohlenstoff und nicht in Wasser. Siedende Kalilauge zersetzt ihn in Alkohol und styphninsaures Kali.

273. Resorcin\*\*).  $C_6H_4 \cdot \Theta H \cdot \Theta H$ . Hlasiwetz und Barth erhielten diese Verbindung als Zersetzungsproduct verschiedener Harze (Galbanum, Ammoniakgummi, Asa foetida, etc.) durch schmelzendes Kali. Galbanum liefert hierbei das Resorcin als Hauptproduct; aus Asa foetida wird zugleich Protocatechusäure erhalten. Das durch Destillation von Galbanum entstehende Umbelliferon (§. 274.) giebt bei Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat ebenfalls reichliche Mengen von Resorcin. In neuester Zeit hat Körner gezeigt, dass das aus Binitrobenzol dargestellte Parajodphenol (§. 203.) durch schmelzendes Kalihydrat in Resorcin übergeführt wird:



Darstellung. Am leichtesten gewinnt man das Resorcin aus Galba-

\*) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. CXLI. 224.

\*\*) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. CXXX. 354; CXXXIX. 77; Malin, ibid. CXXXVIII. 76; Hlasiwetz u. Grabowsky, ibid. CXXXIX. 99. — Körner, Zeitschr. f. Chemie. 1866. 662.

numharz. Man befreit dieses Harz zuerst, durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Wasser von den darin enthaltenen gummiartigen Substanzen und schmilzt es mit dem  $2\frac{1}{2}$  bis 3 fachen Gewichte Kalihydrats so lange bis die Masse homogen ist. Die Reaction verläuft unter Entwicklung aromatischer Dämpfe und unter starkem Schäumen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung wird durch Destillation aus dem Wasserbade vom Aether befreit; der Rückstand durch Eindampfen concentrirt und für sich der Destillation unterworfen. Im Anfange gehen flüchtige Fettsäuren über, später zwischen 269° und 272 das Resorcin, welches in der Vorlage sofort strahlig erstarrt. Durch Auflösen des Rohproducts in wenig Wasser, Zugeben von Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction und abermaliges Ausziehen mit Aether gewinnt man es rein. Die Darstellung aus Ammoniakgummi oder aus *Asa foetida* ist ganz ähnlich.

Um das Resorcin aus Parajodphenol zu gewinnen trägt man dieses in eine heisse Lösung von 4 Th. Kalihydrat in 1 Th. Wasser, erhitzt die Mischung unter Umrühren bis auf etwa 200°, giesst in verdünnte Salzsäure und schüttelt die saure Flüssigkeit mit Aether, der das Resorcin aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine krystallinische Masse von Resorcin mehr oder weniger verunreinigt durch unzersetzt gebliebenes Parajodphenol etc. Durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Bleizucker und Zersetzen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff erhält man es rein.

Das Resorcin krystallisirt in Tafeln oder kurzen, dicken Säulen des triklinischen Systems. Es schmilzt bei 99°, beginnt bald darauf zu verdampfen und siedet bei 271°. Es löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es reagirt neutral und besitzt einen unangenehmen, kratzend süssen Geschmack. Anfangs völlig farblos, nimmt es an der Luft liegend bald eine röthliche Farbe an. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwärzlich violett; auch Chlorkalk erzeugt eine violette Färbung. Salpetersaures Silber wird durch Resorcin beim Kochen und auf Ammoniakzusatz reducirt. Ammoniak färbt es an der Luft rosenroth, später dunkler, zuletzt bräunlich.

Resorcin erzeugt bei Behandlung mit Säurechloriden ätherartige Verbindungen, die den dem Hydroxyl zugehörigen Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt enthalten. Mit concentrirter Schwefelsäure geht das Resorcin eine Verbindung ein, die vielleicht als Resorcin-tetra-sulfosäure angesehen werden kann. (§. 372.).

Von Substitutionsproducten ist nur ein Bromsubstitut genauer untersucht. Versuche, durch Einwirkung der Dämpfe starker Salpetersäure auf Resorcin, eine Nitroverbindung darzustellen, lieferten nur eine dunkelrothbraune harzige Masse, aus der keine Krystalle erhalten werden konnten.

Resorcin-Ammoniak. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Resorcin scheiden sich ölige Tropfen aus, die bald zu farblosen Krystallen erstarren, denen die Formel  $C_6H_6O_2 + NH_3$  zukommt. Diese Verbindung

zerfließt rasch an der Luft und färbt sich grün und zuletzt indigblau. Dabei entsteht ein dem Orcëin (§. 279.) analoges Product, das, wenn eine solche Lösung der Krystalle mit überschüssigem Ammoniak und einer Sodalösung mehrere Tage lang an einem warmen Orte lose verstopft stehen bleibt, durch Salzsäure in dunkelrothbraunen Flocken gefällt wird, welche getrocknet Metallglanz besitzen und Säuren und Alkalien gegenüber das Verhalten des Lakmusfarbstoffes zeigen.

Acetylresorcin. Chloracetyl wirkt auf Resorcin lebhaft ein und erzeugt, unter starker Salzsäureentwicklung, eine ölige Flüssigkeit, aus der durch Destillation leicht Biacetylresorcin:  $C_6H_4.(O.C_2H_3O).(O.C_2H_2O)$  als farb- und geruchloses in Wasser unlösliches Oel gewonnen wird.

Eine analoge durch Benzoylchlorid entstehende Verbindung ist bei diesem beschrieben.

Auch Succinylchlorid wirkt in der Wärme sehr energisch auf Resorcin und bildet eine ähnliche, nicht näher untersuchte Verbindung.

Tribromresorcin  $C_6HBr_3.OH.OH$ . Dieses Substitutionsproduct entsteht leicht beim Vermischen einer wässrigen Resorcinlösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Trübung. Es scheidet sich in kleinen weissen Nadeln aus, die von kaltem Wasser nur schwer, von siedendem etwas leichter gelöst werden, und in Alkohol leicht löslich sind.

274. Umbelliferon\*):  $nC_6H_4O_2$ . Dieser schön krystallisirende Körper hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Chinon (§. 262); er liefert aber, nach Hlasiwetz, beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin, und steht demnach offenbar zu diesem in verwandtschaftlicher Beziehung, wenn auch diese Beziehung bis jetzt nicht näher ermittelt ist. Das Umbelliferon wurde 1859, von Sommer, als Product der trocknen Destillation verschiedener Umbelliferenharze, namentlich des Galbanum's beobachtet; Zwenger erhielt es bald nachher, neben Daphnetin, durch trockne Destillation des alkoholischen Extractes von Daphne Mezereum; er glaubt übrigens, es stehe weder zum Daphnetin, noch zum Daphnin aus welchem dieses gebildet wird, in verwandtschaftlicher Beziehung, sei vielmehr ein Zersetzungsproduct einer, neben dem Daphnin, in der Pflanze vorkommenden Säure. Mössmer fand, dass eine concentrirte alkoholische Lösung von Galbanum, wenn sie mit Salzsäure gesättigt und dann längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf  $100^0$  erhitzt wird, Umbelliferon erzeugt.

Sommer erhielt Umbelliferon aus den folgenden Umbelliferenharzen, die entweder durch Ausziehen der betreffenden Wurzeln, oder der käuflichen Gummi-

---

\*) Sommer, Archiv d. Pharm. XCVIII. 1; vgl. Ann. Chem. Pharm. CXV. 17. Zwenger, Ann. Chem. Pharm. CXV. 15; Mössmer, ibid. CXIX. 260; Hlasiwetz u. Grabowsky, ibid. CXXXIX. 99.

arten mit Alkohol dargestellt worden waren: Gummi galbanum (0,83 pC.), Gummi sagapenum (0,82 pC.), Gummi Asa foetida (0,28 pC.), Gummi opopanax, Rad. sambuli, Rad. levistici, Rad. angelicae, Rad. imperatoriae, Rad. meu.

Nach Hlasiwetz und Grabowsky ist der in Alkohol lösliche Theil des Galbanums das beste Material zur Darstellung von Umbelliferon und die Ausbeute ist um so grösser bei je stärkerer Hitze die Destillation ausgeführt wurde. Das Destillat ist ein blau-grünes Oel, welches bald zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Man kocht wiederholt mit Wasser aus und filtrirt durch nasse Filter. Das aus der Lösung auskrystallisirende Umbelliferon wird durch Umkrystallisiren gereinigt. (Mössmer).

Das Umbelliferon bildet farblose, rhombische Prismen, bisweilen von beträchtlicher Grösse. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in siedendem leicht löslich, von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst. Es schmilzt bei 240° und sublimirt unzersetzt schon weit unter dem Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung ist bei durchfallendem Licht farblos, bei reflectirtem schön blau; die Farbe wird durch Alkalien verstärkt, durch Säuren geschwächt oder aufgehoben.

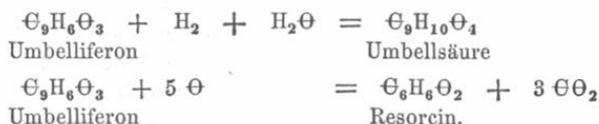
Das Umbelliferon löst sich in den meisten Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure unverändert; von Salpetersäure wird es oxydirt unter Bildung von Oxalsäure. Seine wässrige Lösung erzeugt nur mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag (Zwenger).

Giesst man in eine Lösung von Umbelliferon in schwachem Weingeist Brom, so scheidet sich ein flockiges Product aus, welches aus siedendem Alkohol in bräunlichen, drusig verwachsenen Schüppchen krystallisirt und dessen Analyse der Formel:  $C_6H_2Br_2O_2$  entspricht (Mössmer).

Wird Umbelliferon mit festem Aetzkali geschmolzen, so entsteht Resorcin (§. 273.). Erhitzt man eine mit Natron schwach alkalisch gemachte Lösung längere Zeit mit Natriumamalgam, so bildet sich, wie es scheint durch Aufnahme von Wasserstoff, eine krystallisirbare Säure, die Umbellsäure. (Hlasiwetz und Grabowsky).

Das alkalische Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Umbelliferon wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt; der Aether verdunstet und der Rückstand in warmem Wasser gelöst. Man fällt durch Bleizucker eine kleine Menge eines Nebenproductes; entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft in gelinder Wärme ein, oder lässt freiwillig verdunsten. Man erhält so körnige Krystalle und Krystallkrusten von Umbellsäure. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaction, reducirt alkalische Kupferoxydlösung in der Hitze, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; die alkoholische Lösung wird durch Einwirkung der Luft verändert. Die Analyse führt zu der Formel:  $C_9H_{10}O_4$ . Diese Formel scheint in der Zusammensetzung eines Kalk- und eines Barytsalzes, die übrigens beide nicht krystallisirt erhalten wurden, Bestätigung zu finden. Da die Umbellsäure beim Schmelzen mit Kali ebenfalls Resorcin liefert, so vermuthen Hlasiwetz und Grabowsky das Umbelli-

feron habe die Formel:  $C_9H_6O_3$  ( $= 1\frac{1}{2} C_6H_4O_2$ ); sie geben folgende Bildungsgleichungen, von welchen die zweite entschieden unwahrscheinlich ist:



### Homologe der Bihydroxylbenzole.

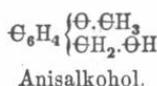
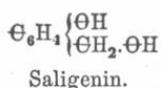
275. Man kennt verschiedene Substanzen, die sich von den im Vorhergehenden beschriebenen Hydroxylbenzolen durch einen Mehrgehalt von  $nCH_2$  unterscheiden. Die mehrfach entwickelten theoretischen Ansichten zeigen, dass diese Substanzen in verschiedener Weise mit den Bihydroxylbenzolen homolog sein können, und es ist daher leicht verständlich, dass für die homologen Bihydroxylbenzole zahlreiche Isomerieen möglich sind.

I. Die Homologie kann zunächst darauf beruhen, dass die Substanzen, wie die Bihydroxylbenzole selbst, zwei Wasserreste enthalten, dass aber neben diesen Wasserresten, und unabhängig von ihnen, Alkoholradicale vorhanden sind. Diese wahren Homologen der Bihydroxylbenzole können als Bihydroxylderivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe angesehen werden, und es ist daher selbstverständlich, dass die Homologie, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, auf verschiedenen Ursachen beruhen kann. Die als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale können entweder der Zahl nach verschieden sein, oder sie können in Bezug auf die Hydroxylgruppen verschiedene Orte einnehmen, etc.

II. Es kann andererseits vorkommen, dass der Wasserstoff in einer, oder auch in beiden Hydroxylgruppen, durch Alkoholradicale vertreten ist. Derartige Substanzen erscheinen der empirischen Formel nach mit den Bihydroxylbenzolen homolog; es findet indess keine wahre Homologie statt; die betreffenden Körper sind vielmehr als Aetherarten der Bihydroxylderivate anzusehen.

III. Es ist einleuchtend, dass Verbindungen möglich sind, welche die Natur der beiden erwähnten Gruppen vereinigen. Von zwei Alkoholradicalen kann z. B. eines mit dem Kohlenstoff des Kerns in directer Verbindung stehen, während das andere in einem Wasserrest befindlich ist. Man hätte so den sauren Aether eines homologen Bihydroxylbenzols.

IV. Eine empirische Homologie kann endlich dadurch veranlasst werden, dass von den beiden Hydroxylgruppen nur eine in directer Verbindung mit dem Benzolkern steht, während sich die andere in einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet. Körper der Art sind hier nicht näher zu besprechen; sie sind als durch Veränderung der kohlenstoffhaltigen Seitenkette entstanden anzusehen und werden desshalb in einem späteren Abschnitt beschrieben. Beispielsweise mögen hier zwei Substanzen der Art erwähnt werden:



Isomerieen. Die zahlreichen für die homologen Bihydroxybenzole denkbaren Isomerieen sind so leicht verständlich, dass eine ausführliche Besprechung nicht nöthig scheint.

Für die wahren Homologen sind folgende Arten der Isomerie möglich.

Die als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale enthalten in Summe gleichviel Kohlenstoffatome, aber diese Kohlenstoffatome sind ungleich vertheilt. So wäre z. B. das Bihydroxy-äthylbenzol isomer mit Bihydroxy-dimethylbenzol.

Da drei verschiedene Modificationen des Bihydroxybenzols selbst existiren, so ist es klar, dass jeder dieser Modificationen homologe Verbindungen entsprechen können, in welchen die beiden Hydroxylgruppen in entsprechender Weise gestellt sind. Es sind also zunächst drei Modificationen des Bihydroxy-methylbenzols denkbar, von welchen eine dem Hydrochinon, die andere dem Resorcin, die dritte dem Brenzcatechin entspricht.

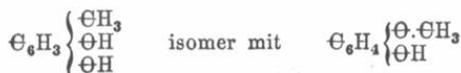
Für diejenigen Homologen, die sich von zweien dieser drei Modificationen des Bihydroxybenzols ableiten, ist ausserdem noch eine andere Art von Isomerie denkbar. Schon Ein vorhandenes Alkoholradical kann in Bezug auf die Hydroxylgruppen anders gestellt sein, und so die Isomerie veranlassen. Eine Modification der drei Hydroxybenzole, diejenige nämlich, bei welcher sich die zwei Wasserreste an den Orten 1 und 4 befinden, kann, für Abkömmlinge mit Einem Alkoholradical keine Isomerieen der Art veranlassen.

Die Isomerieen unter den Aetherarten der Bihydroxybenzole sind leicht verständlich. Man hat z. B.:



Dass auch bei diesen Verbindungen der Ursprung zu berücksichtigen ist, dass also die gleichzusammengesetzten Aether der drei Modificationen des Bihydroxybenzols unter sich isomer sind, versteht sich von selbst.

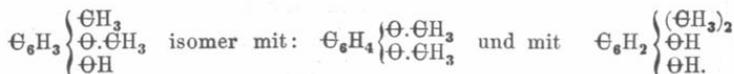
Die Aetherarten der Bihydroxybenzole sind natürlich mit den wahren Homologen isomer. Z. B.:



und



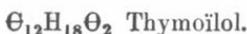
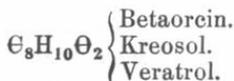
Berücksichtigt man weiter Verbindungen von der Constitution, die oben, unter III, besprochen wurde, so hat man beispielsweise folgende Isomerie:



An diese Isomerieen schliessen sich dann noch die oben, unter IV besprochenen Verbindungen an, bei welchen die eine der beiden Hydroxylgruppen, oder beide in kohlenstoffhaltigen Seitenketten befindlich sind.

276. Nach diesen Betrachtungen ist es leicht die dermalen bekannten, mit den Bihydroxybenzolen homologen Substanzen so weit zu deuten, als es nach den für jeden einzelnen Körper vorliegenden Angaben möglich ist.

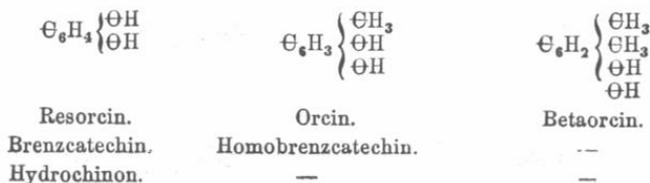
Man kennt die folgenden, hiergehörigen Substanzen:



Die Formel:  $C_7H_8\Theta_2$  kommt ausserdem dem Saligenin, die Formel:  $C_8H_{10}\Theta_2$  dem Anisalkohol zu, etc.

Alle diese Substanzen sind bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht.

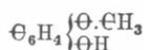
Das Orcin und das Betaorcin können wohl als wahre Homologe des Resorcins angesehen werden; ebenso ist das Homobrenzcatechin, über welches übrigens so gut wie Nichts bekannt ist, wohl als ein wahres Homologe des Brenzcatechins zu betrachten. Man hätte dann folgende Formeln:



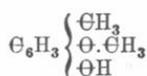
Das Guajacol und das Kreosol sind, nach Müller's Versuchen, als Methyläther eines um  $\text{C}_2\text{H}_2$  ärmeren Bihydroxyderivats anzusehen. Sie liefern nämlich beim Behandeln mit Jodwasserstoff Methyljodid; nach folgenden Gleichungen:



Das Guajacol ist demnach als der Monomethyläther des Brenzcatechins anzusehen; es steht zu diesem in derselben Beziehung wie das Anisol (§. 231) zum Phenol. Das Kreosol wäre der Monomethyläther einer mit dem Brenzcatechin homologen Substanz, und wenn man diese, wie dies oben geschah, für ein wahres Homologe des Brenzcatechins ansehen will, so hätte man folgende Formeln:



Guajacol.



Kreosol.

Das Veratrol ist nur sehr wenig untersucht; auch über die Constitution des Tymoölols kann, den jetzt vorliegenden Angaben nach, Nichts gesagt werden.

Es sind endlich einzelne Körper bekannt, die mit dem vom Hydrochinon sich herleitenden Chinon (§. 259) der empirischen Formel nach homolog sind. Es sind das Phloron (§. 286) und das Thymoöl (§. 287). An diese schliessen sich dann ausserdem noch einige Substanzen an, die als Chlorsubstitutionsproducte von mit dem Chinon homologen Körpern angesehen werden können. Sie sind §. 288 beschrieben.

### Wahre Homologe der Bihydroxybenzole.

Es wurde eben erwähnt, dass das Orcin und das Betaorcin mit 277. einiger Wahrscheinlichkeit als wahre Homologe des Resorcins angesehen werden können, und dass das Homobrenzcatechin wahrscheinlich mit dem Brenzcatechin homolog ist.

Das Orcin und das Betaorcin sind wesentlich als Spaltungsproducte aromatischer Carbonsäuren erhalten worden, die aus verschiedenen Flechtenarten dargestellt werden können; das Orcin hat Hlasiwetz, in neuerer Zeit, auch durch Schmelzen der Aloë mit Kalihydrat erhalten, also in ganz ähnlicher Weise wie das Resorcin, welches beim Schmelzen von Galbanum, etc. mit Kali gebildet wird.

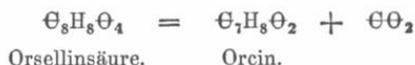
Das Betaorcin ist nur sehr wenig untersucht, es scheint dem Orcin ungemein ähnlich zu sein. Das Orcin schliesst sich nicht nur durch seine physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch sein chemisches Verhalten eng an das Resorcin an. Es verbindet sich wie dieses mit

Ammoniak; man kann in ihm, wie im Resorcin, zwei Wasserstoffatome durch Säureradicale (Acetyl oder Benzoyl) ersetzen; es erzeugt, in denselben Bedingungen wie das Resorcin, Chlor- und Brom-substitutionsproducte, Sulfosäuren, etc.

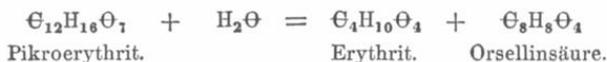
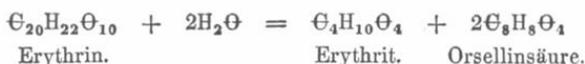
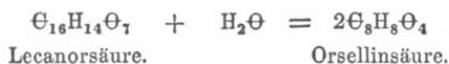
Vom Homobrenzcatechin ist, wie schon erwähnt, kaum mehr als die Existenz nachgewiesen.

278. Orcin:  $C_7H_8 \cdot \Theta H \cdot \Theta H$  \*). Diese Verbindung, welche Robiquet 1829 aus der Variolaria dealbata zuerst darstellte, scheint fertig gebildet in allen den Flechten vorzukommen, welche zur Darstellung von Orseille oder Lackmus benutzt werden können. Sie bildet ein Zersetzungsproduct zahlreicher aus Flechtenarten dargestellter Säuren und ätherartiger Substanzen, wie Orsellinsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure, Pikroerythrin, etc.; und entsteht wenn diese Verbindungen mit starken Basen gekocht oder für sich der trocknen Destillation unterworfen werden.

Die Bildung des Orcins aus Orsellinsäure ist der Erzeugung von Benzol aus Benzoësäure, oder der Entstehung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure völlig analog:



Der Entstehung aus anderen complicirter zusammengesetzten Flechtenstoffen geht in allen Fällen die Bildung von Orsellinsäure voraus. Z. B.:



Wie Hlasiwetz \*\*) in neuester Zeit gefunden, entstehen reichliche Mengen von Orcin, gleichzeitig mit Paraoxybenzoësäure, beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat.

\*) Vgl. bes.: Robiquet, Ann. chim. phys. [2] XLII: 245; LVIII: 320. Liebig u. Will, Ann. Chem. Pharm. XXVII: 147. — Dumas, ibid. XXVII: 140. — Schunk, ibid. XLI: 159; LIV: 269. — Gerhardt, Compt. chim. 1845: 287. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. LXVIII: 93, 99. — De Luynes, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII: 332.; CXXX: 31; CXXXVI: 72. — Lamparter, ibid. CXXXIV: 256.

\*\*) Hlasiwetz u. Barth, ibid. CXXXIV: 287.

Zur Darstellung des Orcins macerirt man, nach Stenhouse, eine Roccella- oder eine Lecanora-art mit Kalkmilch, welche die Flechtensäure aufnimmt, kocht die colirte alkalische Flüssigkeit, behufs Spaltung dieser Säuren etc., einige Stunden in einem offenen Gefässe, entfernt durch Kohlensäure den Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Die nach einigen Tagen aus der stark eingeengten weingeistigen Lösung angeschossenen, tief braunrothen Krystalle werden zwischen Papier gepresst und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

De Luynes empfiehlt als zweckmässigsten Weg zur Gewinnung des Orcins, Erythrinsäure mit Kalk unter verstärktem Drucke auf  $150^{\circ}$  zu erhitzen.

Vollkommen farbloses Orcin erhält man bei Zersetzung von Orsellsäure durch längeres Sieden derselben mit Wasser und rasches Einengen. Ein gefärbtes Product reinigt man am leichtesten durch Destillation; oder auch durch längeres Kochen der wässrigen Lösung mit Thonerde- oder Eisenoxydhydrat, welche den Farbstoff mit niederreissen.

Das Orcin krystallisirt aus der syrupdicken, wässrigen Lösung in farblosen, sechsseitigen Prismen des monoklinischen Systems. Die Krystalle stellen ein Hydrat  $C_8H_8O_2 + H_2O$  dar; sie schmelzen bei  $58^{\circ}$  und verlieren dabei den Wassergehalt; das wasserfreie Orcin schmilzt bei  $86^{\circ}$  und siedet unzersetzt gegen  $290^{\circ}$ . Bei langsamem Erhitzen sublimirt es in Nadeln. Es schmeckt süß und ekeleregend und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. An der Luft oder im Lichte nimmt es bald eine röthliche Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt; sie erzeugt mit basisch essigsäurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag und färbt sich mit Eisenchlorid tief schwarzviolett. Sie giebt mit salpetersaurem Silber nur auf Ammoniakzusatz einen Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit metallisches Silber abscheidet. Schmelzendes Orcin zersetzt trocknes kohlen-saures Natron unter Entwicklung von Kohlensäure, und eine wässrige Orcinlösung scheidet aus kieselsaurem Kali Kieselsäure ab.

Mit Chlor oder Brom erzeugt das Orcin Substitutionsproducte; durch Chlorjod geht es in Trijodorcin über. Concentrirte Schwefelsäure führt es bei längerem Erwärmen auf  $60^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  in Bisulfoorcinsäure §. 1958 über; ebenso wirkt Schwefelsäureanhydrid. Orcin entzündet sich mit Salpetersäuremonohydrat; in gewöhnlicher Salpetersäure löst es sich auf; die Lösung färbt sich beim Erwärmen roth und setzt eine rothe, harzartige Masse ab, die in Alkohol und in Säuren löslich ist; bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Die Dämpfe der gewöhnlichen Salpetersäure färben das trockene Orcin erst braun, dann roth und verwandeln es zuletzt vollständig in einen rothen Farbstoff, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und Wolle und Seide direct roth färbt. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Orcin einen braunen Niederschlag; Chlorkalk erzeugt mit Orcin eine tief violette Färbung, die bald durch Braun in Gelb umschlägt. Die Lösung des Orcins in Alkalien absorbt

rasch Sauerstoff und färbt sich roth oder braun. Mit völlig trockenem Ammoniak geht das Orcin eine feste Verbindung ein, die krystallisirt erhalten werden kann (De Luynes). Wirken gleichzeitig Ammoniak und Sauerstoff auf feuchtes Orcin ein, so entsteht Orcein. In Berührung mit den Chloriden organischer Säureradicale tauscht das Orcin den dem Hydroxyl zugehörigen Wasserstoff gegen jene Radicale aus und erzeugt ätherartige Verbindungen, die den aus Phenol auf gleiche Art entstehenden analog sind.

Essigsäureorcinäther\*), Biacetylorcin:  $C_7H_6 \cdot (C_2H_3O \cdot \Theta)(C_2H_3O \cdot \Theta)$ . Essigsäure und Orcin wirken selbst bei lang fortgesetztem Erhitzen auf  $100^\circ$  nicht auf einander ein; dagegen erzeugt Chloracetyl schon in der Kälte unter heftiger Salzsäureentwicklung Biacetylorcin, das durch Wasser, Behandlung mit kohlen saurem Natron und Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen gereinigt wird. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei  $25^\circ$  und lässt sich, fast ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen. In Wasser ist es kaum löslich, Alkohol und Aether lösen es leicht. Alkalien sind kalt ohne Einwirkung; beim Erwärmen damit verseift sich die Verbindung mit Leichtigkeit. Mit Sauerstoff und Ammoniak in Berührung liefert das Biacetylorcin, wie das Orcin selbst, Orcein (De Luynes).

Das aus Chlorbutyryl und Orcin auf dieselbe Art zu erhaltende Buttersäureorcin oder Dibutyrylorcin ist flüssig, verhält sich sonst der vorigen Verbindung analog.

Auch Succinylchlorid wirkt auf Orcin ein; das Product ist nicht untersucht.

Eine Verbindung von Orcin mit Stearinsäure entsteht nach Berthelot\*\*) durch mehrstündiges Erhitzen von Orcin mit Stearinsäure auf  $250^\circ$  und bildet nach gehöriger Reinigung eine in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösliche, wachsartige Masse, die bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigt werden kann.

Orcin-Ammoniak\*\*\*) :  $C_7H_8O_2 + NH_3$  scheidet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Auflösung von Orcin in wasserfreiem Aether in farblosen Krystallen aus, die in feuchter Luft sehr rasch zerfließen und in einen rothen Farbstoff übergehen (De Luynes).

Substitutionsproducte des Orcins. Man kennt nur ein Chlorsubstitutionsproduct, das Trichlororcin; ebenso ist bis jetzt nur ein Jodsubstitut, das Trijodorcin, erhalten worden; dagegen sind zwei Bromderivate beschrieben, das Mono- und das Tribromorcin.

Trichlororcin†):  $C_7H_3Cl_3 \cdot \Theta H \cdot \Theta H$ . Stenhouse und Schunk erhielten diese Verbindung bei Einwirkung von Chlorgas auf Orcin als krystallinische Masse; doch gelang es ihnen nicht, sie von einem hartnäckig anhaftenden braunen Harze zu befreien; man gewinnt dieselbe, nach De Luynes, in reinem Zustande durch

\*) Luynes, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 72.

\*\*) ibid. CXII. 362.

\*\*\*) Luynes, Jahresber. 1865. 592.

†) Schunk, Ann. Chem. Pharm. LIV. 271. — Stenhouse, ibid. LXVII. 97. — Luynes, ibid. CXXX. 34.

Behandlung von Orcin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Sie löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in farblosen Nadeln, die bei 159° schmelzen. Stärker erhitzt sublimirt sie zum Theil unzersetzt.

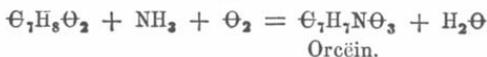
Monobromorcin\*):  $C_7H_5Br \cdot OH \cdot OH$ . Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man eine wässrige Orcinlösung mit Bromwasser, in solchen Mengen, dass auf 1 Mol. Orcin 1 Mol. Brom in Wirkung tritt, die Flüssigkeit scheidet bald die Verbindung in wasserfreien Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. (Lamparter.)

Das Bromorcin schmilzt bei 135°, beginnt bei 100° zu sublimiren und wird bei höherer Temperatur zersetzt. Es löst sich mässig leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser; dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit bas. essigsaurem Blei erzeugt es einen weissen Niederschlag.

Tribromorcin\*\*):  $C_7H_3Br_3(OH)_2$ . Durch Behandlung von Orcin mit überschüssigem Brom ist diese Verbindung nur schwierig rein zu erhalten; setzt man aber langsam Bromwasser zu einer wässrigen Orcinlösung, so entsteht ein fast farbloser Niederschlag von Tribromorcin, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden kann. Dieselbe Verbindung entsteht, nach Hesse, bei Einwirkung von Brom auf Orsellsäure. — Das Tribromorcin krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, oder in schwach röthlichen Prismen. Es schmilzt bei 103°, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. In höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und liefert eine krystallinisch erstarrendes Destillat. Es färbt sich mit Kalilauge tief violettbraun.

Trijodorcin:  $C_7H_3J_3(OH)_2$  erhielt Stenhouse\*\*) durch vorsichtiges Eintröpfeln von Dreifach-Chlorjod in eine verdünnte, im Ueberschuss bleibende wässrige Orcinlösung; es fällt hierbei eine gelbbraune, klebende Masse zu Boden, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht wird. Beim Erkalten des stark eingeengten Filtrates scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus, die durch Waschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt werden. Es stellt durchsichtige, bräunliche Tafeln dar, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff oder Aether, mässig in Alkohol und nicht in Wasser lösen. Bei 100° werden sie braun; kaustische Alkalien lösen sie mit tief brauner Farbe; auch Salpetersäure löst sie unter Zersetzung.

Orcëin †), Flechtenroth:  $C_7H_7NO_3$ ? Diese Substanz macht einen 279. Hauptbestandtheil der Orseille des Handels aus; sie entsteht aus Orcin bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff, nach Gerhardt vielleicht nach der Gleichung:



\*) Lamparter, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 258.

\*\*) Stenhouse, ibid. LXVIII. 96. — Laurent und Gerhardt, Journ. prakt. Chem. XLV. 304. — Lamparter, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 257. — Hesse, ibid. CXVII. 312.

\*\*\*) Jahresber. 1864. 550.

†) Robiquet, Ann. Chem. Pharm. XV. 289. — Dumas, ibid. XXVII. 145. — Kane, ibid. XXXIX. 38.

Zur Darstellung von Orcein lässt man gepulvertes Orcin 24 Stunden in feuchter, ammoniakhaltiger Luft stehen, löst die nun roth gewordene Masse in Wasser, säuert mit Essigsäure an, wodurch das Orcein in Form rother Flocken gefällt wird.

Es ist ein amorphes, rothes Pulver, das in Wasser wenig, dagegen leicht und mit scharlachrother Farbe in Alkohol löslich ist. Auch Alkalien lösen es leicht mit Purpurfarbe, Aether löst es kaum. Aus seinen Lösungen in Wasser oder Alkalien wird es durch neutrale Salze wieder abgeschieden; aus der alkoholischen Lösung ist es durch Wasser fällbar. Sein chemisches Verhalten ist sehr wenig untersucht: beim Kochen mit Alkalien entwickelt es Ammoniak; durch Behandlung mit Reducionsmitteln wird es entfärbt. Mit Metalloxyden bildet es rothe Lacke, die durch Vermischen einer alkalischen Orcinlösung mit Metallsalzen erhalten werden. (De Luynes).

Orseille\*). Flechten und aus Flechten dargestellte Farbstoffe sind schon seit lange, vielleicht schon von den Römern, zum Färben angewandt worden; ihr färbendes Princip ist, wie es scheint, wesentlich Orcein. Die Flechtenfarbstoffe werden je nach der Art der Darstellung als Orseille, Cudbear, Persio, etc. bezeichnet. Zu ihrer Darstellung dienen namentlich Roccella- und Variolaria-arten, also dieselben Flechten, welche Erythrin, Lecanorsäure, etc. liefern, durch deren Zersetzung Orcin erhalten werden kann. In Frankreich, wo viel Orseille verarbeitet wird, unterscheidet man wesentlich zwei Arten: Orseille de Mer, und Orseille de terre. Die erstere wird aus Roccellaarten (*R. tinctoria* und *fuciformis*) dargestellt, die von Madagascar, Lima, Angola, von den canarischen Inseln, dem Cap-Vert, Madeira, Sardinien, etc. bezogen werden. Zur Darstellung der letzteren dienen die auf den felsigen Gebirgen der Pyrenäen und der Schweiz gesammelten Variolariaarten (*V. dealbata*, *V. orcina*, etc.) und die von Scandinavien kommende *Lecanora tartarea*.

Zur Darstellung der Orseille verfuhr man früher meist in folgender Weise. 100 Kilogr. zermahlene Flechten wurden in einem hölzernen Kasten mit 240 Liter Urin übergossen und häufig umgerührt. Nach einigen Tagen setzt man Kalk (5 Kilogr), Arsenige Säure ( $\frac{1}{8}$  Kilogr) und Alaun ( $\frac{1}{8}$  Kilogr.) zu. Es tritt bald eine Art Gährung ein, während welcher oft umgerührt werden muss. Nach einigen Tagen setzt man nochmals Kalk zu, und lässt dann noch 4 bis 6 Wochen unter zeitweisem Umrühren stehen. Statt Urin und Kalk, die offenbar durch das sich bildende Ammoniak wirken, benutzte man dann später Ammoniakwasser; auf 1 Th. Flechten 5 Theile Ammoniak von 0,97 sp. Gew. Die gefärbte Lösung wird entweder direct zum Färben verwandt; oder es wird daraus durch Eindampfen ein Orseille-extract, der Orseille-Carmin dargestellt.

In neuerer Zeit werden meist die den Farbstoff erzeugenden Substanzen zunächst von der Holzfaser, etc. getrennt und dann in Farbstoff umgewandelt. Diese Trennung kann, nach Frezon, schon durch mechanische Aufarbeitung er-

\*) Vgl. bes. Kane, Ann. Chem. Pharm. XXXIX. 25; Handwörterbuch, V. 743; Schützenberger, *Traité des matières colorantes* (Paris 1867.) II. 366; Hofmann, Intern. Exhibition. Report. 117.

reicht werden, da die farberzeugenden Substanzen sich nur auf der Aussenseite der Flechten finden und wenig anhaften. Man zerreibt also mit Wasser, filtrirt durch groben Filz und verarbeitet das Filtrat. Zweckmässiger scheint es die Orcin-erzeugenden Säuren durch Kalkmilch (Stenhouse) oder durch Ammoniakflüssigkeit auszuziehen, sie aus der Lösung durch Salzsäure zu fällen und dann wieder in Ammoniak zu lösen. In England wird die Extraction meist mit Kalk ausgeführt, und so eine Art Orseilleextract dargestellt, der als trocken Pulver in den Handel kommt und als Cudbear oder Persio bezeichnet wird.

In Frankreich wird seit 1857 eine sehr schöne Farbe durch Extraction mit Ammoniak dargestellt und als *pourpre française* bezeichnet. Guinon, Marnas und Bonnet ziehen die Flechten kalt mit Ammoniak aus, fällen die Lösung mit Salzsäure und lösen wieder in Ammoniak. Sobald die Flüssigkeit beim Stehen, bei etwa 20°, eine tiefkirschrothe Farbe angenommen hat, wird sie in flachen Gefässen, bei einer Temperatur, die 60°—70° nicht übersteigen darf, eingedampft. Aus der violetten Lösung fällt Salzsäure einen tief rothen Farbstoff. Wird die durch Eindampfen concentrirte, ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium oder mit Alaun versetzt, so scheiden sich prachtvoll violette Farblacke aus, während ein rother Farbstoff in den Mutterlaugen bleibt.

Nach Schützenberger kann aus dem Kalklack durch Behandlung mit Oxalsäure, Ausziehen mit siedendem Alkohol und Verdunsten der rothe Farbstoff krystallisirt erhalten werden.

Es wurde schon erwähnt, dass das färbende Princip der Orseille offenbar wesentlich Orcin ist. Aus käuflicher Orseille hat indessen Kane \*), ausser Orcin, noch einige andere Körper dargestellt, die bis jetzt wenig untersucht sind; er nennt sie: Azoerythrin, Alphaorcine, Betaorcine und Erythroleinsäure. Da sehr viele Flechten Säuren enthalten, welche statt des Orcins das Betaorcine (§. 280) liefern, und da dieses mit Ammoniak leicht eine rothe Farbe bildet, so enthält die Orseille vielleicht noch ein dem Orcin analoges, aus Betaorcine entstehendes Product.

Lackmus. Der Lackmus wird aus denselben Flechten dargestellt wie die Orseille. Sein färbendes Princip ist dem Orcin sehr ähnlich; es entsteht wie dieses aus Orcin und ist vielleicht nur das Product einer weitergehenden Oxydation.

De Luynes \*\*) hat vor Kurzem gezeigt, dass aus reinem Orcin der Farbstoff des Lackmus erhalten werden kann. Erwärmt man Orcin mit 1 Th. wässrigem Ammoniak, 25 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natron und 5 Th. Wasser vier bis fünf Tage, unter öfterem Umschütteln, in einem unvollständig verschlossenen Gefäss auf 60°—80°, so entsteht eine dunkel blauviolette Flüssigkeit, aus der Salzsäure den reinen Farbstoff fällt. Er trocknet zu unregelmässigen Massen von metallischem Reflex ein; er löst sich in Wasser nur wenig, mit weinrother Farbe, die durch Säuren zwiebelroth, durch Alkalien blauviolett wird. Von Alkohol wird er leicht mit rother, von Aether mit gelber Farbe gelöst; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauvioletter Farbe; durch Zusatz von viel Wasser wird die Flüssigkeit hellroth.

\*) Ann. Chem. Pharm. XXXIX. 38.

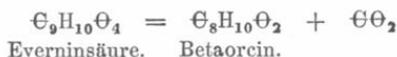
\*\*) Jahresb. 1864. 551.

Gelis \*) hatte schon vor längerer Zeit gezeigt, dass aus *Roccella tinctoria*, und anderen Flechten, statt der Orseille stets die blaue Farbe des Lackmus erhalten wird, wenn bei der Darstellung des Farbstoffs kohlen saure Alkalien zugegen sind. 2 Th. *Roccella* und 1 Th. kohlen saures Kali wurden wiederholt mit kohlen saurem Ammoniak befeuchtet; die Masse wurde bald braun und schmutzig roth, nach 20—25 Tagen purpurfarben und nach 40 Tagen rein blau, mit allen Eigenschaften des Lackmusfarbstoffes. Die Darstellung des käuflichen Lackmus war lange ein Geheimniss; er wird wesentlich in Holland aus *Roccella*, *Variolaria*- und *Lecanora*-arten dargestellt. Das Verfahren ist der älteren Methode zur Bereitung der Orseille sehr ähnlich; nur wird ausser Urin und Kalk noch kohlen saures Kali zugesetzt. Die blaue Flüssigkeit wird schliesslich durch Zusatz von Kreide oder Gyps verdickt, in Kuchen geformt und getrocknet.

Der käufliche Lackmus ist wesentlich von Kane \*\*) untersucht worden. Sein Hauptbestandtheil wird als Azolitmin bezeichnet; neben diesem enthält er noch: Spaniolitmin, Erythrolitmin und Erythrolein. Die Zusammensetzung aller dieser Substanzen ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Das Azolitmin ist ein braunrothes, in Wasser und Alkohol wenig lösliches Pulver; die Lösung ist roth und wird durch Alkalien blau. Reducirende Substanzen führen das Azolitmin in einen farblosen Körper über, den Kane Leukazolitmin nennt. Die Analysen des Azolitmin's entsprechen annähernd der Formel  $C_7H_7NO_4$ ; es enthielte demnach ein Atom Sauerstoff mehr wie das Orcin, und seine Bildung erklärt sich vielleicht dadurch, dass das Orcin bei Anwesenheit kohlen saurer Alkalien den Sauerstoff rascher absorbiert als bei Anwesenheit von Ammoniak allein.

Aus dem \*) Mitgetheilten ergibt sich, dass der käufliche Lackmus, der zur Bereitung des blauen Reagenspapiers verwendet wird, als färbendes Princip das Kalisalz einer Substanz enthält, die schwach saure Eigenschaften besitzt. Alle Körper, welche diese salzartige Verbindung zersetzen, also namentlich Säuren, erzeugen die Farbe des freien Farbstoffs, etc.

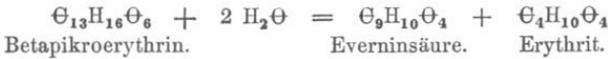
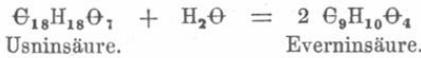
280. Betaorcine \*\*\*):  $C_8H_8 \cdot \Theta H \cdot \Theta H$ . Diese, dem Orcin homologe Verbindung entsteht aus verschiedenen Flechtenstoffen, nämlich Usninsäure und aus Betapikroerythrin in ähnlicher Weise, wie das Orcin aus Lecanorsäure und aus Piko-Erythrin. Der Erzeugung des Betaorcins geht wahrscheinlich die Bildung von Everninsäure voraus, gerade so wie der Entstehung des Orcins, das Auftreten von Orsellinsäure. Aus der durch Spaltung von Everninsäure erhaltenen Everninsäure ist zwar noch kein Betaorcine dargestellt, doch hat man beobachtet, dass diese letztere sich in höherer Temperatur unter Erzeugung eines krystallinischen Sublimates zerlegt. Nach dieser Annahme hätte man für seine Entstehung die folgenden Gleichungen:



\*) Gelis, Journal de Pharm. XXIV. 277.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. XXXIX. 50.

\*\*\*) Stenhouse (1848), Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 104; Mentschutkin, Jahresber. 1864. 548; Lamparter Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 243.



Zur Darstellung des Betaorcins aus Usninsäure unterwirft man diese am zweckmässigsten der trocknen Destillation; das Betaorcin setzt sich hierbei z. Th. im Retortenhalse in gelben Krystallen ab, z. Th. geht es, gemengt mit einer theerartigen Flüssigkeit, in die Vorlage über, während eine grosse Menge einer porösen Kohle in der Retorte zurückbleibt. Durch wiederholtes Auskochen des Destillates mit viel Wasser, Verdampfen der wässrigen Auszüge zur Syrupconsistenz und Umkrystallisiren der nach einigen Tagen angeschossenen Krystalle aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und zuletzt aus schwachem Alkohol erhält man es rein. Betaorcin kann auch durch Kochen der Usninsäure mit Kalilauge oder Barytwasser dargestellt werden; doch ist diese Methode weniger vortheilhaft. Aus Betapikroerythrin gewinnt man es durch Kochen mit heiss gesättigtem Barytwasser, Verdampfen der mit verdünnter Schwefelsäure von Baryt befreiten Lösung zur Trockne und Extrahiren des Rückstandes mit Aether, der nur das Betaorcin löst und den Erythrit zurücklässt.

Das Betaorcin bildet farblose Krystalle von starkem Glanz, die in kaltem Wasser mässig löslich sind, aber von heissem Wasser, Alkohol oder Aether sehr leicht gelöst werden. Es schmilzt noch nicht bei 109° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach süsslichen Geschmack und reagirt neutral. Mit Ammoniak färbt sich das Betaorcin nach wenigen Minuten tief blutroth und mit ätzendem oder kohlen-saurem Kali erzeugt es einen purpurrothen Farbstoff. Chlorkalklösung giebt selbst mit Spuren von Betaorcin noch eine tief blutrothe Färbung. Die weingeistige Lösung des Betaorcins erzeugt mit Bleiessig einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, der sich an der Luft fast augenblicklich tief roth färbt.

---

Homobrenzcatechin:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ . Nach vorläufigen Angaben von 281. H. Müller entsteht diese, dem Brenzcatechin homologe Substanz bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kreosol (§. 282.). Man erhitzt entweder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zum Sieden, oder man bringt zweckmässiger zu dem mit Wasser gesättigten Kreosol Phosphor, trägt allmählig Jod ein und erwärmt. Die wässrige Lösung wird mit kohlen-saurem Baryt gekocht und dem Filtrat Bleizuckerlösung zugefügt. Der Niederschlag wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Das Homobrenzcatechin ist ohne Zersetz-

\*) Jahresb. 1864. 525.

ung destillirbar; es zeigt ein dem Brenzcatechin sehr ähnliches Verhalten, ist aber bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden.

### Aetherarten der Bihydroxylderivate.

282. Man hat bis jetzt aus keinem der im Vorhergehenden beschriebenen Bihydroxylderivate des Benzols oder der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe ätherartige Verbindungen mit Alkoholradicalen dargestellt; aber man kennt, wie schon erwähnt (§. 251.) zwei Verbindungen, die, ihrem Verhalten nach, als Monomethyläther solcher Bihydroxylderivate angesehen werden müssen. Es sind dies das Guajacol und das Kreosol, zwei Substanzen, die im Buchenholztheer und unter den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes aufgefunden worden sind. Gelegentlich der Specialbeschreibung dieser Körper und bei Beschreibung ihrer Chlorderivate (§. 288.) wird erwähnt werden, dass wahrscheinlich noch andere Substanzen von ähnlicher Constitution existiren, die mit diesen beiden Verbindungen homolog sind.

Die Zersetzung, welche das Guajacol und das Kreosol durch Jodwasserstoff erleiden und durch welche diese Körper als Methyläther charakterisirt werden, wurde §. 276. schon besprochen. Hier muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Gesamtverhalten beider Substanzen mit den dort mitgetheilten Ansichten über ihre Constitution in Uebereinstimmung steht. In beiden finden sich sowohl die charakteristischen Eigenschaften der Phenole, als die der Anisole. Sie liefern mit Alkalien salzartige Verbindungen, welche den aus Phenolen dargestellten völlig analog sind; sie werden andererseits, wie die Anisole, von Alkalien nicht verseift, während sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff Spaltung erleiden.

283. Guajacol und Kreosol\*). Diese beiden Substanzen, die wie schon erwähnt, als saure Methyläther des Brenzcatechins (§. 271) und seines nächst höheren Homologen anzusehen sind, finden sich in dem durch trockne Destillation von Buchenholz gewonnenen Theer und machen den charakteristischen Bestandtheil des daraus dargestellten „Kreosots“ aus. Sie sind ausserdem unter den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes enthalten, und zwar finden sie sich in dem in Kalilauge löslichen Theil, der jetzt gewöhnlich als „rohes Guajacol“ seltener als guajacylige Säure bezeichnet wird. Sie wurden von Gorup-Besanez, Deville, Völkel und besonders von Hlasiwetz untersucht. H. Müller erkannte sie als Aetherarten.

Darstellung. Kreosot aus Buchenholztheer oder auch rohes Guajacol wird wiederholt mit mässig starkem Ammoniak umgeschüttelt, von der stark ge-

---

\*) Vgl. bes. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CVI. 339. H. Müller, Jahresber. 1864. 525.

färbten Lauge getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt; hierauf in dem gleichen Volum Aether gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, wodurch das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Die so gewonnene Kaliverbindung wird bei Luftabschluss aus Aether umkrystallisirt, in Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure oder Oxalsäure zersetzt; das niederfallende Oel mit Wasser gewaschen, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die gegen  $205^{\circ}$  übergehenden Parthieen entsprechen der Formel des Guajacols  $C_7H_8O_2$ ; die bei  $219^{\circ}$  siedende Fraction hat die Zusammensetzung des Kreosols  $C_8H_{10}O_2$ , während der noch höher siedende Theil die Verbindung  $C_9H_{12}O_2$  und vielleicht noch höhere Homologe zu enthalten scheint.

Guajacol von verschiedenen Darstellungen, sowie Buchenholztheerkresot von verschiedenem Ursprung verhalten sich übrigens in soweit nicht immer ganz gleich, als sie verschiedene Mengen der einzelnen Verbindungen liefern können, was von der Temperatur, bei der man destillirt, von der Qualität des Holzes, und wahrscheinlich auch von der Art der Behandlung mit Alkalien abhängen mag.

Guajacol.  $C_7H_8O_2$ . Ueber das reine Guajacol liegen nur wenige Angaben vor; es stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum dar, das gegen  $205^{\circ}$  unzersetzt siedet und bei  $13^{\circ}$  das spec. Gew. 1,117 besitzt. Es hat einen angenehmen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Es löst sich kaum in Wasser, dagegen in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure.

Guajacol zersetzt nicht die kohlen-sauren Salze, dagegen erstarrt es mit concentrirtem Ammoniak zur Krystallmasse; es erzeugt mit fixen Alkalien und alkalischen Erden krystallisirbare Salze, die in Wasser sehr löslich sind und auch von Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, leicht gelöst werden. Alle diese Verbindungen sind in Lösung sehr unbeständig; sie werden besonders bei Gegenwart von überschüssigen Basen an der Luft rasch verändert, wobei sich die Lösungen der Alkalisalze sehr bald grün oder braun, die der Salze mit alkalischen Erden blau färben. Mit Chlor und Brom erzeugt das Guajacol krystallisirbare, nicht näher untersuchte Substitutionsproducte; durch Salpetersäure wird es unter stürmischer Einwirkung in Oxalsäure übergeführt. Die alkoholische Lösung des Guajacols reducirt Gold- und Silbersalze zu Metall, Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydul. (Hlasiwetz).

Wird Guajacol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bildet sich Jodmethyl, neben einer andern Substanz, die Brenzcatechin zu sein scheint (H. Müller\*).

Kreosol.  $C_8H_{10}O_2$ . Das Kreosol ist dem eben beschriebenen

\*) Privatmittheilung.

Guajacol ausserordentlich ähnlich; es unterscheidet sich von diesem hauptsächlich durch den bei  $219^\circ$  liegenden Siedpunkt. Sein spec. Gew. beträgt 1,0894 bei  $13^\circ$ ; sein Geruch ist von dem des rohen Kreosots durchaus verschieden; er ist fast vanilleartig, erinnert an Perubalsam und ist besonders in der Verdünnung sehr angenehm. In Wasser ist es kaum löslich; mit Alkohol, Aether und Eisessig mischt es sich nach allen Verhältnissen. Es reducirt beim Erwärmen Silberlösung spiegelnd. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief grün. Mit Ammoniak erstarrt es augenblicklich krystallinisch; die entstehende Verbindung verliert an der Luft und im leeren Raume rasch das Ammoniak und verflüssigt sich. Mit Alkalien und alkalischen Erden geht es salzartige Verbindungen ein.

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird es bei längerem Sieden zerlegt in Jodmethyl und Homobrenzcatechin. §. 281.

Salze. Kreosolkalium:  $C_8H_9K\Theta_2 + 2 H_2\Theta$  wird durch Vermischen einer concentrirten ätherischen Lösung von Kreosol mit der erforderlichen Menge starker alkoholischer Kalilösung dargestellt; durch Waschen mit Aether erhält man es rein. Dasselbe Salz entsteht ausserdem, wenn man in auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  erhitztes Kreosol so lange Kalium einträgt, als sich noch Einwirkung zeigt. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei  $80^\circ$  bis  $90^\circ$ .

Ausser diesem Salz existirt noch eine andere Kaliverbindung des Kreosols, der die Formel  $C_8H_9K\Theta_2 + C_8H_{10}\Theta_2 + H_2\Theta$  zukommt, und die durch Auflösen von Kalium in Kreosol bei einer  $90^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur erhalten wird. Dieses Salz ist dem neutralen Salz sehr ähnlich, wird aber von Wasser unter Abscheidung von Kreosol zersetzt. Es verliert sein Krystallwasser zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$ .

Die Natriumverbindungen werden wie die Kaliumverbindungen dargestellt, sind aber ihrer grösseren Löslichkeit wegen schwer in Krystallen zu erhalten.

Kreosolbaryum:  $(C_8H_9\Theta_2)_2Ba + 3 H_2\Theta$  entsteht beim Auflösen von Aetzbaryt in erwärmtem Kreosol und scheidet sich in weissen, atlasglänzenden Schuppen aus. Die Bleiverbindung fällt beim Vermischen der Lösung des neutralen Kalisalzes mit Bleizuckerlösung als voluminöser, weisser Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist.

Die Aethylverbindung:  $C_8H_9(C_2H_5)\Theta_2$  entsteht durch Zersetzung des neutralen Kalisalzes mit Jodäthyl bei  $100^\circ$ , und wird durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Rectificiren gereinigt. Sie bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von schwach aromatischem Geruch. Die ätherische Lösung zersetzt sich auf Zusatz von alkoholischem Kali und liefert Krystalle des neutralen Kalisalzes. (Hlasiwetz).

284. Kreosot\*). Reichenbach hat 1832 aus Buchenholztheer, sowie aus rohem

\*) Vgl. besonders: Reichenbach, Schweigers Journ. LXVI. 301. u. 345. LXVII. 1 u. 57; LXVIII. 352. Gorup - Besanez, Ann. Chem. Pharm. LXXXVIII. 231; LXXXVI. 223; XCVI. 39; Völkel, ibid. LXXXVI. 66; Hlasiwetz, ibid. CII. 145; CVI. 339. H. Müller, Zeitschr. f. Chem. 1864. 703.

Holzessig eine Substanz isolirt, die er, ihrer antiseptischen Eigenschaften wegen, mit dem Namen Kreosot bezeichnete. Er erhielt dieselbe, indem er den Theer von Buchenholz der Destillation unterwarf; den schwereren Theil des aus mehreren Schichten bestehenden Destillats in der Art rectificirte, dass nur die Parthien aufgefangen wurden, die schwerer als Wasser sind, und mit diesen die gleiche Behandlung so lange wiederholte, als sich daraus noch auf Wasser schwimmende Antheile abscheiden liessen. Das so gewonnene, schwach gelbliche, in Wasser niedersinkende Oel wurde durch Erwärmen mit kohlen-saurem Kali entsäuert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, über Phosphorsäure destillirt, durch Lösen in Kalilauge von verschiedenen, in dieser unlöslichen Substanzen befreit, aus der kalischen Lösung durch Schwefelsäure abgeschieden und nach dem Waschen mit Wasser abermals rectificirt. Das nach dieser Methode dargestellte Kreosot ist eine farblose, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein sp. Gew. ist bei 20° 1,037, sein Siedpunkt liegt bei 203° und darüber. Es löst sich etwas in Wasser; mit Alkohol, Aether und ebenso mit concentrirter Essigsäure lässt es sich nach allen Verhältnissen mischen. Die wässrige Lösung coagulirt Eiweiss; sie reducirt Gold- und Silber-salze. Das Kreosot erstarrt mit concentrirtem Ammoniak, und giebt mit sehr concentrirter Kalilauge Krystalle eines Kalisalzes. (Reichenbach). Mit chlo-saurem Kali und Salzsäure liefert es krystallisirbare, dem Chloranil (§. 266.) verwandte Substanzen, die als Chlorxylone bezeichnet werden und §. 288. beschrieben sind. (Gorup-Besanez).

Die grosse Aehnlichkeit des Reichenbach'schen Kreosots mit dem von Runge 1834 aus Steinkohlentheer abgeschiedenen Phenol (§. 192.) ist die Ursache gewesen, dass nicht nur diese beiden Körper häufig für identisch gehalten und vielfach mit einander verwechselt wurden, sondern dass man sogar den Namen Kreosot auf das Phenol übertrug, so dass häufig das letztere unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht wird. Als man die Differenz in den Siedepunkten beider Verbindungen berücksichtigte, hielt man das Kreosot für unreines Kresol (Cresylalkohol §. 246), dem es in der That sehr ähnlich ist. Die Untersuchungen von Gorup-Besanez und von Hlasiwetz haben die Verschiedenheit des aus Buchenholztheer dargestellten Kreosots von jenen Körpern ausser Zweifel gesetzt; Hlasiwetz ermittelte zuerst seine Zusammensetzung und zeigte ausserdem, dass es ein Gemenge der im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen: Guajacol und Kresol ist, denen wahrscheinlich noch homologe Verbindungen beigemischt sind; und dass dieselben Körper auch unter den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes enthalten sind.

Das wahre Kreosot scheint nur im Buchenholztheer vorzukommen, insofern Duclos\*) in dem aus Fichtenholz erhaltenen Theer, wie im Steinkohlentheer, nur Phenol und Kresol (Cresylalkohol) auffand, die andrerseits im Buchenholztheer bis jetzt nicht beobachtet sind.

Veratrol:  $C_8H_{10}O_2 = C_8H_8 \cdot (OH)_2$ . Diese von W. Merck\*\*) 285. entdeckte Verbindung entsteht wenn Veratrumsäure mit dem dreifachen

\*) Ann. Chem. Pharm. CIX. 135.

\*\*) ibid. CVIII. 58.

Gewicht Baryt der trocknen Destillation unterworfen wird. Es muss dabei nur sehr allmählig erwärmt werden, weil sich die Mischung sonst entzündet. Die Veratrumsäure verhält sich wie eine aromatische Bioxycarbonsäure, also ähnlich wie Protocatechusäure, Oxysalicylsäure, etc., (vgl. §. 252. 3.); sie zerfällt in Kohlensäure und Veratrol:



Das Veratrol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es erstarrt bei  $+15^\circ$  krystallinisch; es siedet bei  $202^\circ$ — $205^\circ$ . Es besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch. Es wird von Alkalien und von schwachen Säuren nicht verändert. Rauchende Salpetersäure wirkt energisch ein und erzeugt zuerst Mononitroveratrol, welches aus alkoholischer Lösung in gelben Blättchen krystallisirt. Bei längerer Einwirkung entsteht Binitroveratrol:  $C_8H_8(NO_2)_2O_2$ ; dieses bildet lange, gelbe Nadeln, die sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen, es schmilzt über  $100^\circ$  und wird dann zersetzt.

Brom wirkt energisch ein und bildet Substitutionsproducte. Das in Wasser unlösliche Bibromveratrol:  $C_8H_8Br_2O_2$  scheidet sich aus Alkohol in weissen prismatischen Krystallen aus, die bei  $92^\circ$  schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei längerer Einwirkung von Brom entstehen an Brom reichere Substitutionsproducte, die nicht krystallisirt erhalten wurden. Auch Chlor erzeugt anfangs krystallisirbare, später nicht krystallisirende Substitutionsderivate. Für Chlorwasserstoffsäure, Phosphorchlorid, salpetersaures Silberoxyd und für schwefligsaure Salze wurde keine Einwirkung beobachtet.

Ob die Homologie des Veratrols mit dem Brenzcatechin, etc. darauf beruht, dass unabhängig von den beiden Hydroxylgruppen ein oder zwei Alkoholradicale vorhanden sind, oder ob sich diese Alkoholradicale vielleicht eher in der Hydroxylgruppe befinden, kann aus den bis jetzt beobachteten Umwandlungen nicht abgeleitet werden. Einzelne Eigenschaften scheinen zu Gunsten der letzteren Auffassung zu sprechen. Das Veratrol entspräche dann dem Guajacol oder dem mit ihm homologen Kreosol. (§. 283.) und die Veratrumsäure selbst wäre, obgleich an Hydroxyl reicher, mit der Anissäure vergleichbar.

Thymoölol:  $C_{12}H_{18}O_2$ . Diese Verbindung, die mit dem Hydrochinon homolog zu sein scheint, ist §. 287. gelegentlich des Thymoöls beschrieben.

#### Homologe des Chinons.

286. Es wurde mehrfach erwähnt, dass zwei Körper bekannt sind, die den bis jetzt vorliegenden Angaben nach mit dem Chinon homolog zu sein scheinen; es sind dies das Phloron und das Thymoöl. Beide Substanzen sind nur sehr unvollständig untersucht, ihre Bildung ist nicht aufgeklärt und ihre wahre Constitution nicht ermittelt.

**Phloron:**  $C_8H_8O_2$ . Rommier und Bouillon\*) erhielten diesen Körper durch Oxydation der bei der Rectification von rohem Phenol zwischen  $195^{\circ}$  und  $220^{\circ}$  übergehenden Producte. Das angewandte Material enthält, dem Siedepunkt nach, offenbar Kresol:  $C_7H_7.OH$  (§. 246) und Xylylphenol:  $C_8H_9.OH$  (§. 248) und es ist nicht nachgewiesen, aus welcher dieser beiden Substanzen des Phloron gebildet wird.

**Darstellung.** Zwei Theile des bei  $195^{\circ}$ — $220^{\circ}$  überdestillirten Antheils des rohen Phenols wurden mit 3 Th. Schwefelsäure vermischt; nach 24 Stunden wurde das sechsfache Volum Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit in einer geräumigen Retorte mit chromsaurem Kali oder besser mit Braunstein destillirt. Das Destillat ist eine gelbe, wässrige Lösung von Phloron, in der gelbe Oeltropfen schwimmen, die bald krystallinisch erstarren. Man presst zwischen Papier aus, und krystallisirt aus Wasser von  $60^{\circ}$  um.

Das Phloron krystallisirt aus warmem Wasser in langen, haarfeinen Nadeln von schön gelber Farbe. Es riecht ähnlich wie das Chinon und zeigt mit diesem überhaupt einige Aehnlichkeit. Es schmilzt bei  $60^{\circ}$ — $62^{\circ}$  und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser ist es wenig, in warmem leichter löslich; auch von Alkohol wird es gelöst. Die wässrige Lösung bräunt sich, wie die des Chinons, bei Anwesenheit von Alkalien oder von Ammoniak. Schweflige Säure reducirt das Phloron und entfärbt seine Lösung; beim Verdunsten bleiben in Wasser sehr lösliche Krystalle, die sich nicht mehr mit Wasserdämpfen verflüchtigen und die wahrscheinlich mit Hydrochinon homolog sind.

Beim Krystallisiren des rohen Phlorons aus Wasser von  $60^{\circ}$  bleibt ein weniger schmelzbarer Körper ungelöst; ein anderer Theil derselben Substanz scheidet sich beim Erkalten der Lösung neben den langen Nadeln von Phloron in kleinen Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser von  $90^{\circ}$  erhält man kleine Nadeln, die bei  $125^{\circ}$  schmelzen, die sich aber sonst dem Phloron sehr ähnlich verhalten. Sie werden als *Metaphloron* bezeichnet.

**Thymoöl:**  $C_{12}H_{16}O_2$ . Durch Oxydation von Thymol (§. 249) 287. erhielt Lallemand\*\*) einen, als Thymoöl bezeichneten Körper, der in physikalischen Eigenschaften und in chemischem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Chinon zu besitzen scheint. Er wird durch Reductionsmittel in das mit dem Hydrochinon homologe Thymoöl übergeführt,

\*) Jahresb. 1862. 322.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CI. 120; CII. 121.

und bildet ausserdem ein dem Chinhydrone entsprechendes Reductionsproduct, das Thymeid.

Chinon . . .	$C_6H_4O_2$	—	$C_{12}H_{16}O_2$	. . .	Thymoöl
Hydrochinon .	$C_6H_6O_2$	—	$C_{12}H_{18}O_2$	. . .	Thymoölol
Chinhydrone .	$C_{12}H_{10}O_4$	—	$C_{24}H_{34}O_4$	. . .	Thymeid.

Die Bildung des Thymoöls aus Thymol ist nicht aufgeklärt, und es ist schwer einzusehen, wie durch Oxydation des nur 10 Atome Kohlenstoff enthaltenden Thymols ( $C_{10}H_{14}O$ ) ein Körper von 12 At. Kohlenstoff gebildet werden soll.

**Darstellung.** Man löst Thymol in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 5—6 Volum Wasser und destillirt mit Braunstein oder chromsaurem Kali. Neben Ameisensäure geht ein gelbes Oel über, das bald krystallinisch erstarrt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether.

Das Thymoöl bildet röthlich-gelbe, vierseitige, glänzende Krystallblättchen. Es riecht aromatisch und gleichzeitig dem Jod ähnlich. Es schmilzt bei  $48^\circ$ , siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $235^\circ$ , sublimirt schon bei niedriger Temperatur und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es wenig löslich; auch von Alkohol wird es schwer, von Aether leicht gelöst.

Das Thymoöl verändert sich leicht am Licht; bei Berührung mit Kalilauge löst es sich unter Aufnahme von Sauerstoff zu einer braunrothen Flüssigkeit. Von Schwefelsäure oder von Salpetersäure wird es in der Kälte unverändert gelöst, bei längerer Einwirkung, oder beim Erhitzen, tritt Zersetzung ein. Chlor wirkt nur langsam und in der Wärme ein und erzeugt Substitutionsproducte.

Von schwefliger Säure wird das Thymoöl zuerst dunkelviolett gefärbt; nach einigen Tagen bilden sich weisse Flocken von Thymoölol; Zinnchlorür wirkt ähnlich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Thymoölol:  $C_{12}H_{18}O_2$  in kleinen, farblosen, vierseitigen Prismen, die bei  $145^\circ$  schmelzen und bei  $290^\circ$  unzersetzt destilliren. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlorwasser, Eisenchlorid, salpetersaures Silber, chromsaures Kali, etc.) wird es leicht wieder in Thymoöl umgewandelt. Dabei bildet sich, wie bei der Reduction des Thymoöls, vorübergehend Thymeid.

Das Thymeid:  $C_{24}H_{34}O_4$  erhält man rein, wenn man alkoholische oder ätherische Lösungen von Thymoöl und Thymoölol vermischt. Die Flüssigkeit wird sogleich blutroth und giebt beim Verdunsten violette Krystalle, die im reflectirten Licht grünen Metallglanz zeigen.

Bei der oben erwähnten Zersetzung des Thymoils durch Einwirkung des Sonnenlichts wird, wenn man in einer zugeschmolzenen Glasröhre operirt, Thymoöl und Thymeid erzeugt, und ausserdem ein in Alkohol und in Wasser unlösliches gelbes Pulver, welches Lallemand als Oxythymoöl bezeichnet:  $C_{12}H_{16}O_3$ .

Die durch Einwirkung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Kali auf Thymoöl entstehende rothe Lösung enthält ein an Sauerstoff noch reicheres Oxydationsproduct, die Thymoilsäure.

Trocknes Ammoniak wird von geschmolzenem Thymoöl absorbirt und erzeugt eine dunkelrothe, unkrystallisirbare, spröde Masse, das Thymoilamid:  $C_{12}H_{15}O \cdot H_2N$ .

**Chlorhaltige Producte aus Kreosot.** Dem Chlor- 288.  
anil schliessen sich einige Verbindungen an, die zu den im Kreosot enthaltenen Substanzen in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Chloranil zum Hydrochinon. Es sind dies die Chlorxylone\*), welche Gorup-Besanez bei Behandlung von Kreosot mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten hat. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt und es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass sie Gemenge verschiedener, sehr ähnlicher Verbindungen sind, deren Trennung nicht erreicht wurde. Aus dem Kreosot von Blansko in Mähren hatte Gorup-Besanez 1853 zwei derartige Substanzen dargestellt, die er als Hexachlorxylon und Pentachlorxylon bezeichnete und denen er die Formeln  $C_{13}H_6Cl_6O_3$  und  $C_{13}H_7Cl_5O_3$  beilegte. Gerhardt schlug für diese Körper die Formeln  $C_8H_4Cl_4O_2$  und  $C_8H_5Cl_3O_2$  vor, indem er darauf hinwies, dass dadurch diese Substanzen zu Homologen des Tetra- und Trichlorchinons würden, mit denen sie in Eigenschaften und Umsetzungen grosse Uebereinstimmung zeigen. Bei einer erneuten Untersuchung fand nun Gorup-Besanez, dass das rheinische Buchenholztheerkreosot (wie es der „Verein für chem. Industrie zu Mainz“ in den Handel bringt), welches wesentlich aus Guajacol und Kreosol besteht, bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure ein Gemenge zweier homologer Verbindungen  $C_7H_2Cl_4O_2$  und  $C_8H_4Cl_4O_2$  liefert, die durch Chloroform, worin der Körper  $C_7H_2Cl_4O_2$  bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, während die Verbindung  $C_8H_4Cl_4O_2$  sich darin löst, getrennt werden können. Nach diesen Erfahrungen vermuthet Gorup-Besanez, dass auch das Hexachlorxylon ein analoges Gemenge gewesen sei und die homologen Verbindungen  $C_8H_4Cl_4O_2$  und  $C_9H_6Cl_4O_2$  enthalten habe, wofür noch der Umstand spricht, dass die berechnete Zusammensetzung eines derartigen Gemenges

\*) Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 237; Zeitschr. für Chemie. 1866. 609.

nach gleichen Aequivalenten mit der für Hexachlorxylon gefundenen sehr nahe übereinkommt.

Hexachlorxylon. Gorup-Besanez erhielt das Hexachlorxylon als er Kreosot von Blansko in Mähren mehrere Tage mit chloresurem Kali und Salzsäure erwärmte, die am Boden ausgeschiedene, von Krystallblättchen durchsetzte, pflasterartige Masse so lange mit kaltem Weingeist behandelte, als sich derselbe noch färbt. Es bleibt so in Form glänzender gelber Schuppen zurück, die zur weiteren Reinigung mit heissem Weingeist von 50 P.C. extrahirt und dann aus siedendem, starkem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus den alkoholischen Waschflüssigkeiten scheidet sich nach einigen Stunden ein gelber Niederschlag ab, der das Pentachlorxylon enthält, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol und Waschen mit starkem Weingeist gereinigt wird.

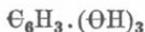
Das Hexachlorxylon bildet gelbe, glänzende Schüppchen, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Alkohol (1 Th. in 171 Th.), sehr leicht in Aether und auch in kochender Essigsäure lösen. Es sublimirt unzersetzt zwischen 180 bis 190°; bei stärkerer Hitze wird ein Theil zerstört, indem kupferrothe Nadeln sublimiren. Es wird durch Salzsäure und durch Salpetersäure auch beim Sieden nicht angegriffen, dagegen von Schwefelsäure schon in der Kälte zerstört. Kalilauge löst die Verbindung mit rothbrauner Farbe, die Lösung setzt keine Krystalle ab. Beim Einleiten von schwefliger Säure zu in Wasser suspendirtem Hexachlorxylon wird dieses unter Aufnahme von Wasserstoff verändert; die gelbe Farbe des Hexachlorxylons verwandelt sich in eine schmutzige weisse; die Blättchen gehen in kleine Prismen über, die sich in Aetherweingeist mit gelblicher Farbe lösen. Diese Lösung setzt anfangs dunkelviolette, später hellblonde Nadeln ab; die letzteren wurden als Hexachlorhydroxylon bezeichnet. Sie sind unlöslich in Wasser, werden aber leicht von Alkohol und Aether gelöst, sublimiren gegen 180° ohne vorher zu schmelzen, färben sich mit Kalilauge tief grün und gehen durch Eisenchlorid, sowie durch Salpetersäure wieder in Hexachlorxylon über. Beim Kochen mit Wasser oder Essigsäure und auch beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber werden sie in die violetten Nadeln übergeführt.

Das Pentachlorxylon stellt glasglänzende, durchsichtige, blassgoldgelbe rhombische Täfelchen dar, die zwischen 165° und 180° sublimiren, in verdünntem kochendem Weingeist mässig löslich sind und von Kali und Ammoniak mit braunschwarzer Farbe aufgenommen werden.

### Trihydroxylderivate; dreiatomige Phenole; etc.

289. Substanzen, die sich vom Benzol in der Weise herleiten, dass drei oder mehr Wasserstoffatome durch die Hydroxylgruppe vertreten sind, kennt man bis jetzt, mit Sicherheit, nur wenige. Wahrscheinlich kommt einigen verhältnissmässig wenig untersuchten Substanzen diese Constitution zu.

Für das Trihydroxybenzol, oder Trioxylbenzol:



sind, der Theorie nach, drei isomere Modificationen möglich. Als eine

dieser Modificationen kann mit Sicherheit die Pyrogallussäure angesehen werden. Sehr wahrscheinlich ist das Phloroglucin eine zweite Modification. Die von Carius aus Benzol dargestellte Phenose (§. 295) und ebenso die Phenomalsäure (§. 297), welche derselbe Chemiker neuerdings ebenfalls aus Benzol erhalten hat, gehören, aller Wahrscheinlichkeit nach, ebenfalls hierher. Beide haben die Zusammensetzung von Hydraten des Trihydroxybenzols.

Der empirischen Zusammensetzung nach könnten auch das aus der Rinde von *Rhamnus frangula* dargestellte Frangulin (Casselmann) und die aus der Rinde von *Larix europaea* dargestellte Larixinsäure (Stenhouse) als Trihydroxybenzol angesehen werden. Beide Körper sind nur sehr wenig untersucht und ihre Constitution ist nicht ermittelt.

An die Pyrogallussäure schliesst sich das von Malin vor Kurzem entdeckte Oxychinon an. Es steht, wie es scheint, zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung wie das Chinon zum Hydrochinon (§. 254), und könnte demnach als Hydroxyderivat des Chinons angesehen werden. Es ist §. 292 beschrieben.

An Hydroxyl reichere Derivate des Benzols sind, mit Sicherheit nicht bekannt. Als Disulfosäure eines Tetrahydroxybenzols ist wohl die aus Chinon dargestellte Euthiochronsäure anzusehen. (§. 371.)

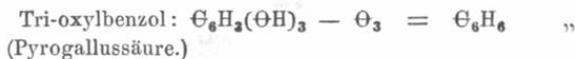
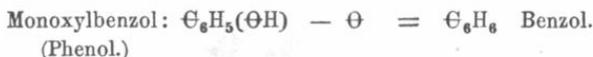
Die Phenakonsäure endlich, welche Carius vor Kurzem aus Benzol erhalten hat, ist möglicherweise nichts Anderes als Hexahydroxybenzol.

Man darf hoffen, dass die zahlreichen Lücken, welche sich dermalen in der Gruppe der Polyhydroxybenzole finden, demnächst durch synthetisch dargestellte Substanzen werden ausgefüllt werden, da jetzt verschiedene Methoden bekannt sind, welche die Einführung von Hydroxyl in Benzol oder in Hydroxyderivate des Benzols möglich machen.

Ueber das Verhalten und über die Bildungsweisen der Polyhydroxybenzole kann, bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse, kaum etwas Allgemeines gesagt werden. Wahrscheinlich werden die für die Monoxyderivate und für die Bioxyderivate zusammengestellten Eigenschaften sich, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, auch bei den an Hydroxyl reicheren Derivaten wiederfinden. Voraussichtlich sind einzelne dieser Polyhydroxyderivate verhältnissmässig wenig beständig; es lässt sich wenigstens erwarten, dass durch Anhäufung von Sauerstoff ein leichteres Zerfallen des Benzolkerns  $C_6$  in kleinere Kohlenstoffgruppen veranlasst wird.

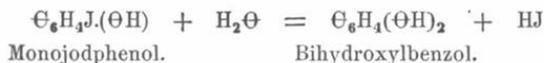
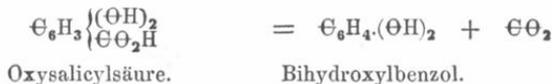
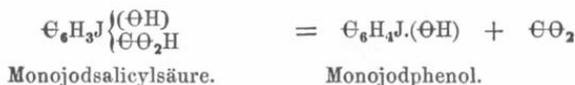
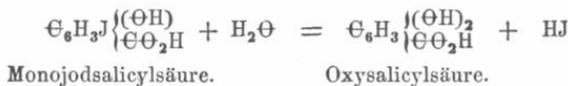
Hier müssen zunächst noch die Reactionen und diejenigen Eigenschaften der Pyrogallussäure zusammengestellt werden, welche diese Substanz bestimmt als Trihydroxybenzol charakterisiren. Besonders beweisend ist die von Baeyer vor Kurzem gemachte Beobachtung, dass

die Pyrogallussäure, wie das Phenol (§. 192), beim Erhitzen mit Zinkstaub Benzol erzeugt:

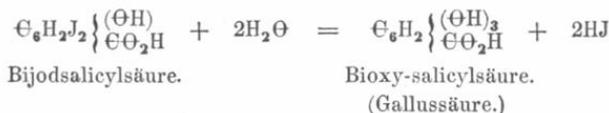


Beweisend ist ferner die von Lautemann beobachtete Zersetzung der Bijodsalicylsäure.

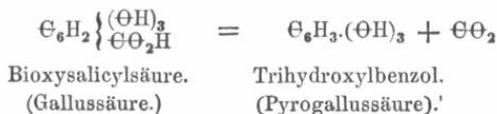
Aus Monojodsalicylsäure kann entweder Oxysalicylsäure oder Monojodphenol erhalten werden; durch Zersetzung beider wird Bihydroxybenzol (Brenzcatechin) gebildet. Die Zersetzung der Monojodsalicylsäure nimmt also, je nach den Bedingungen, einen verschiedenen Weg; aber sie liefert dasselbe Endproduct. Man hat:



Die Bijodsalicylsäure verhält sich offenbar der Monojodsalicylsäure völlig analog, aber die Zersetzung ist noch nicht schrittweise verfolgt worden. Lautemann beobachtete das gleichzeitige Auftreten von Gallussäure und Pyrogallussäure. Die erstere entspricht der oben erwähnten, als erstes Umwandlungsproduct der Monojodsalicylsäure auftretenden Oxysalicylsäure; sie kann als Bioxysalicylsäure angesehen werden:



Die Pyrogallussäure ist ein Spaltungsproduct der Gallussäure:



sie entsteht also aus der Bijodsalicylsäure genau wie das Brenzcatechin aus Monojodsalicylsäure. Nämlich, was sich offenbar verwirklichen lässt, die Zersetzung der Bijodsalicylsäure den anderen Weg, so würde zunächst Bijodphenol, und durch dessen Umwandlung, als Endproduct, ebenfalls Pyrogallussäure erhalten werden.

Die Pyrogallussäure zeigt überhaupt vollständig das Verhalten der Hydroxylderivate, oder Phenole. Sie ist keine eigentliche Säure, aber sie kann einen Theil ihres Wasserstoffs gegen Metalle austauschen. Leichter als durch Metalle, wird dieser Wasserstoff durch Säureradicale, z. B. durch Acetyl ersetzt. Dass die gewöhnliche Bildungsweise der Pyrogallussäure aus Gallussäure völlig der Bildung von Bioxybenzolen aus aromatischen Dioxycarbonsäuren, der Bildung von Monoxybenzol (Phenol) aus aromatischen Monoxy-carbonsäuren, und auch der Bildung von Benzol aus der Benzolcarbonsäure (Benzoessäure) analog ist, wurde §. 186 schon erörtert.

Für das Phloroglucin liegen noch keine Angaben vor, aus welchen mit Bestimmtheit der Schluss gezogen werden könnte es sei Trihydroxybenzol; es zeigt indess in seinem ganzen Verhalten mit den Bihydroxyderivaten, und namentlich mit dem Resorcin (§. 273) und dem Orcin (§. 278) so grosse Aehnlichkeit, dass diese Annahme jedenfalls sehr wahrscheinlich ist.

Für die aus Benzol dargestellten Substanzen, die oben als Hydroxylderivate aufgefasst wurden, giebt Carius, der diese Körper entdeckte, eine verschiedene Interpretation, und es scheint daher geeignet, eine ausführlichere Besprechung der etwaigen Constitution dieser Verbindungen der Einzelbeschreibung vorzubehalten.

Pyrogallussäure, Pyrogallol\*):  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ . Scheele beob. 290. achtete zuerst 1785, dass beim Erhitzen von Gallussäure ein weisses, krystallinisches Sublimat erhalten wird; diese Substanz wurde lange Zeit für unveränderte Gallussäure gehalten, und man benutzte die Sublimation als Reinigungsverfahren für die auf nassem Wege gewonnene Gallussäure, bis Gmelin und Braconnot die Verschiedenheit beider Verbindungen bemerkten. Pelouze bestätigte hierauf 1834 für das beim Erhitzen der Gallussäure auftretende Sublimat die schon früher von Berzelius gefundene Zusammensetzung; er lehrte die Beziehungen der Gallussäure zur Pyrogallussäure kennen, indem er zeigte, dass die erstere beim Erhitzen auf  $210^\circ$  geradeauf in Pyrogallussäure und Kohlensäure zerfällt.

---

\*) Pelouze, Ann. Chem. Pharm. X. 145. — Liebig, Jahresb. 1850, 586. Ann. Chem. Pharm. CI. 47. — Grüneberg, Journ. pract. Chem. LX. 479. — Rösing, Jahresber. 1857. 315; 1858. 258. — Nachbaur, Ann. Chem. Pharm. CVII. 244. — Lautemann, ibid. CXX. 319. — De Luynes und Espérandieu, ibid. CXXXVIII. 60.

Seitdem haben sich besonders Liebig, Rösing und De Luynes mit der Untersuchung der Pyrogallussäure beschäftigt.

**Bildung.** Die Pyrogallussäure ist ein Zersetzungsproduct der Gallussäure; sie bildet sich ausserdem aus einigen complicirteren Verbindungen (Galläpfelgerbsäure etc.), die sämmtlich Gallussäure zu liefern im Stande sind. Synthetisch erhielt sie Lautemann, neben Gallussäure, beim Erhitzen der Dijodsalicylsäure mit kohlenurem Kali auf  $150^\circ$ .

Wie schon §. 289 erwähnt, ist die Bildung der Pyrogallussäure aus der Gallussäure völlig analog der Erzeugung von Benzol aus Benzoesäure, oder der Entstehung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure, etc.

**Darstellung.** 1) Man erhitzt die bei  $100^\circ$  getrocknete Gallussäure, zweckmässig in einem Kohlensäurestrom, in einer tubulirten Retorte im Oelbade auf  $210^\circ$  bis  $220^\circ$ , wobei man Sorge trägt, die angegebene Temperatur nicht zu überschreiten, da die Säure sonst weiter in Melangallussäure (§. 291) und Wasser zerfällt. Diese Methode liefert 32 p. C. der Gallussäure an Pyrogallussäure (Liebig). 2) Man kann die Pyrogallussäure auch direct aus der Gallusgerbsäure darstellen; zu dem Zwecke erhitzt man den eingetrockneten wässrigen Galläpfel-extract, für sich oder mit Sand gemengt, in einem flachen, eisernen, mit Papier über-bundenen Gefäss, welches mit einem Papierhut überdeckt ist, während 12 Stunden auf  $180^\circ$  bis  $185^\circ$ . Man erhält so von 100 Th. Extract 5 Th. reine und 5 Th. gefärbte Säure, die durch nochmalige Sublimation gereinigt wird. 3) Grüneberg destillirt das Extract der chinesischen Galläpfel in Portionen von  $\frac{1}{2}$  Pfd. aus eisernen Schalen und Liebig unterwirft gepulverte chinesische Galläpfel in kleinen Retorten direct der Destillation, dampft die erhaltene Lösung ein und reinigt durch Sublimation. 4) Von den zahlreichen Methoden zur Darstellung der Pyrogallussäure scheint die in neuester Zeit von De Luynes und Espérandieu gegebene die zweckmässigste und ergiebigste zu sein. Dieselbe besteht darin, Gallussäure mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Wasser in einem verschliessbaren Kessel aus Bronze (von der Form des Papin'schen Topfes; zwischen den Kessel und den Deckel werden Pappringe gelegt) auf  $200^\circ$  bis  $210^\circ$  zu erhitzen und diese Temperatur etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde zu erhalten. Man lässt erkalten, kocht die kaum gefärbte Lösung mit etwas Thierkohle, filtrirt und dampft über freiem Feuer ein. Beim Erkalten scheidet sich die Pyrogallussäure als schwach gelblich gefärbte, krystallinische Masse aus, die durch Destillation im luftverdünnten Raume ganz weiss erhalten werden kann. Die Ausbeute ist fast der theoretisch geforderten gleich.

**Eigenschaften.** Die Pyrogallussäure bildet weisse, stark glänzende Blättchen oder Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmilzt bei  $115^\circ$  und erstarrt beim Erkalten zur schwach röthlich gefärbten Masse. Bei  $210^\circ$  sublimirt sie unter partieller Zersetzung, indem ein Theil in Melangallussäure und Wasser zerfällt. Sie löst sich leicht in Wasser ( $2\frac{1}{2}$  Th.), mässig in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren neutral; sie setzen beim Verdunsten, wenn hierbei die Luft abgehalten wird, die Säure unverändert in Krystallen ab; bei Luftzutritt sind sie sehr veränderlich.

Die Pyrogallussäure hat keine ausgeprägt sauren Eigenschaften; sie zersetzt kohlen-saure Salze nicht, und ihre Lösung nimmt mit der geringsten Menge von Alkali zusammengebracht, alkalische Reaction an. Salze der Pyrogallussäure sind kaum bekannt; nur die Antimon-, Blei- und Thonerde-Verbindungen sind in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten worden. Säurechloride wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Pyrogallussäure ein, indem dabei der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff durch Säureradiale vertreten wird. Beim Ueberleiten von Pyrogallussäuredämpfen über erhitzten Zinkstaub wird Benzol gebildet. (Baeyer). Chlor erzeugt mit Pyrogallussäure Salzsäure, dabei scheint ein Substitutionsproduct erzeugt zu werden. Brom verwandelt die Säure in Tribrompyrogallussäure. Jod ist ohne Einwirkung. Wie schon oben bemerkt, verändert die trockne Säure sich nicht an der Luft; dagegen absorbiren ihre Lösungen sehr rasch Sauerstoff und färben sich dabei braun und schwarz. Beim Erhitzen auf 220° bis 250° zerfällt sie in Wasser und eine schwarze Masse, die als Melangallussäure bezeichnet wird. Concentrirte Schwefelsäure scheint die Säure unverändert zu lösen; eine verdünntere Schwefelsäure färbt sie anfangs roth und verkohlt sie dann. Rauchende Schwefelsäure soll nach Rösing eine Sulfosäure bilden. Salpetersäure erzeugt rasch Oxalsäure.

Concentrirte Kalilauge zerlegt die Pyrogallussäure beim Sieden in Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. Die Lösung der Säure in verdünnter Kalilauge absorbirt sehr rasch Sauerstoff; sie färbt sich augenblicklich schwarz; nach dem Verdunsten hinterbleibt ein schwarzer Rückstand, der Kohlensäure und Essigsäure enthält. Boussingault, Cloëz und Calvert \*) haben in neuester Zeit gefunden, dass bei dieser langsamen Oxydation eine kleine, 2 bis 4 p. C. des absorbirten Sauerstoffs betragende, Menge Kohlenoxyd gebildet wird; nach Boussingault und nach Cloëz erzeugt reiner Sauerstoff mehr Kohlenoxyd, als wenn er mit Stickgas gemengt ist; nach Calvert ist die Concentration der Pyrogallussäurelösung auf die Quantität des entstehenden Kohlenoxyds von Einfluss. Ammoniak ist in verschlossenen Gefäßen ohne Einwirkung auf Pyrogallussäure; wenn die Luft Zutritt hat, so entsteht eine schwarze amorphe Substanz, die Rösing als Pyrogallein bezeichnet und deren Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{10}$  sein soll. Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol löslich; die Lösungen geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Die Pyrogallussäure reducirt die Salze der edlen Metalle. Sie färbt sich bei Zusatz von Eisenoxydulsalzen tief indigblau; enthält das Eisenoxydulsalz zugleich Oxydsalz, so entsteht eine tiefgrüne Färbung. Beim Eintropfen von Pyrogallussäurelösung zu Kalkmilch entsteht eine tief rothe Farbe, die rasch in Braun übergeht.

\*) Boussingault, Ann. Chem. Pharm. CXXX. 248 (sammt den Angaben von Calvert). Cloëz, Jahresber. 1863. 389.

Die Eigenschaft der alkalischen Pyrogallussäurelösung, sehr rasch Sauerstoff aufzunehmen, wird nach Liebig's Vorschlag\*) in der eudiometrischen Analyse zur Absorption und Bestimmung des in Gasgemengen enthaltenen freien Sauerstoffs benutzt. Diese Methode ist namentlich da sehr anwendbar, wo eine grössere Anzahl von Luftanalysen rasch und leicht und doch mit einem gewissen Grade von Genauigkeit auszuführen ist.

Salze der Pyrogallussäure. Das beständigste Salz der Pyrogallussäure ist das Antimonoxydsalz:  $C_6H_3(OH)_2\overset{''}{O}Sb\overset{''}{O}$ ; es scheidet sich beim Vermischen einer ziemlich concentrirten Lösung von Pyrogallussäure mit einer siedenden Brechweinsteinlösung (weinsaures Kali-Antimonoxyd) rasch in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Lösung muss noch heiss davon getrennt werden, da sie beim Erkalten Brechweinstein ausscheidet. Das Salz ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und verträgt Erhitzen auf  $130^\circ$  ohne Zersetzung.

Bleisalze scheinen verschiedene zu existiren. Beim Vermischen von essigsaurem Blei mit Pyrogallussäure fällt ein voluminöser weisser Niederschlag, der beim Sieden körnig wird. Nach dem Trocknen im Vacuum hat er die Zusammensetzung:  $C_6H_3(OH)_2\overset{''}{O}Pb\overset{''}{O}H$ . Bei Behandlung dieses Salzes mit warmem Ammoniak geht es über in  $C_6H_3(\overset{''}{O}Pb\overset{''}{O}H)_3$ . Pyrogallussaure Thonerde entsteht beim Auflösen von Thonerde in Pyrogallussäurelösung und wird beim Einengen im leeren Raum in Krystallen erhalten.

Triacetylpyrogallussäure:  $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$ , entsteht beim Auflösen von Pyrogallussäure in Chloracetyl; sie bleibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chloracetyls als krystallinische Masse zurück, die zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, und durch Wasserzusatz ausgefällt wird. Die Verbindung bildet kleine, weisse, leichtschmelzbare Kryställchen, die sich nicht in Wasser lösen. Sie verhält sich gegen Alkalien wie Pyrogallussäure, giebt aber mit Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen keine Färbung.

Tribrompyrogallussäure  $C_6Br_3O_3H_3$  bildet sich leicht bei Einwirkung von wasserfreiem Brom auf trockne Pyrogallussäure, und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in grossen, farblosen Krystallen, die ein Mol. Wasser enthalten. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und wird durch siedendes Wasser zersetzt. Mit Alkalien nimmt sie eine tief rothe Farbe an, die an der Luft bald in Braun übergeht. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt eine verdünnte Lösung der Tribrompyrogallussäure eine tief blaue Farbe, die bald in Schwarz übergeht.

291. Melangallussäure. Gallhuminsäure:  $C_6H_4O_2$ . Mit diesem Namen bezeichnet man die schwarze, amorphe Substanz, die beim Erhitzen der Pyrogallussäure auf  $250^\circ$ , neben Wasser gebildet wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich aber leicht in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak, und wird aus diesen dunkelbraunen Lösungen durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Beim Erhitzen auf  $260^\circ$  wird sie unter Verkohlung zerstört.

\*) Ann. Chem. Pharm. LXXVII. 107.

Das Kalisalz wird durch Kochen von Kalilauge mit der Säure erhalten; seine Lösung reagirt neutral; sie erzeugt mit salpetersaurem Silber einen nach der Formel  $\Theta_6\text{H}_3\text{Ag}\Theta_2$  zusammengesetzten Niederschlag.

Oxychinon:  $\Theta_6\text{H}_1\Theta_3$  \*). Es wurde oben bereits erwähnt, dass 292. diese in neuester Zeit von Malin entdeckte Substanz, vielleicht zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zum Hydrochinon. Das Oxychinon könnte demnach als ein Hydroxylderivat des Chinons angesehen werden, mit dem es in der That, den bis jetzt vorliegenden Angaben nach, einige Aehnlichkeit zu haben scheint:

Hydrochinon:  $\Theta_6\text{H}_6\Theta_1 - \text{H}_2 = \Theta_6\text{H}_4\Theta_2$  . . Chinon

Pyrogallussäure:  $\Theta_6\text{H}_6\Theta_1 - \text{H}_2 = \Theta_6\text{H}_4\Theta_3$  . . Oxychinon.

Malin erhielt das Oxychinon durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf die bei Behandlung von Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Rufigallussäure. Er erwartete, dass diese unter Verlust von Kohlensäure Chinon erzeugen werde; statt dessen erhielt er das an Sauerstoff reichere Oxychinon:

Rufigallussäure:  $\Theta_7\text{H}_4\Theta_1 = \Theta\Theta_2 + \Theta_6\text{H}_4\Theta_2$  . . Chinon

„  $\Theta_7\text{H}_1\Theta_1 = \Theta\Theta + \Theta_6\text{H}_4\Theta_3$  . . Oxychinon.

Zur Darstellung des Oxychinons schmilzt man Rufigallussäure in kleinen Mengen (5—6 Gramme) vorsichtig mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali, bis starke Wasserstoffentwicklung eintritt. Man löst in Wasser, übersättigt mit Schwefelsäure, zieht mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Man presst den gelblichen, krümlig-krystallinischen Rückstand zwischen Papier, und krystallisirt aus siedendem Wasser mehrmals um. Die Ausbeute ist stets gering (5—6 p. C.) und es werden gleichzeitig beträchtliche Mengen humusartiger Materien gebildet.

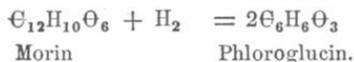
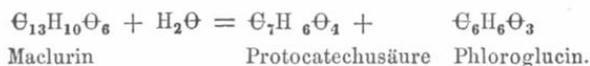
Das Oxychinon bildet weisse, sehr feine Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether lösen. Es kann weder destillirt, noch sublimirt werden. Seine wässrige Lösung reducirt beim Erwärmen Silbersalze und alkalische Kupferlösung; sie giebt mit Eisenchlorid eine violette, später blaugrün werdende Farbe. Das trockne Oxychinon absorbirt Ammoniakgas; die wässrige Lösung erzeugt mit essigsaurem Blei einen gelblichen Niederschlag.

Phloroglucin \*\*):  $\Theta_6\text{H}_6\Theta_3$ . Diese Substanz ist bis jetzt nur als 293. Spaltungsproduct complicirterer organischer Verbindungen erhalten worden. Hlasiwetz erhielt sie zuerst 1855 aus Phloretin, dann 1860 aus

\*) Malin, Ann. Chem. Pharm. CXLI. 345.

\*\*) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. XCVI. 118; CXII. 96; CXIX. 199; CXXIV. 358; CXXVII. 351; CXXXIV. 122; CXXXIV. 283; CXXXVIII. 190.

Quercetin und seitdem aus vielen anderen Substanzen, wie Scoparin, Catechin, Maclurin, Morin etc. Sie bildet sich aus diesen Verbindungen beim Schmelzen mit Kalihydrat; zuweilen auch bei Behandlung mit Natriumamalgam in siedender alkalischer Lösung. Dabei tritt in den meisten Fällen neben Phloroglucin noch eine Säure auf; aus Phloretin wird gleichzeitig Phloretinsäure gebildet; aus Catechin und Maclurin wird Protocatechusäure erhalten; das Quercetin liefert je nach der Behandlung verschiedene Substanzen; das Morin endlich giebt nur Phloroglucin. Hlasiwetz giebt für die Entstehung des Phloroglucins beispielsweise die folgenden Gleichungen:



Darstellung. 1) Aus Phloretin. Man löst Phloretin in Kalilauge von 1.25 sp. Gew. (200 C. C. auf 15 Gramm Phloretin), kocht die Masse ein bis sie dick und breiig geworden ist, löst in Wasser und übersättigt mit Kohlensäure; man verdampft die Lösung abermals zur Trockne und extrahirt die Salzmasse mit siedendem Alkohol, der phloretinsaures Kali löst, während kohlen-saures Kali und Phloroglucinkali ungelöst zurückbleiben. Die wässrige Lösung dieses Rückstands wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wiederauflösen des Zurückgebliebenen in Wasser krystallisirt das Phloroglucin, bei hinlänglicher Concentration, in grossen wasserhaltigen Prismen. 2) aus Quercetin. Man trägt Quercetin in eine kochende wässrige Lösung von 3 Th. Kalihydrat ein, kocht die Masse ein und erhitzt schliesslich bis zum Schmelzen des Kalihydrats. Sobald eine Probe in verdünnte Salzsäure gebracht, keine Flocken mehr abscheidet, sondern eine röthliche Farbe annimmt, löst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtrirt etwa ausfallende Flocken von unzersetztem Quercetin und gebildetem Paradiscetin ab, dampft zur Trockne ein und extrahirt mit Alkohol. Von der alkoholischen Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt, wodurch Quercetinblei niederfällt, während das Phloroglucin gelöst bleibt. Das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat liefert nach dem Einengen gefärbte Krystalle von Phloroglucin, die durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. 3) Statt das Quercetin mit Kali zu schmelzen, kann man es auch in siedender kalischer Lösung mit Natriumamalgam behandeln, wodurch die Spaltung rasch und vollständig erfolgt; doch entstehen so statt der Quercetinsäure andere Verbindungen. Bei Behandlung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Aether nimmt dieser alle gebildeten Producte auf; man entfernt den Aether durch Destillation, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Bleizucker, Das Phloroglucin bleibt allein gelöst und wird wie oben gewonnen.

4) Die im Gelbholz enthaltenen Verbindungen Maclurin und Morin scheinen nach den Angaben von Hlasiwetz eine reiche Quelle für Phloroglucin darzubieten. Das Maclurin zerfällt nämlich in Phloroglucin und Protocatechusäure; das Morin liefert nur Phloroglucin; die Umwandlung findet sowohl beim Schmelzen mit Kali als auch beim Kochen mit Natriumamalgam statt. 5) Aus Kino, etc. Zur Darstellung des Phloroglucins verwendet man statt jener schwer zu beschaffenden Substanzen, zweckmässiger Rohmaterialien, durch deren Zersetzung Catechin oder verwandte Körper erhalten werden können. Solche Materialien sind Drachenblut, Catechu oder Kino, und zwar giebt unter allen bis jetzt als Phloroglucin liefernd bekannten Substanzen, nach Hlasiwetz, das Kino die reichste Ausbeute. Man schmilzt es in dem Verhältniss von 1 zu 3 mit Kalihydrat, löst in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen Syrup, der in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt wird. Der Bleiniederschlag enthält die gebildete Protocatechusäure; das Phloroglucin findet sich im Filtrat und wird daraus, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, durch Ausziehen mit Aether und Eindampfen erhalten.

Das Phloroglucin scheidet sich aus wässriger Lösung in grossen, farblosen Krystallen aus, die zwei Molecüle Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verwittern an trockner Luft, verlieren das Wasser vollständig bei  $100^{\circ}$ , und lassen wasserfreies Phloroglucin:  $C_6H_6O_3$ . Die wasserfreie Verbindung kann auch durch Umkrystallisiren des gewässerten Phloroglucins aus wasserfreiem Aether erhalten werden. Das Phloroglucin schmilzt bei  $220^{\circ}$  und sublimirt in stärkerer Hitze fast ganz unzersetzt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung hat einen süssen Geschmack. Sie wird durch die meisten Metallsalze nicht gefällt; nur basisch essigsäures Bleioxyd bringt darin einen weissen Niederschlag hervor, der  $C_6H_4O(\Theta P^bH\Theta)_2$  zusammengesetzt ist. Mit Eisenchlorid erzeugt das Phloroglucin eine tief violettrothe, mit Chlorkalk eine rothgelbe Färbung. Das Phloroglucin reducirt alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker; es geht mit Alkalien Verbindungen ein, die beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Aetzalkalien mit einer concentrirten Lösung von Phloroglucin in Alkohol in rasch erstarrenden Oeltropfen erhalten werden, welche sehr zerfliesslich sind. Mit Ammoniak liefert es Phloramid. Die Chloride der Säureradicale erzeugen mit Phloroglucin Verbindungen, welche diese Radicale enthalten; so entsteht mit Acetylchlorid eine krystallisirbare Verbindung, die wahrscheinlich Triacetylphloroglucin ist. Von Jodwasserstoffsäure wird das Phloroglucin bei  $140^{\circ}$  nicht reducirt; dagegen verliert es Wasser und erzeugt so eine Verbindung, die als Aether desselben anzusehen ist. Dieselbe Umwandlung erfährt es auch durch concentrirte Salzsäure.

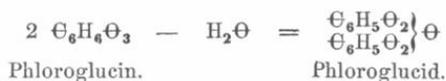
Beim allmäligen Eintragen von Phloroglucin in verdünnte Salpetersäure entsteht Nitrophloroglucin; mit concentrirter Salpetersäure bildet es Oxalsäure. Brom liefert Tribromphloroglucin.

Acetylphloroglucin:  $C_6H_3(\Theta.C_2H_3\Theta)_3$  entsteht leicht beim Erwärmen von Phloroglucin mit Chloracetyl; die nach dem Abdestilliren des Ueberschusses an letzterem bleibende Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so kleine, farblose Prismen, die in der Hitze Essigsäure entwickeln. Da die drei theoretisch möglichen Acetylverbindungen des Phloroglucins polymer sind, so lässt es die Analyse unbestimmt, wie viel Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzt sind; die Verbindung ist, der Analogie mit dem Tribenzoylphloroglucin nach, wohl als Triacetylphloroglucin anzusehen.

Tribromphloroglucin:  $C_6Br_3\Theta_3H_3$  fällt bei Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer wässrigen Phloroglucinlösung als krystallinisches Magma aus und wird durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in langen, gewöhnlich bräunlichen Nadeln, welche das Krystallwasser schon in trockner Luft, rascher bei  $100^\circ$  verlieren. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, scheint aber davon bei langem Sieden zersetzt zu werden.

Nitrophloroglucin:  $C_6H_2(N\Theta_2)\Theta_3H_3$ . Wird durch allmähliges Eintragen von Phloroglucin in gelinde erwärmte und auf gleicher Temperatur zu erhaltende, verdünnte Salpetersäure dargestellt, und scheidet sich aus der rothen Lösung in dunkeln, warzigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Es bildet in reinem Zustande rothgelbe Blättchen von bitterem Geschmack.

Phloroglucid:  $C_{12}H_{10}\Theta_5$ . Eine Verbindung, die als wahrer Aether des Phloroglucins angesehen werden kann, entsteht beim Erhitzen desselben mit Salzsäure oder mit conc. Jodwasserstoffsäure auf  $140^\circ$ . Sie stellt nach dem Auswaschen mit Wasser und mit etwas Aether mikroskopische Schuppen dar, welche sich nur wenig in Wasser und Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Sie bildet sich nach der Gleichung:



Diese Substanz steht vielleicht in naher Beziehung zum Morin:  $C_{12}H_{10}\Theta_6$ .

Phloramin:  $C_6H_7N\Theta_2$ . Diese Verbindung entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin; sie stellt vielleicht ein Amidoderivat eines Bihydroxybenzols dar. Man erhält sie durch Auflösen von Phloroglucin in erwärmtem wässrigem Ammoniak; sie bildet sich ebenfalls, wenn man trocknes Ammoniakgas über Phloroglucin leitet, welches im Wasserbade erwärmt wird.

Zur Darstellung löst man Phloroglucin (10 Gramm) bei gelinder Wärme im Ammoniak (50 CC), presst die nach einigen Stunden aus dieser Lösung anschliessenden Krystalle ab, und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Das Phloramin stellt dünne, glimmerartig glänzende Blättchen dar, die sich vom Filter als silberglänzende Haut ablösen. Es hält sich in trockenem Zustande völlig unverändert, färbt sich aber in Lösung bei Luftzutritt rasch braun. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Sein Geschmack ist schwach adstringirend. Eisenchlorid erzeugt keine Farbreaction, Bleizucker und Silber-salpeter bilden keine Niederschläge; beim Erwärmen mit Silberlösung wird Silber reducirt. Beim Trocknen im Wasserbade färbt es sich rasch gelb und löst sich dann nicht mehr völlig in Wasser. Alkalien färben es dunkel und zersetzen es allmählig; Säuren erzeugen gut kry-stallisirte Salze.

Salze. Salzsäures Phloramin:  $C_6H_7N\Theta_2.HCl + H_2\Theta$  schießt aus Wasser in kleinen Blättchen an, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden und dann gelbe Farbe annehmen. Die wasserfreie Substanz scheint auch beim Auflösen von Phloramin in heisser concentrirter Salzsäure erhalten zu werden. Schwefelsäures Phloramin:  $2(C_6H_7N\Theta_2), SH_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$  stellt lange, gelbliche Nadeln dar, die beim Trocknen im Wasserbade unter Verlust des Wassers tiefer gelb werden. Das Salpetersäure Salz bildet glänzende, bronzefarbige Blättchen oder Nadeln und ist namentlich im feuchten Zustande sehr zersetzbar.

Das Phloramin erzeugt mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfo-säure, die sich in Krystallen erhalten lässt.

Producte der Einwirkung von unterchloriger Säure und von chloriger Säure auf Benzol.

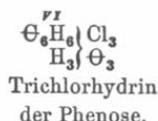
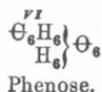
Es wurde früher bereits erwähnt, dass einige der Körper, die Car- 294. rius durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder von chloriger Säure auf Benzol erhielt, vielleicht als Polyhydroxylderivate des Benzols und als Chlorsubstitutionsproducte solcher Polyhydroxybenzole aufzufassen sind.

Im Nachfolgenden sind diese Substanzen zunächst nach den bis jetzt vorliegenden Angaben beschrieben. Sie sind dabei mit den von Carius gewählten Namen bezeichnet, und es ist überhaupt die von Carius gegebene Betrachtungsweise möglichst beibehalten. Gelegentlich der einzelnen Substanzen, und nach der Beschreibung aller, sollen dann Betrachtungen über die etwaige Constitution dieser Verbindungen mitgetheilt werden.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol\*). Die unterchlorige Säure verbindet sich, wie Carius fand, direct mit Benzol (vgl. §. 35.). Das entstehende Product wird von Carius als der Salzsäure-äther des sechsatomigen Alkohols Phenose aufgefasst, und demgemäss als Trichlorhydrin der Phenose bezeichnet. Wird diese Sub-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 323. CXL. 322.

stanz mit Basen behandelt, so entsteht Chlormetall und ein Körper von der Formel:  $\Theta_6\text{H}_{12}\Theta_6$ , den Carius als eine Zuckerart ansieht und Phenose nennt:



Es wurde früher schon darauf aufmerksam gemacht, dass die chlorhaltige Verbindung wohl eine dem Benzolhexachlorid entsprechende Molecularaddition von Benzol und unterchloriger Säure ist, und die Verbindung wurde, dieser Auffassung gemäss, §. 35 bereits beschrieben. Das chlorfreie Umwandlungsproduct ist hier abzuhandeln. Es kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als Hydrat eines Trihydroxybenzols angesehen werden:



Seine Bildung aus dem entsprechenden s. g. Chlorhydrin, wäre dann der Bildung von Trichlorbenzol aus Benzolhexachlorid völlig analog:



In Betreff der Benzensäure, die Carius früher als ein Umwandlungsproduct des erwähnten Trichlorhydrins ansah (vgl. §. 35), giebt er jetzt an\*), sie bilde sich direct, und neben dem Chlorhydrin, durch Oxydation des Benzols; sie sei diesem nur beigemischt und werde durch Alkalien entzogen.

295. Phenose:  $\Theta_6\text{H}_{12}\Theta_6$ . Die Phenose entsteht wenn das Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol (§. 35.) in verdünnter Lösung mit Alkalien, oder kohleisauer Alkalien zersetzt wird.

Zur Darstellung erwärmt Carius eine sehr verdünnte, etwa 1 p.C. enthaltende, wässrige Lösung des s. g. Chlorhydrins mit der berechneten Menge kohleisauer Natrons 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbad; neutralisirt genau mit Salzsäure; schüttelt wiederholt mit Aether und dampft die wässrige Lösung ein. Der fast trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft und der trockne Rückstand mit starkem Alkohol extrahirt. Die so erhaltene Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, mit essigsauerm Blei genau ausgefällt und dem Filtrat dann Ammoniak und ammoniakalische Bleizuckerlösung zugefügt. Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung verdunstet.

Die Phenose bildet nach längerem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure eine feste, schwach gefärbte, amorphe Masse, die an

\*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 322.

der Luft zerfließt. Sie schmeckt süß, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether (?). Beim Erhitzen färbt sie sich braun und wird schon unter 100° zersetzt. Sie bildet mit Basen salzartige Verbindungen, deren Darstellung indessen schwierig ist, da die Substanz bei Anwesenheit von Basen leicht zersetzt wird. Schwefelsäurehydrat scheint eine Sulfosäure zu erzeugen.

Die Phenose konnte weder mit Hefe noch mit Käse in Gährung versetzt werden. Ihre wässrige Lösung verhindert die Fällung von Kupferoxyd durch Kalihydrat; die blaue Flüssigkeit setzt in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch Kupferoxydul ab. Aus Silbersalzen reducirt die Phenose in alkalischer Lösung metallisches Silber.

Zersetzungen. Bei trockner Destillation der Phenose bleibt viel Kohle; das Destillat enthält, neben theerartigen Substanzen, Essigsäure. Die Phenose ist sehr leicht oxydirbar; selbst verdünnte Salpetersäure erzeugt bei gelindem Erwärmen Oxalsäure. Von verdünnten Säuren oder Basen wird sie beim Erwärmen rasch in humusartige Körper verwandelt.

Erhitzt man eine concentrirte Lösung von Phenose mit überschüssiger, starker Jodwasserstoffsäure, so destillirt mit den Wasserdämpfen jodwasserstoffsaures Hexylen:  $C_6H_{12} \cdot HJ$ , welches mit dem aus Mannit dargestellten Pseudo-hexyljodid identisch zu sein scheint.

Salzartige Verbindungen der Phenose. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Phenose eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so entsteht ein zäher Niederschlag einer Kaliumverbindung, aus welcher die Phenose regenerirt werden kann, indem man mit essigsaurem Blei fällt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der Phenose löst Kalk- und Baryt-hydrat, auch frisch gefällten kohlensuren Kalk, jedoch ohne Entwicklung von Kohlensäure. Setzt man zu einer Lösung von Phenose eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Blei, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei 60° getrocknet der Formel:  $C_6H_6Pb_3O_6$  entspricht; der also dieselbe Zusammensetzung zeigt wie eine der Bleiverbindungen der Pyrogallussäure. Carius schliesst aus der Zusammensetzung dieses offenbar basischen Bleisalzes, die Phenose sei sechsbasisch.

Wird Phenose in verdünnter Lösung mit überschüssigem Barythydrat auf 100° erhitzt, so wird ein Theil in humusartige Materien verwandelt. Entfernt man den Baryt durch Schwefelsäure und verdampft man die Lösung, so bleibt eine farblose, amorphe, an der Luft rasch zerfließende Masse, die sich in Wasser leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löst, aus welcher meist amorphe Salze erhalten werden können. Der Bleiniederschlag ist körnig krystallinisch; der Silberniederschlag wird erst bei längerem Kochen reducirt. Die Lösung der Säure reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Ein amorphes Kalksalz entsprach der Formel:  $C_6H_{11}MO_6$ . Carius hält diese Säure für ein der Glucinsäure entsprechendes Umwandlungsproduct der Phenose.

Man sieht leicht, dass der Phenose, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die Glycose und die ihr isomeren Zuckerarten, einige der Eigenschaften abgehen, die für die Zuckerarten ganz beson-

ders charakteristisch sind; sie ist namentlich nicht gährungsfähig. Sie zeigt dagegen in vieler Beziehung mit den bekannteren Trihydroxylderivaten des Benzols, mit der Pyrogallussäure und namentlich mit dem Phloroglucin grosse Aehnlichkeit, wie sich dies aus der Beschreibung dieser Körper ergibt. Die leichte Bildung von Oxalsäure und das Auftreten von Essigsäure bei der trocknen Destillation beweisen nicht, dass die Phenose eine in die Klasse der Fettkörper gehörige Zuckerart sei; man weiss in der That, dass die an Hydroxyl reicheren Derivate des Benzols (Brenzcatechin, Pyrogallussäure, etc.) bei Oxydation sehr leicht Oxalsäure erzeugen und man hat andererseits die Essigsäure sehr häufig als Zersetzungsproduct der Pyrogallussäure beobachtet. Es ist ausserdem an sich einleuchtend, dass die Kohlenstoffgruppe des Benzols durch Eintritt einer grösseren Zahl von Sauerstoffatomen an Beständigkeit verlieren und verhältnissmässig leicht in kleinere Kohlenstoffgruppen zerfallen muss.

Auch die Bildung von Hexylen und resp. jodwasserstoffsäurem Hexylen kann vielleicht in derselben Weise gedeutet werden. Das Benzol selbst kann, nach De Wilde's Versuchen, bei Anwesenheit von Platinmohr sich direct mit Wasserstoff vereinigen, indem die Kohlenstoffatome sich gewissermassen auseinander schieben. (vgl. §. 20.). Vielleicht ist der Sauerstoff der an Hydroxyl reicheren Benzolderivate die Ursache leichterer Reducirbarkeit, und das Auseinandertreten der Kohlenstoffatome erfolgt bei Substanzen der Art schon durch Einwirkung von Jodwasserstoff.

Eine endgültige Entscheidung über die Constitution der Phenose kann erst gegeben werden, wenn dieser Körper genauer untersucht sein wird; und wenn man auf ihn die Methoden und Reactionen angewandt haben wird, die für die Hydroxylderivate des Benzols charakteristische Eigenschaften hervortreten lassen. Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben über Eigenschaften, Reinigungsmethoden, etc. kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die Phenose noch nicht im Zustand völliger Reinheit erhalten worden ist.

#### Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol.

297. In neuester Zeit hat Carius \*) durch Behandeln von Benzol mit starker Schwefelsäure und chlorsaurem Kali eine Reihe höchst interessanter Umwandlungsproducte dargestellt, über welche indess bis jetzt nur vorläufige Mittheilungen vorliegen.

Neben Oxalsäure, Monochlorbenzol und anderen Nebenproducten, erhält man zunächst eine chlorhaltige, wohlcharakterisirte Säure, die Carius Trichlorphenomalsäure nennt:  $C_6H_7Cl_3O_5$ . Sie verliert beim Er-

---

\*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 317; Zeitschr. f. Chemie 1867. 72.

hitzen Wasser und liefert eine neue Säure, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist. Carius erwartet, dieses Zersetzungsproduct habe die Formel:  $C_6HCl_3O_2$  und sei also wahrscheinlich Trichlorbenzensäure. Wird Trichlorphenomalsäure der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt, so entsteht die schlecht charakterisirte Phenomalsäure, wahrscheinlich:  $C_6H_{10}O_5$ ; kocht man Trichlorphenomalsäure mit Wasser oder mit Basen, so erhält man Phenakonsäure:  $C_6H_6O_6$ . Wird Trichlorphenomalsäure mit überschüssigem Zinn und starker Salzsäure oder auch mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so bildet sich, neben anderen Producten Bernsteinsäure.

Zur Darstellung der Trichlorphenomalsäure schüttelt Carius Benzol mit Schwefelsäure, die mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist und trägt, bei etwa  $18^\circ$ , allmählig und in sehr kleinen Mengen chloresures Kali ein. Man zieht aus der sauren Flüssigkeit die Trichlorphenomalsäure mit Aether aus, und reinigt durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Carius erklärt sich die Bildung der Trichlorphenomalsäure in folgender Weise. Die Chlorsäure oxydirt zunächst einen Theil des Benzols (er meint zu Benzensäure), sie wird dabei zu chloriger Säure reducirt. Diese addirt sich dann, unter gleichzeitigem Austritt von Wasser, zu Benzol und erzeugt so die Trichlorphenomalsäure:



Die Trichlorphenomalsäure krystallisirt aus Wasser, in welchem sie in der Wärme leicht löslich ist, in monoklinoëdrischen Tafeln, aus Alkohol in Prismen. Sie schmilzt bei  $131^\circ - 132^\circ$ , und verdampft dabei ohne Zersetzung; wenige Grade über dem Schmelzpunkt verliert sie Wasser und liefert die oben erwähnte, noch nicht näher untersuchte Trichlorbenzensäure. Die Salze der Trichlorphenomalsäure zersetzen sich ausnehmend leicht unter Bildung von Chlormetall. Die Phenomalsäure entsteht schon bei Einwirkung von Zink auf die wässrige Lösung der Trichlorphenomalsäure; Zusatz von wenig Salzsäure führt die Reaction zu Ende. Die Säure und ihre Salze sind amorph und besitzen wenig charakteristische Eigenschaften, so dass die Analyse nicht sicher über die Zusammensetzung entscheiden kann.

Die Phenakonsäure entsteht schon beim Kochen der Trichlorphenomalsäure in wässriger Lösung; leichter beim Kochen mit Basen, namentlich mit Baryt. Sie krystallisirt aus Wasser in monoklinoëdrischen Blättchen und Prismen, die, wie es scheint, Krystallwasser enthalten. Sie löst sich bei  $160,5$  in etwa 150 Theilen Wasser, bleibt bis  $170^\circ$  ohne Veränderung, sublimirt aber bei stärkerem Erhitzen in glänzenden Säulchen. Sie bildet keine Nitrosstitutionsproducte und wird von kochender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Sie bildet leicht Salze, die alle krystallisiren und meist in Wasser löslich sind. Bei Bildung dieser Salze werden bis zu drei Wasserstoffatome leicht durch Metalle ersetzt.

Die Kaliumsalze:  $C_6H_3K_2O_6$ ,  $C_6H_4K_2O_6$ ,  $C_6H_5KO_6$  sind leicht löslich, das letztere krystallisirt mit 1 Mol.  $H_2O$  in monoklinoedrischen Säulen. Das Barium- und das Calciumsalz bilden perlgänzende Täfelchen, oder auch Prismen; sie enthalten beide 2 Mol. Krystallwasser, welches sie erst bei  $150^\circ$  vollständig verlieren. Die Salze von Blei und von Silber können durch Fällung erhalten werden; sie scheiden sich allmählig als schöne, glänzende Kryställchen aus. Die Kupfersalze sind krystallinische Pulver; neben einem Salz mit 3 Aeq. Metall, wurde ein andres mit vier Aeq. Metall erhalten.

Der Aethyläther:  $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$  ist eine ölige, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

298. Carius betrachtet die oben beschriebenen Substanzen in ähnlicher Weise wie die bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol entstehenden Producte. Er meint das Benzol enthielte seine Elemente nicht im Zustand völliger Sättigung; es müsse sich also direct mit anderen Substanzen vereinigen können um so in gesättigte Verbindungen (aus der Klasse der Fettkörper) überzugehen. Die Namen Trichlorphenomalsäure und Phenomalsäure sollen daran erinnern, dass die letztere Säure mit der Aepfelsäure homolog ist; durch energische Reduction wurde die Bildung der mit der Bernsteinsäure homologen Adipinsäure erwartet. Die Phenakonsäure ist isomer mit Aconitsäure.

Es wurde oben bereits erwähnt, dass die eben besprochenen Körper vielleicht nichts Anderes sind als Polyhydroxylderivate des Benzols und Substitutionsproducte solcher Benzolderivate. Die Bildung der Trichlorphenomalsäure aus Benzol, und ihre Umwandlung in Phenomalsäure und in Phenakonsäure würde sich so in einfacher Weise erklären. Die bis jetzt über die Eigenschaften dieser Körper vorliegenden Angaben, scheinen dieser Ansicht zur Stütze zu dienen.

Betrachtet man zunächst die von Carius angenommenen Formeln, so hat man folgendes:

Trichlorphenomalsäure:  $C_6H_7Cl_3O_5 = C_6H_3Cl_3O_3, 2H_2O = C_6Cl_3(OH)_3, 2H_2O$

Trichlorbenzensäure:  $C_6HCl_3O_2 = C_6H_3Cl_3O_3 - H_2O = C_6Cl_3(OH)_3$ .

Phenomalsäure . . . . .  $C_6H_{10}O_5 = C_6H_6O_3, 2H_2O = C_6H_3(OH)_3, 2H_2O$

Phenakonsäure . . . . .  $C_6H_6O_6 = . . . . . = C_6(OH)_6$ .

Die Phenomalsäure könnte also, wie die Phenose (§. 295.), das Phloroglucin (§. 293.) und die Pyrogallussäure (§. 290.) als Trihydroxyderivat des Benzols angesehen werden. Die Trichlorphenomalsäure wäre ein Trichlorderivat des Trihydroxybenzols; sie würde durch Verlust von Krystallwasser in trocknes Trichlortrihydroxybenzol (Trichlorbenzensäure) übergeführt. Die Phenakonsäure endlich erschiene als Hexahydroxyderivat des Benzols.

Es muss dabei bemerkt werden, dass die Phenomalsäure, wie es scheint nicht analysirt wurde. Wenn ihr wirklich die angegebene Formel zukommt, so hätte sie dieselbe Zusammensetzung wie das Phloroglucin, welches ebenfalls 2 Mol.

Krystallwasser enthält. Die wenigen über ihre Eigenschaften vorliegenden Angaben stimmen nahezu mit dem was Carius früher von der Phenose angab (§. 295.).

Die Formel der Trichlorphenomalsäure konnte, der leichten Zersetzbarkeit der Salze wegen, nicht durch die Analyse von Salzen controlirt werden; es ist also zum Mindesten gestattet in der Trichlorphenomalsäure Krystallwasser anzunehmen; und es verdient jedenfalls Erwähnung, dass das Tribromphloroglucin, welches der Trichlorphenomalsäure sehr ähnlich zu sein scheint, ebenfalls mit Wasser (3 Mol.) krystallisirt. Der Umstand, dass aus der Trichlorphenomalsäure Phenakonsäure und nicht eine Säure von der Formel  $C_6H_{10}O_8$  gebildet wird (wie Carius anfangs glaubte) scheint zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, dass der Säure in trockenem Zustand die Formel  $C_6H_3Cl_3O_3$  zukommt. Das beim Erhitzen der krystallisirten Trichlorphenomalsäure entstehende Product, von welchem Carius erwartet es sei Trichlorbenzensäure, wäre dann dieselbe Säure ohne Krystallwasser.

Das Auftreten von Bernsteinsäure bei Zerstörung der Trichlorphenomalsäure kann, bei Annahme der hier gegebenen Formeln, in verhältnissmässig einfacher Weise gedeutet werden. Zunächst verdient Erwähnung, dass Meissner und Shepard \*) bei Oxydation von Benzoesäure (Benzolcarbonsäure) Bernsteinsäure erhielten. Wenn man dann bedenkt, dass die Bernsteinsäure neben zwei Kohlen-säureresten  $CO_2H$ , die Gruppe  $C_2H_4$  (Aethylen) enthält, und dass das Benzol aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen besteht, innerhalb welcher die beiden Kohlenstoffatome geradeso gebunden sind wie in dem Aethylen, so hat das Auftreten von Bernsteinsäure bei Oxydation von Benzolderivaten oder bei Zerstörung sauerstoffreicher Benzolderivate nichts Auffallendes.

Mag eine ausführlichere Untersuchung der im Vorhergehenden beschriebenen Körper die Richtigkeit der von Carius gegebenen Ansichten beweisen, oder zu Gunsten der hier mitgetheilten Betrachtungsweise entscheiden, so bietet jedenfalls die von Carius aufgefundene Reaction ein hohes Interesse. Sie gestattet, wenn die hier gegebene Interpretation die richtige ist, eine directe Umwandlung des Benzols in Hydroxylderivate, also eine directe Oxydation des Benzols.

### S u l f o d e r i v a t e.

Gelegentlich der früher über die Constitution der aromatischen Verbindungen mitgetheilten allgemein theoretischen Betrachtungen wurde schon erwähnt (§. 7.), dass der zweiatomige Schwefel, gerade so wie der Sauerstoff, durch eine seiner zwei Verwandtschaftseinheiten sich an den Kohlenstoff des Benzolkerns zu binden im Stande ist. Alle so entstehenden schwefelhaltigen Abkömmlinge des Benzols und seiner Homologen, und aller im Vorhergehenden abgehandelten Benzolderivate sind hier im Allgemeinen als Sulfoderivate bezeichnet.

In die Gruppe der Sulfoderivate gehören also nur diejenigen Körper, in welchen Schwefel oder schwefelhaltige Seitenketten durch Ver-

\*) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 752.

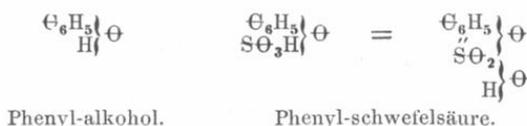
wandtschaftseinheiten, welche dem Schwefel zugehören, mit dem Kohlenstoffkern des Benzols in Verbindung stehen. Alle diejenigen Abkömmlinge des Benzols dagegen, in welchen Schwefel oder schwefelhaltige Gruppen mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns nur indirect, also nur durch Vermittlung anderer Atome, in Bindung stehen, sind nicht als wahre Sulfoderivate zu betrachten.

300. Nun hat man seither einzelne Substanzen, die aller Wahrscheinlichkeit nach als wahre Sulfoderivate anzusehen sind, in anderer Weise interpretirt; man hat in ihnen die schwefelhaltigen Gruppen nur in indirecter Bindung angenommen. Es geschah dies wesentlich für die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol (Hydroxybenzol) entstehende Phenolsulfosäure, und für die zwei aus Anilin (Amidobenzol) darstellbaren Sulfosäuren.

Die aus Phenol entstehende Phenolsulfosäure wurde als der Aethylschwefelsäure analog angesehen, sie wurde als Phenylschwefelsäure bezeichnet, und durch folgende Formel dargestellt:



Man betrachtete sie als den sauren Phenyläther der Schwefelsäure; man nahm an, das einatomige Radical Phenyl ersetze ein Atom Wasserstoff der zweibasischen Schwefelsäure; oder, was dasselbe ist, man nahm an, der Schwefelsäurerest  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  ersetze den typischen Wasserstoff des Phenylalkohols (Phenols):

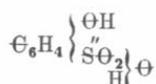


Das Gesamtverhalten der s. g. Phenylschwefelsäure, sowie ihre Beziehungen zu anderen Substanzen, lassen, wie später ausführlicher gezeigt werden wird (§. 350.), keinen Zweifel darüber, dass ihr diese Constitution nicht zukommt; dass sie vielmehr als eine vom Phenol sich herleitende Sulfosäure anzusehen ist.

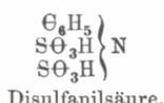
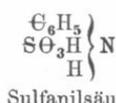
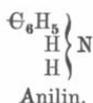
Der Rest  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  der Schwefelsäure ersetzt nicht den typischen Wasserstoff des Phenylalkohols, also den Wasserstoff im Hydroxyl ( $\text{H}\Theta$ ) des Phenols; er bildet vielmehr, unabhängig von diesem Wasserrest, eine zweite Seitenkette, die ein Atom Wasserstoff des Benzols, resp. des im Phenol vorhandenen Benzolrestes, vertritt.



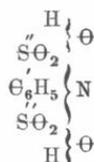
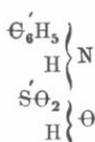
Will man in dieser Formel den Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  weiter auflösen und in typischer Form darstellen, so hat man die gleichwerthige Formel:



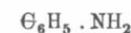
In ganz ähnlicher Weise wurden die beiden aus dem Anilin (Amidobenzol) sich herleitenden Sulfosäuren in irriger Weise interpretirt. Man hielt sie für den Aminsäuren analoge Anilinsäuren, also für saure Anilide der Schwefelsäure. Man leitete sie von den gemischten Typen:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\Theta$  oder  $\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\Theta$  ab; oder, was dasselbe ist, man nahm an, der Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  trete ein- oder zwei-mal an die Stelle von ein oder zwei Wasserstoffatomen des im Anilin vorhandenen Ammoniakwasserstoffs.



Oder, wenn man den Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  weiter auflöst:



Auch für diese Substanzen kann mit Sicherheit angenommen werden (vgl. §. 331.), dass ihre Constitution eine andere ist. Der Rest  $\text{SO}_3\text{H}$  der Schwefelsäure vertritt nicht den vom Ammoniak noch vorhandenen, also im Ammoniakrest  $\text{NH}_2$  enthaltenen Wasserstoff; er bildet vielmehr, indem er unabhängig von diesem Ammoniakrest ein oder zwei weitere Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt, neue Seitenketten. Die für Sulfanilsäure und Disulfanilsäure angesehenen Substanzen sind also Amidobenzol-monosulfosäure (Anilin-monosulfosäure) und Amidobenzol-disulfosäure (Anilin-disulfosäure):



Amido-benzol.



Amidobenzol-monosulfosäure.



Amidobenzol-disulfosäure.

Während so einzelne Körper, die man seither als Verbindungen des 301. unveränderten Radicals Phenyl ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) angesehen hat, anders interpretirt und als durch Eintritt des Schwefelsäurerestes  $\text{SO}_3\text{H}$  an die Stelle

von Wasserstoff in dieser Gruppe entstanden angesehen werden müssen, muss man andererseits einige bisher wenig beachtete Substanzen grade so auffassen wie man es, irriger Weise, früher für die eben erwähnten Körper gethan hat. Es gilt dies für die aus Nitrobenzol durch Reduction mit schwefligsaurem Ammoniak entstehenden Producte, die, aller Wahrscheinlichkeit nach, nichts Anderes sind als Salze der wahren Sulfanilsäure und Disulfanilsäure, d. h. zweier, den Aminsäuren entsprechenden Anilinderivate der Schwefelsäure.

Es scheint geeignet, hier zunächst, und vor der Beschreibung der wahren Sulfoderivate, die wenigen Angaben zusammenzustellen, welche über diejenigen Körper vorliegen, für welche man seither die oben erwähnten Sulfoderivate gehalten hat.

302. Phenolschwefelsäure (Phenylschwefelsäure):  $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ . Die wahre Phenolschwefelsäure, isomer mit der Phenolsulfosäure (§. 350.), die man seither für Phenolschwefelsäure ansah, ist nicht bekannt. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol wird stets dem Benzolrest zugehöriger Wasserstoff durch einen Rest der Schwefelsäure vertreten; selbst geringe Mengen von Schwefelsäure erzeugen mit stark überschüssigem Phenol schon Phenolsulfosäure (Kekulé). Vielleicht gelingt die Darstellung der Phenolschwefelsäure, und auch die des neutralen Schwefelsäurephenols, auf andrem Weg, etwa aus Phosphorsäure-Phenol (§. 193.).

303. Anilide der Schwefelsäure. Die einfachsten, der Theorie nach denkbaren Anilide der Schwefelsäure sind §. 83 schon zusammengestellt.

Das Sulfanilid wird sich vielleicht durch geeignete Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin darstellen lassen.

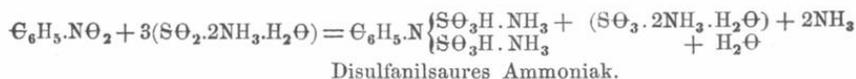
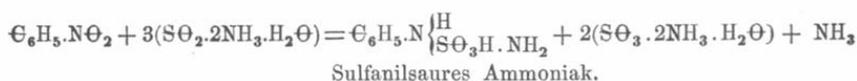
Die Sulfanilsäure, oder vielmehr das Anilinsalz der Sulfanilsäure bildet sich, wie es scheint, wenn Schwefelsäureanhydrid auf in Aether gelöstes Anilin einwirkt. (Kekulé). In entsprechender Weise scheint aus Toluidin ein Salz der Sulfotoluidinsäure gebildet zu werden.

304. Als Sulfanilsäure und als Disulfanilsäure sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Körper anzusehen, welche bei Reduction von Nitrobenzol (§. 58.) mit schwefligsaurem Ammoniak gebildet werden. Nach Versuchen von Hilkenkamp scheint bei dieser Reaction, in geeigneten Bedingungen, Sulfanilsäure erhalten werden zu können, die seither als Thiobenzolsäure bezeichnet wurde. Aus dem mit dem Nitrobenzol homologen Nitrotoluol entsteht, nach Versuchen desselben Chemikers, die mit der Sulfanilsäure homologe Thiotoluolsäure.

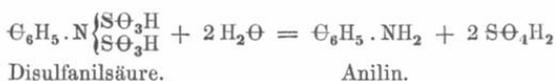
Nach Angaben von Crafts wird bei Reduction von Nitrobenzol mit neutralem schwefligsaurem Ammoniak Disulfanilsäure gebildet; Nitrotoluol und Nitrocumol erzeugen bei gleicher Behandlung die entsprechenden Körper: Disulfotoluolsäure und Disulfocumidsäure.

Die Bildung amidartiger Verbindungen der Schwefelsäure bei Reduction von Nitroderivaten durch schwefligsaure Salze scheint von theoretischem Standpunct aus sehr wahrscheinlich; sie kann in folgender Weise gedeutet werden. Die schweflige Säure reducirt die Nitrogruppe, indem sie selbst in Schwefelsäure übergeht; gleichzeitig tritt ein Rest der gebildeten Schwefelsäure in das entstehende Amidoderivat ein. Geringe Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen sind vielleicht die Ursache davon, dass bei Hilkenkamps Versuchen Körper erhalten wurden, welche nur einmal den Rest  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  der Schwefelsäure enthielten, während die von Crafts dargestellten Substanzen denselben Rest zweimal enthalten.

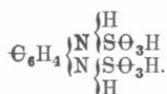
Die Bildung der Sulfanilsäure und der Disulfanilsäure, resp. ihrer Ammoniaksalze, könnte nach folgenden Gleichungen erfolgen:



Dass diese Säuren wirklich den Aminsäuren entsprechende Anilsäuren der Schwefelsäure sind, wird noch durch ihre leichte Zersetzbarkeit sehr wahrscheinlich. Für die Disulfanilsäure wenigstens wird von Crafts bestimmt angegeben, dass sie nicht aus ihren Salzen abgeschieden werden könne ohne sofort, unter Aufnahme von Wasser, in Schwefelsäure und Anilin zu zerfallen.

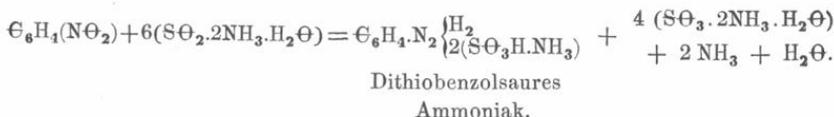


An die Sulfanilsäure und die Disulfanilsäure, von welchen die erstere, wie schon erwähnt, als Thiobenzolsäure bezeichnet wurde, schliesst sich weiter noch eine Säure an, die Hilkenkamp erhielt, indem er rohes Nitrobenzol, in welchem Binitrobenzol enthalten war, mit schwefligsaurem Ammoniak reducirt. Diese, offenbar aus Binitrobenzol entstehende Substanz, die Dithiobenzolsäure, steht zum Binitrobenzol in derselben Beziehung wie die Thiobenzolsäure (Sulfanilsäure) zum Nitrobenzol. Sie kann also, mit grosser Wahrscheinlichkeit, als eine den Aminsäuren analoge Verbindung von Schwefelsäure mit Diamidobenzol (Phenylendiamin) angesehen werden; und man könnte sie daher durch folgende Formel ausdrücken:

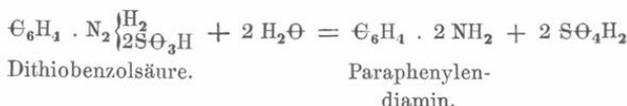


Disulfo-phenylendiaminsäure.

Ihre Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:



Auch die Dithiobenzolsäure zerfällt mit ausnehmender Leichtigkeit und kann nicht in freiem Zustand erhalten werden. Die Zersetzung erfolgt wohl nach folgender Gleichung, indessen ist nur das eine Spaltungsproduct, die Schwefelsäure, nachgewiesen worden:



Nach diesen Betrachtungen über die Constitution der bei Reduction von Nitroderivaten mit schwefligsaurem Ammoniak entstehenden Producte können die wenigen, über auf diesem Wege dargestellten Körper vorliegenden Angaben kurz zusammengefasst werden.

305. Sulfanilsäure, Thiobenzolsäure\*):  $C_6H_5 \cdot NH \cdot S\Theta_3H$ . Diese Säure ist zwar bis jetzt weder für sich, noch als Salz im reinen Zustande erhalten worden, doch kann ihre Existenz nach den Versuchen von Hilkenkamp kaum bezweifelt werden. Das Ammoniaksalz derselben scheint zu entstehen, wenn Nitrobenzol durch schwefligsaures Ammoniak in geeigneter Weise reducirt wird.

Hilkenkamp erwärmte ein Gemisch von 80 Gramm Nitrobenzol (dem Binitrobenzol beigemischt war) mit 340 Gramm trockenem, schwefligsaurem Ammoniak und 1000 C. C. absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Ammoniak in einem Destillirapparate längere Zeit im Wasserbade; das Destillat wurde öfters zurückgegossen, da die Lösung sonst saure Reactionen annimmt und zersetzt wird. Nach 8 bis 10 Stunden war das Nitrobenzol verschwunden, so dass die Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr gefällt wurde. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte schwefligsaures Ammoniak aus, dessen Abscheidung nach 48 Stunden beendet war. Sie wurde dann filtrirt und unter öfterem Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak auf dem Wasserbade zur öligen Consistenz eingengt. Nach 48 Stunden hatten sich daraus 2 Arten von Krystallen abgeschieden, die grössere Menge in feinen weichen Blättchen, die geringere in feinen harten Nadeln. Beim Abfiltriren und Abpressen verschwanden die Blättchen, so dass nur die Nadeln zurückblieben. Die nadelförmigen Krystalle haben die Zusammensetzung des phenylendisulfaminsauren Ammoniaks; Hilkenkamp bezeichnet sie als bithiobenzolsaures Ammoniak; die Blättchen hält Hilkenkamp für thiobenzolsaures Ammoniak (Sulfanilsaures Ammoniak) und dies mit um so grösserem Rechte, als aus Nitrotoluol bei analoger Behandlung die entsprechende homologe Verbindung in reinem Zustande erhalten werden konnte.

\*) Hilkenkamp, Ann. Chem. Pharm. XCV. 86.

Sulfotoluolsäure, Thiotoluolsäure:  $C_7H_7.NH.SO_3H$ . ist nicht in reinem Zustande dargestellt.

Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht, nach Hilkenkamp\*), wenn ein Gemisch von 60 Gramm Nitrotoluol, 400 Gramm einer Lösung von schwefligsaurem Ammonium, aus der sich bereits Krystalle abgesetzt haben, und 1 Liter Alkohol unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Ammonium so lange in gelindem Sieden erhalten wird, bis eine Probe beim Vermischen mit Wasser klar bleibt; beim Einengen der nach längerem Stehen filtrirten Lösung, deren Reaction durch kohlen-saures Ammonium immer schwach alkalisch gehalten wird, nimmt dieselbe rubinrothe Farbe an und scheidet, nach hinlänglicher Concentration, garbenförmig gruppirte Blättchen aus, die nach dem Schütteln mit Aether, in dem sie suspendirt bleiben, durch Abgießen von der syrupartigen Mutterlauge getrennt werden können. Durch mehrmalige Wiederholung desselben Verfahrens erhält man sie rein. Da sie namentlich an feuchter Luft sehr veränderlich sind, so müssen sie möglichst rasch getrocknet werden. Zu dem Zweck erwärmt man sie auf 50 bis 60° und bringt sie in den leeren Raum über Schwefelsäure.

Das so erhaltene sulfotoluolsaure Ammonium stellt seidenglänzende, feine weisse Blättchen dar, die an trockner Luft nicht verändert werden. Die wässrige Lösung ist schwach gelblich und reagirt schwach sauer. Sie reducirt nach einiger Zeit salpetersaures Silber; diese Reduction geht mit der alkoholischen Lösung noch rascher vor sich. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure bewirken selbst bei Siedhitze keine merkliche Veränderung; die Lösung färbt sich nach einiger Zeit schwach rosenroth. Eisenchlorid färbt die Lösung des thiotoluolsauren Ammoniums purpurroth.

Das Kaliumsalz wird durch Zersetzung des Ammoniumsalzes mit kohlen-saurem Kali erhalten. Man trägt das Ammoniumsalz in eine kochende Lösung von kohlen-saurem Kali ein, erhitzt bis kein Ammonium mehr entweicht, verdampft im Wasserbade zur Trockne und extrahirt mit kochendem, absolutem Alkohol. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das thiotoluolsaure Kali in Warzen ab, die nach dem Trocknen im leeren Raum ein weisses, krystallinisches Pulver darstellen. Es ist weit beständiger als das thiotoluol-saure Ammonium und löst sich in Wasser und Alkohol viel schwerer als dieses. Das Natriumsalz wird wie das Kaliumsalz dargestellt, dem es in allen Eigenschaften gleicht. Das Barytsalz entsteht beim Eintragen des Ammoniumsalzes in kochendes Barytwasser; man kocht bis sich kein Ammonium mehr entwickelt, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, filtrirt und verdampft bis zum Erscheinen krystallinischer Ablagerungen. Bei fortgesetztem Einengen setzt sich das Salz in weissen krystallinischen Krusten ab, die in Aether und absolutem Alkohol unlöslich sind, aber von wasserhaltigem Alkohol leicht gelöst werden.

Eine der Thiotoluolsäure entsprechende Verbindung aus Nitroxylole darzustellen ist nicht versucht und durch Behandlung von rohem Nitrocumol konnte eine analoge Substanz nicht erhalten werden.

Disulfanilsäure\*\*):  $C_6H_5.N(SO_3H)_2$ . Die freie Säure ist un-

\*) Hilkenkamp, Ann. Chem. Pharm. XCIV. 96.

\*\*\*) Crafts, Zeitschr. f. Chem. 1861. 633.

bekannt; das Ammoniaksalz derselben entsteht, wenn Nitrobenzol und schwefligsaures Ammoniak im Verhältniss von 1 Molecul des ersteren zu 3 Mol. des letzteren in weingeistiger Lösung 6 bis 8 Stunden im Wasserbade erwärmt werden.

Beim Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirt zunächst schwefelsaures Ammoniak; später scheidet sich das Ammoniaksalz in blättrigen Krystallen aus, die nur schwierig von schwefelsaurem Ammoniak getrennt werden können. Man verwandelt es daher am besten mittelst Barytwasser in das sehr leicht zu reinigende Barytsalz, welches leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol ist und in kleinen, farblosen Prismen krystallisirt. Es verträgt, wie die anderen Salze, in neutraler oder alkalischer Lösung Sieden ohne Zersetzung; versucht man aber die Säure abzuscheiden, so zerfällt diese schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Anilin.

Nitrotoluol und Nitrocumol geben bei analoger Behandlung entsprechende Producte, die in Eigenschaften und Verhalten der vorigen Verbindung völlig gleichen.

306. Sulfo phenylendiaminsäure, Dithiobenzolsäure \*):  $C_6H_4 \cdot 2(NH \cdot SO_3H)$ . Das Ammoniaksalz dieser Säure, welche nicht im freien Zustande bekannt ist, entsteht wenn Binitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak reducirt wird; wenigstens erhielt es Hilkenkamp, als er Nitrobenzol, welches Binitrobenzol enthielt, mit schwefligsaurem Ammoniak behandelte.

Aus dem, gelegentlich der Darstellung der Thiobenzolsäure (§. 305.) erwähnten Salzgemisch, wurde das Dithiobenzolsäure Ammoniak durch Filtriren und Abpressen geschieden und durch Waschen mit einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt. Es stellt nach dem Trocknen im leeren Raume ein weisses Pulver dar, das in Wasser und wässrigem Weingeist äusserst löslich ist, dagegen von absolutem Alkohol schwer und von Aether kaum gelöst wird. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; sie scheidet aus salpetersaurem Silber nach einiger Zeit metallisches Silber aus. Salzsäure und Schwefelsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen entwickelt die Lösung ein stechendes Gas, das nicht die Reactionen der schwefligen Säure zeigt. Chlor bewirkt die Ausscheidung von Chloranil.

Das Barytsalz der Dithiobenzolsäure wird durch Eintragen des Ammoniaksalzes in kochendes Barytwasser erhalten; man erhält die Flüssigkeit solange im Sieden, als sich noch Ammoniak entwickelt, entfernt den Barytüberschuss durch Kohlensäure, und engt das Filtrat stark ein. Das Salz kann nicht durch Erkaltenlassen, sondern muss durch Eindampfen ausgeschieden werden, da es in heissem und kaltem Wasser ziemlich gleich löslich ist. Man befreit es von der Mutterlauge durch Waschen mit Alkohol. Es stellt krystallinische Krusten dar, die sich sehr leicht in Wasser lösen, während sie in Alkohol und Aether unlöslich sind.

\*) Hilkenkamp, Ann. Chem. Pharm. XCV. 90.

Die Dithiobenzolsäure ist wie schon oben erwähnt, nicht im freien Zustand erhalten worden. Versucht man sie abzuscheiden, so findet Zersetzung statt und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, offenbar neben Paraphenylendiamin.

Homologe der Bithiobenzolsäure sind bis jetzt nicht dargestellt.

### Uebersicht der Sulfoderivate.

Da die schwefelhaltigen Derivate des Benzols bei weitem die am <sup>307</sup> besten untersuchten Körper aus der Gruppe der Sulfoderivate sind, so scheint es geeignet an ihrem Beispiel die allgemeine Theorie aller hierher gehörigen Substanzen zu erörtern. Es muss indessen schon vorher darauf aufmerksam gemacht werden, dass die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe ganz entsprechende Derivate zu erzeugen im Stande sind. Es muss weiter erwähnt werden, dass aus vielen Substitutionsproducten des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe wenigstens einzelne dieser Sulfoderivate erhalten worden sind; und ferner, dass in fertig gebildeten Sulfoderivaten fast stets der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff durch alle die Elemente oder Gruppen ersetzt werden kann, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu vertreten vermögen.

I. Wenn sich Schwefel an den Kohlenstoffkern  $C_6A_6$  anlagert (vgl. §. 7.), so wird das zweiaffine Schwefelatom nur durch eine seiner zwei Verwandtschaftseinheiten gebunden, es führt also nothwendig noch ein Atom eines einatomigen Elementes, z. B. Wasserstoff, in die Verbindung ein. Es entsteht so ein Körper, der als Benzol angesehen werden kann, in welchem ein Atom Wasserstoff durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt ist. Diese schwefelhaltige Verbindung ist, wie man leicht sieht, dem Phenol völlig analog, und wenn man dieses als Oxybenzol bezeichnet, so könnte die entsprechende Schwefelverbindung als Hydrothion-benzol betrachtet und Thiobenzol genannt werden:

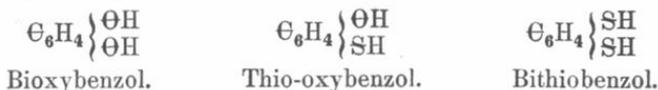


Sie unterscheidet sich von dem Phenol dadurch, dass sie statt des Sauerstoffs Schwefel enthält; sie steht also zum Phenol in derselben Beziehung wie das Mercaptan zum Alkohol, oder wie die Thiocetsäure zur Essigsäure; und sie könnte daher auch mit dem Namen Thiophenol belegt werden.

Wenn man das Phenol, im Sinne der Typentheorie, als die dem Wassertyp zugehörige Verbindung des Radicals Phenyl auffasst (Phenyl oxyhydrat); so leitet sich das Thiobenzol in entsprechender Weise vom Schwefelwasserstoff ab, es ist Phenylsulfhydrat:

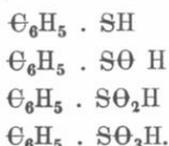


Es ist einleuchtend, dass Benzolderivate denkbar sind, welche zweimal den Schwefelwasserstoffrest: SH enthalten; und ebenso Körper, in welchen gleichzeitig der Wasserstoffrest:  $\Theta H$  und der Schwefelwasserstoffrest: SH vorkommt. Substanzen der Art sind bis jetzt nicht dargestellt, sie wären dem Bioxybenzol, also dem Brenzcatechin und seinen Isomeren, analog:



308. II. Ist der einseitig an den Kohlenstoffkern  $C_6H_6$  gebundene Schwefel andererseits nicht durch Wasserstoff gesättigt, steht er vielmehr mit Sauerstoff (oder einem anderen zweiatomigen Element) in Bindung so bleibt eine Verwandtschaftseinheit dieses Sauerstoffatoms verwendbar. Es muss also ebenfalls Wasserstoff in die Verbindung mit eingeführt werden, oder es kann sich auch an das erste Sauerstoffatom ein zweites und selbst ein drittes anlagern. Dabei bleibt stets eine der zwei Verwandtschaftseinheiten des letzten Sauerstoffatoms ungesättigt und die aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Seitenkette muss sich also stets durch ein Atom eines einatomigen Elementes (oder eines einwerthigen Radicals) z. B. durch Wasserstoff abschliessen.

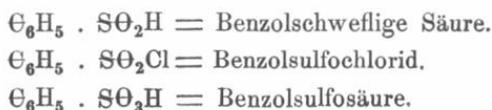
Man versteht so zunächst die Existenz folgender Verbindungen:



Statt des Wasserstoffs kann, der Theorie nach, jedes andere einatomige Element, z. B. Chlor, Brom, oder auch ein Metall, etc. vorhanden sein.

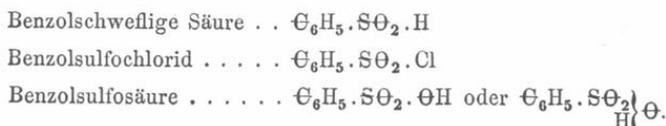
Nun ist die erste der aufgeführten Sauerstoff-haltigen Verbindungen bis jetzt unbekannt. Die beiden andern sind dargestellt. Die Verbindung  $C_6H_5 \cdot S\Theta_2H$  wird gewöhnlich als Benzolschweflige Säure (Benzylschweflige Säure) bezeichnet; die Verbindung  $C_6H_5 \cdot S\Theta_3H$  ist die Benzolsulfosäure (Sulfobenzolsäure, Phenylschweflige Säure).

Man kennt ausserdem eine chlorhaltige Verbindung von der Formel  $C_6H_5 \cdot S\Theta_2Cl$ , das Benzolsulfochlorid.

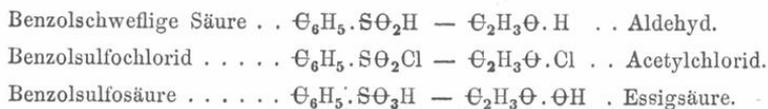


Man sieht leicht, dass das Benzolsulfochlorid zur Benzolsulfosäure in derselben Beziehung steht wie das Acetylchlorid zur Essigsäure. Es kann als Chlorid desselben Radicals betrachtet werden, dessen dem Wassertyp zugehörige Verbindung die Benzolsulfosäure ist. Die Benzolschweflige Säure könnte als Hydrür desselben Radicales angesehen werden, und sie ist in der That bisweilen als Benzolsulfohydrür (Sulfobenzolhydrür) bezeichnet worden.

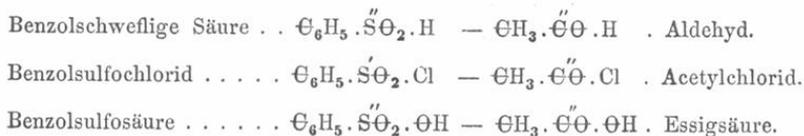
Die Beziehungen dieser drei Substanzen zu einander treten in folgenden Formeln deutlich hervor:



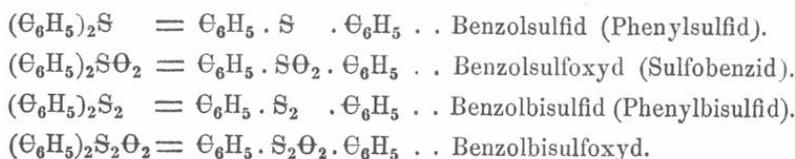
Die Analogie dieser Sulfoderivate des Benzols mit der Essigsäure, dem Acetylchlorid und dem Aldehyd (und folglich mit allen analogen Körpern) ist schon aus folgenden Formeln ersichtlich:



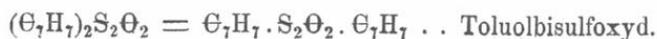
Löst man die Formeln der erwähnten Acetylverbindungen in der Weise auf, dass man das Radical Acetyl als eine Verbindung von Methyl mit dem zweiatomigen Carbonyl darstellt, so wird die Analogie noch auffallender:



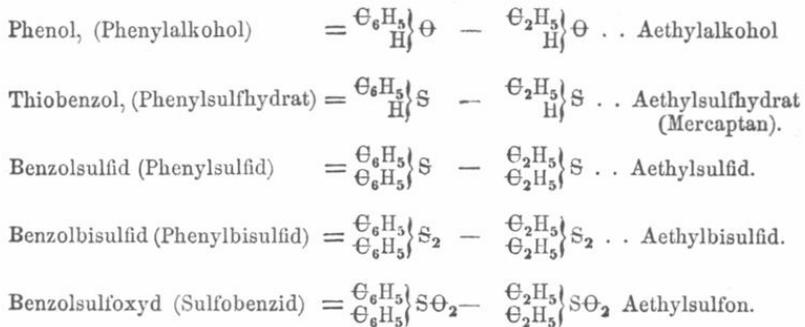
III. Denkt man sich, dass der durch eine seiner Verwandtschafts- 309. einheiten mit dem Benzolrest  $\text{C}_6\text{H}_5$  verbundene Schwefel, oder dass eine ebenso gebundene aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Gruppe, andererseits nochmals mit demselben Benzolrest in Verbindung stehe, so erhält man Verbindungen von folgender Zusammensetzung:



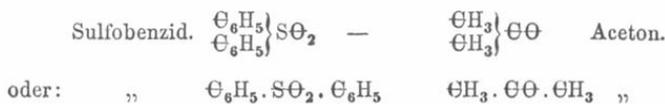
Die zuletzt aufgeführte Verbindung ist zwar bis jetzt nicht dargestellt worden, aber man hat aus dem mit dem Benzol homologen Toluol eine entsprechende Verbindung das Toluolbisulfoxyd erhalten:



Wenn man das Phenol (Phenylalkohol) mit den gewöhnlichen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper vergleicht, so erscheint, wie oben schon erwähnt, das Thiobenzol (Phenylsulfhydrat) als analog mit Mercaptan. Das Benzolsulfid (Phenylsulfid) entspricht dann dem Aethylsulfid; das Benzolbisulfid (Phenylbisulfid) dem Aethylbisulfid; das Sulfobenzid entspricht dem Diaethylsulfon:



Will man die oben mitgetheilte Parallele der Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Benzolderivate mit den Acetylverbindungen weiter durchführen, so erscheint das Sulfobenzid als analog mit Aceton:



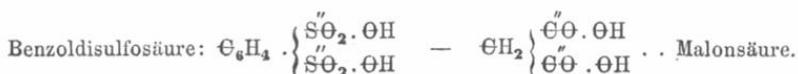
310. IV. Es kann endlich vorkommen, dass eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Seitenkette zweimal, an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff in das Benzol eintritt. So entsteht z. B. die Benzoldisulfosäure (Disulfobenzolsäure):



Ob diese Disulfosäure ein entsprechendes Chlorid zu liefern im Stande ist, durch dessen Reduction vielleicht Substanzen erhalten werden könnten, die den oben erwähnten Körpern: Benzolschweflige Säure und Benzolsulfhydrat analog wären, ist bis jetzt nicht nachgewiesen.

Mehr als zwei Wasserstoffatome des Benzols sind bis jetzt nicht durch den Rest  $S\Theta_3H$  der Schwefelsäure ersetzt worden; man würde so eine Benzoltrisulfosäure:  $C_6H_3 \cdot 3S\Theta_3H$  erhalten, etc.

Bei weiterer Ausdehnung der oben mitgetheilten Parallele zwischen den Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Benzolderivaten und den Acetylverbindungen, oder überhaupt den Verbindungen des zweiatomigen Radicals Carbonyl, erscheint die Benzoldisulfosäure als analog der mit der Bernsteinsäure homologen Malonsäure:



Im Folgenden sind zunächst die eben besprochenen Sulfoderivate 311. des Benzols nochmals zusammengestellt.

- $C_6H_5 \cdot SH$  . . . . . Thiobenzol (Phenylsulhydrat).  
 $C_6H_5 \cdot SOH$  . . . . . (unbekannt).  
 $C_6H_5 \cdot SO_2H$  . . . Benzolschweflige Säure (Sulfobenzolhydrat).  
 $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  . . . Benzolsulfochlorid. (Sulfobenzolchlorid).  
 $C_6H_5 \cdot SO_3H$  . . . Benzolsulfosäure. (Sulfobenzolsäure).  
 $(C_6H_5)_2 \cdot S$  . . . . . Benzol-sulfid. (Phenylsulfid).  
 $(C_6H_5)_2 \cdot SO_2$  . . . . . Benzol-sulfoxyd (Sulfobenzid).  
 $(C_6H_5)_2 \cdot S_2$  . . . . . Benzol-bisulfid. (Phenylbisulfid).  
 $(C_6H_7)_2 \cdot S_2O_2$  . . . Toluol-bisulfoxyd (für Benzol unbekannt).  
 $C_6H_4 \cdot 2SO_3H$  . . Benzol-disulfosäure. (Disulfobenzolsäure).

### Bildung und Charakter der Sulfoderivate.

Die Sulfoderivate des Benzols waren bis vor Kurzem nur aus dem 312. Benzol erhalten worden; in neuester Zeit haben Kekulé und Szuch gezeigt, dass sie auch aus dem Oxybenzol (Phenol) bereitet werden können.

#### I. Bildung aus Benzol.

1) Weder das Benzolsulhydrat noch das Benzolsulfid oder das Benzolbisulfid sind direct aus Benzol darstellbar; ebenso wenig die Benzolschwefligsäure oder das Benzolsulfochlorid.

Die zuerstgenannten Körper könnten etwa bei Einwirkung von Monochlorbenzol (Phenylchlorid), oder von den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen auf Schwefelwasserstoffkalium, Schwefelkalium und Kaliumbisulfid gebildet werden. Es wurde schon mehrfach erwähnt, dass diese Chlor-, Brom- und Jod-derivate des Benzols der doppelten Zersetzung unfähig sind, oder dass man wenigstens derartige doppelte Zersetzungen bis jetzt nicht hat hervorbringen können.

Was das Benzolsulfochlorid angeht, so hätte vielleicht erwartet werden dürfen, dass es bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzol entstehen werde:

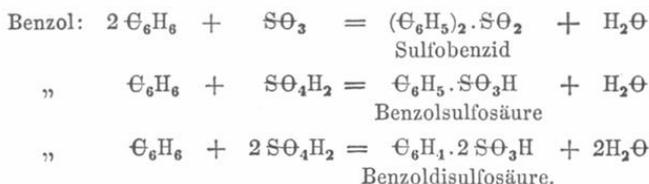


Die Versuche von Dubois haben gezeigt, dass die Reaction ganz anders verläuft, und dass unter Entwicklung von schwefliger Säure Monochlorbenzol erzeugt wird:

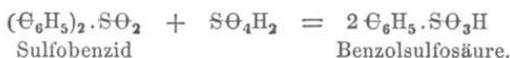


2) Der einzige Weg Schwefel oder schwefelhaltige Gruppen direct in das Benzol einzuführen beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol. Dabei werden natürlich stets Körper erzeugt, welche einen Rest der Schwefelsäure enthalten, also entweder  $SO_3H$  oder  $SO_2$ . Lässt

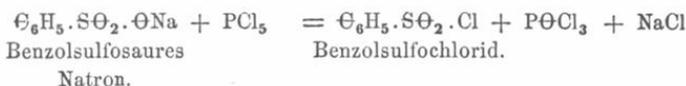
man Schwefelsäureanhydrid (oder auch rauchende Schwefelsäure) auf Benzol einwirken, so wird Sulfobenzid gebildet (Mitscherlich). Schwefelsäurehydrat erzeugt Benzolsulfosäure (Mitscherlich). Behandelt man Benzol in der Wärme mit überschüssiger Schwefelsäure, oder besser mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht Benzoldisulfosäure (Hofmann und Buckton). Die Bildung dieser verschiedenen Producte ist leicht verständlich:



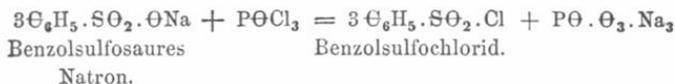
Die Benzolsulfosäure ist eine einbasische Säure, die Benzoldisulfosäure ist zweibasisch. Das Sulfobenzid ist ein indifferenten Körper; es zerfällt beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Benzolsulfosäure.



3) Lässt man auf Benzolsulfosäure oder ein benzolsulfosaures Salz Phosphorsuperchlorid oder Phosphoroxychlorid einwirken, so entsteht Benzolsulfochlorid (Gerhardt und Chancel); nach folgender Gleichung, die keiner weiteren Erklärung bedarf:

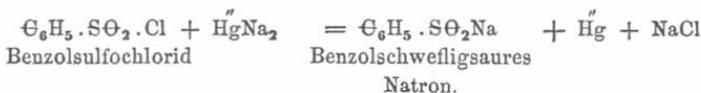


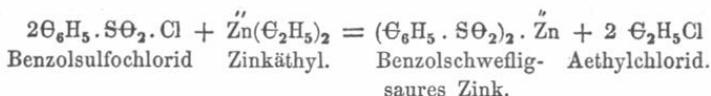
und:



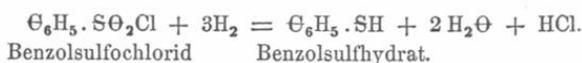
Das Benzolsulfochlorid zeigt das Verhalten eines Säurechlorids; es ist also der doppelten Zersetzung fähig.

4) Aus Benzolsulfochlorid kann leicht Benzolsulfohydrür, d. h. Benzolschwefligsäure erhalten werden. Diese Umwandlung erfolgt bei Einwirkung einiger Metallverbindungen und durch directen Austausch des Chlors durch Metall. Kalle erhielt die Benzolschwefligsäure zuerst durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzolsulfochlorid. Otto und Ostrop fanden später, dass dieselbe Umwandlung leichter hervorgebracht werden kann, wenn man Benzolsulfochlorid in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Man hat:

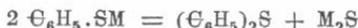




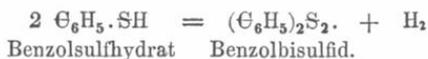
5) Wird Benzolsulfochlorid der Einwirkung des s. g. nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt, d. h. wird es mit einer Wasserstoffquelle zusammengebracht (z. B. mit Zink und verdünnter Säure) so wird nicht nur das Chlor entzogen, es findet vielmehr gleichzeitig Reduction, also Entziehung von Sauerstoff statt; man erhält Benzolsulphydrat (Thiobenzol) (Vogt).



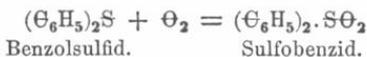
6) Aus dem Benzolsulphydrat lässt sich Benzolsulfid darstellen, indem man eine Metallverbindung des ersteren durch Hitze zersetzt (Kekulé und Szuch). Z. B.:



7) Das Benzolsulphydrat liefert leicht Benzobisulfid. Die Umwandlung beruht auf Entziehung von Wasserstoff; sie erfolgt leicht, schon bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, bei Behandeln mit Chlor, Brom, Salpetersäure, etc. (Vogt).

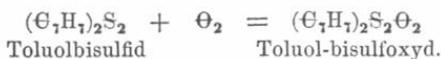


8) Wird Benzolsulfid mit oxydirenden Substanzen oder Gemischen behandelt, so entsteht Benzolsulfoxyd (Sulfobenzid).



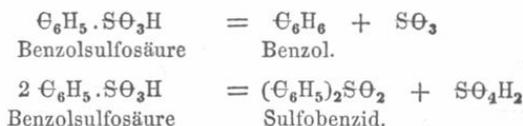
Stenhouse hielt das so entstehende Product für verschieden von Sulfobenzid und bezeichnete es als Sulfobenzolen; Kekulé und Szuch zeigten vor Kurzem, dass es nichts anderes ist als Sulfobenzid.

9) Aus Benzobisulfid ist durch Oxydation bis jetzt nur Benzolsulfosäure erhalten worden (Vogt). Vielleicht gelingt es bei gemässiger Oxydation ein Benzobisulfoxyd darzustellen, wenigstens erhielt Märcker bei Behandlung von Toluolsulphydrat mit Salpetersäure, offenbar durch weitere Oxydation des anfangs gebildeten Toluolbisulfids, das Toluolbisulfoxyd (Oxybenzylbisulfür).



10) Einzelne der im Vorhergehenden erwähnten Körper können aus der Benzolsulfosäure, die stets als Ausgangspunkt dient, noch in

anderer Weise erhalten werden. Wird nämlich Benzolsulfosäure durch Hitze zersetzt, so entsteht Benzol und gleichzeitig Sulfobenzid (Freund). Man hat:



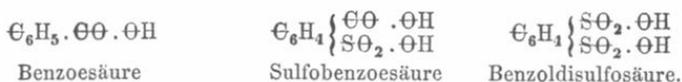
Man kann annehmen, die bei Spaltung der Benzolsulfosäure nach der ersten Gleichung entstehenden Producte gäben zur Bildung des Sulfobenzids Veranlassung.

Unterwirft man ein Salz der Benzolsulfosäure der trocknen Destillation, so wird, neben Producten tiefergehender Zersetzungen, Benzolsulfid erzeugt (Stenhouse), gleichzeitig entsteht Benzol und Benzolsulhydrat (Kekulé und Szuch).

11) Die Benzoldisulfosäure entsteht, wie oben schon erwähnt, bei längerem Erwärmen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure; dabei wird zunächst Benzolmonosulfosäure gebildet, die dann durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure in Benzoldisulfosäure übergeht.

Dieselbe Benzoldisulfosäure kann auch aus Benzoesäure, oder aus Benzonitril erhalten werden. Aus Benzoesäure entsteht zuerst Sulfobenzoesäure, die dann, unter Entwicklung von Kohlensäure in Benzoldisulfosäure übergeht. (Hofmann und Buckton).

Die Reaction ist leicht verständlich, wenn man die Benzoesäure als ein den Kohlensäurerest  $\Theta\Theta$  enthaltendes Derivat des Benzols ansieht (vgl. §. 11.). Man hat:



## II. Bildung aus Phenol (Hydroxylbenzol).

313. Alle bisher besprochenen Bildungsweisen der Sulfoderivate des Benzols benutzen das Benzol selbst als Ausgangspunkt; man führt zunächst einen Schwefelsäurerest in das Benzol ein und entzieht dann, durch Reduction, Sauerstoff.

Dieselben Sulfoderivate können nun, wie früher schon erwähnt, auch aus Phenol erhalten werden. Wird nämlich der Sauerstoff des Phenols direct durch Schwefel ersetzt, so entsteht Thiobenzol (Phenylsulfhydrat). Diese Umwandlung erfolgt leicht bei Einwirkung von Phosphorsulfid. (Kekulé und Szuch).



Bei dieser Reaction wird neben dem Benzolsulhydrat gleichzeitig Benzol, Benzolsulfid und Benzolbisulfid erzeugt.

Diese Bildung des Benzolsulphydrats ist von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass dieser Körper wirklich die dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung ist.

### III. Wiedererzeugung von Benzol und Phenol aus Sulfoderivaten.

Dass die schwefelhaltigen Abkömmlinge des Benzols durch zahl- 314.  
reiche Reactionen in einander übergeführt werden können, wurde eben, gelegentlich der Bildungsweise dieser Körper erörtert. Aus Benzolsulphydrat entsteht bei Oxydation zunächst Bisulfid und schliesslich Benzolsulfosäure; aus Benzolsulfid wird durch Oxydation Sulfobenzid gebildet. Die Benzolsulfosäure, und resp. das aus ihr entstehende Chlorid, liefert bei Reduction Benzolschwefligsäure und Benzolsulphydrat; die erstere geht durch Oxydation leicht wieder in Sulfosäure über. Durch trockne Destillation der Benzolsulfosäure wird etwas Sulfobenzid, durch trockne Destillation der benzolsulfosauren Salze werden Sulphydrat und Sulfid erzeugt. Das Sulfobenzid seinerseits wird von rauchender Schwefelsäure in Benzolsulfosäure umgewandelt.

Von besonderem Interesse sind noch diejenigen Reactionen, durch welche aus Sulfoderivaten Benzol oder Phenol regenerirt werden.

Die Bildung von Benzol bei trockner Destillation von Benzolsulfosäure ist von Freund beobachtet worden; Kekulé und Szuch zeigten dann, dass auch bei trockner Destillation von benzolsulfosauren Salzen Benzol regenerirt wird.

Dass aus Benzolsulfosäure mit Leichtigkeit Phenol erzeugt werden kann, ist von Kekulé vor Kurzem nachgewiesen worden (vgl. §. 186, 2). Erhitzt man nämlich ein benzolsulfosaures Salz mit überschüssigem Kalihydrat zum Schmelzen, so entsteht schwefligsaures Kali und Phenol:



Es bleibt nun noch übrig die Frage zu erörtern, ob in allen im 315.  
Vorhergehenden besprochenen Sulfoderivaten die schwefelhaltigen Seitenketten durch eine dem Schwefelatom zugehörige Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoff des Benzolrestes in Verbindung stehen; oder ob vielleicht, bei einzelnen dieser Substanzen wenigstens, der Zusammenhang durch Sauerstoff vermittelt wird.

Man sieht zunächst, dass in denjenigen Benzolderivaten, welche nur Schwefel, aber keinen Sauerstoff enthalten, nothwendig eine directe Bindung von Schwefel und Kohlenstoff angenommen werden muss. Man sieht dann, dass für alle Sulfoderivate, welche nur einen Benzolrest enthalten, eine solche directe Bindung des Schwefels wenigstens angenommen werden kann. Man sieht endlich, dass im Sulfobenzid wenigstens ein Benzolrest nothwendig an Sauerstoff gebunden sein muss.

Wenn man nun bedenkt, dass aus Benzolsulfosäure und dem aus

ihr entstehenden Benzolsulfochlorid leicht Benzolschweflige Säure und Benzolsulphydrat erhalten werden können; und zwar durch verhältnissmässig schwach wirkende Reagentien und bei glatt verlaufender Reaction, so wird man nothwendig zu der Annahme geführt, dass bei diesen Umwandlungen der Schwefel an seinem ursprünglichen Ort verharret. Man wird also annehmen müssen, der einwirkende Wasserstoff entziehe der aus Schwefel und Sauerstoff bestehenden Seitenkette nach und nach, und zwar von aussen her Sauerstoff, bis zuletzt nur der direct an Kohlenstoff gebundene Schwefel übrig bleibt. Nach diesen Betrachtungen erscheint es gewiss am wahrscheinlichsten auch in der Benzolsulfosäure, und folglich auch im Sulfobenzid und der Benzoldisulfosäure eine directe Bindung des Schwefels anzunehmen.

Auch der Umstand, dass aus Benzolsulphydrat und Benzolbisulfid durch Oxydation leicht Benzolsulfosäure erzeugt wird, spricht zu Gunsten dieser Auffassung. Man versteht leichter, dass sich bei diesen Oxydationen Sauerstoff an den mit dem Kohlenstoff verbunden bleibenden Schwefel anlagert, als dass sich der Sauerstoff zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff einschieben sollte.

Das Sulfobenzid hätte dieser Auffassung nach eine unsymmetrische Constitution. Der Schwefelsäurerest  $S\Theta_2$  stünde mit dem einen Benzolrest durch eine einem Schwefelatome zugehörige Verwandtschaftseinheit in Bindung.

Das Sulfobenzid wäre also



Das Verhalten des Sulfobenzids gegen Chlor und gegen Phosphorsuperchlorid scheint in der That zu Gunsten der ersteren dieser beiden Formeln zu sprechen. Man erhält: Benzolsulfochlorid und Monochlorbenzol; der eine Benzolrest wird also von Chlor entzogen und durch Chlor ersetzt, während die schwefelhaltige Gruppe mit dem andern Benzolrest in Verbindung bleibt. Stünde der Rest  $S\Theta_2$  mit beiden Benzolresten in symmetrischer Weise, also durch Sauerstoff in Bindung, so wie es die zweite Formel annimmt, so hätte eine symmetrische Zersetzung, also das Auftreten zweier gleichartiger Producte erwartet werden dürfen.

316. Sulfoderivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe. Was im Vorhergehenden über die Sulfoderivate des Benzols angegeben wurde, ist der Natur der Sache nach, auch auf die zahlreichen mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe anwendbar. Man hat zwar diese Körper bis jetzt weit weniger in dieser Richtung untersucht, aber man kennt doch für das Toluol (Methylbenzol), das Xylol (Dimethylbenzol) und selbst für das Pseudocumol des Steinkohlentheers (Trimethylbenzol) die Sulfosäuren, die Sulfochloride und die Sulfohydrate. Für das Toluol und Xylol kennt man ausserdem die der Benzolschwefligsäure entsprechenden Verbindungen; für das Toluol das

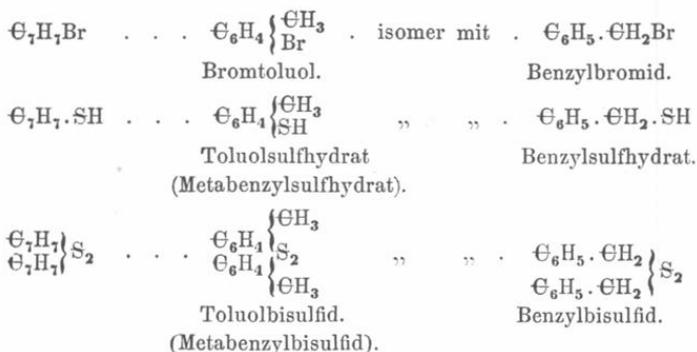
Bisulfid und das durch dessen Oxydation entstehende Bisulfoxyd (§. 341.), dessen analoges Benzolderivat dermalen noch unbekannt ist; für das Pseudocumol kennt man ausserdem die dem Sulfobenzid correspondirende Verbindung, das Sulfoamid.

Aus dem Mesitylen, dem Cumol (Propylbenzol) und dem Cymol sind bis jetzt nur die Sulfosäuren dargestellt; ebenso sind aus einzelnen synthetisch bereiteten Kohlenwasserstoffen, z. B. aus Methylbenzol, aus Dimethylbenzol und dem isomeren Aethylbenzol, aus synthetischem Trimethylbenzol (Pseudocumol), aus Aethyl-dimethylbenzol (Aethylxylo) und selbst aus Amylbenzol, die entsprechenden Sulfosäuren, aber bis jetzt auch nur diese, dargestellt worden.

Isomerieen. Für die Sulfoderivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe sind, der Theorie nach, Isomerieen denkbar, die bei dem Benzol nicht möglich sind. Es könnte nämlich vorkommen, dass die schwefelhaltigen Gruppen, in Bezug auf die schon vorhandenen Alkoholradicale verschiedene Orte einnehmen. Schon für das Methylbenzol (Toluol) wären z. B. drei Modificationen der Sulfosäure, etc. denkbar (vgl. §. 17.). Isomerieen der Art sind bis jetzt nicht beobachtet worden.

Mit den wahren Sulfoderivaten der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, sind ausserdem Körper isomer, bei welchen der Schwefel oder die schwefelhaltigen Gruppen nicht direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns, sondern vielmehr an den Kohlenstoff der als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale gebunden sind. Alle derartigen Substanzen sind als Benzolderivate anzusehen, die durch Veränderung kohlenstoffhaltiger Seitenketten entstanden sind; ihre Beschreibung bleibt einem späteren Kapitel vorbehalten.

Für die vom Toluol sich herleitenden schwefelhaltigen Abkömmlinge namentlich sind zahlreiche Isomerieen der Art bekannt. Die Ursache der Isomerie aller dieser Körper ist leicht verständlich; sie ergiebt sich beispielsweise aus folgenden Formeln\*).



\*) Vgl. Märcker, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 75. CXL. 87,

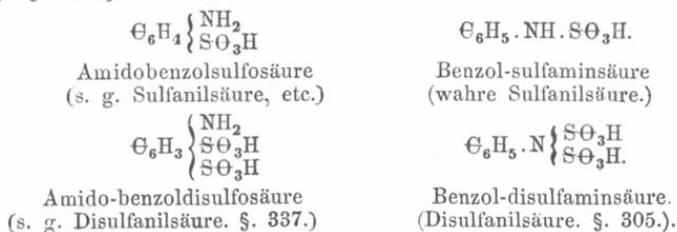
## Substitutionsproducte der Sulfoderivate.

317. Es wurde früher schon erwähnt, dass in den Sulfoderivaten des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe der vom Benzol noch vorhandene Wasserstoff durch alle diejenigen Elemente oder Gruppen ersetzt werden kann, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu vertreten im Stande sind. Substitutionsderivate der Art können im Allgemeinen auf zwei Wegen erhalten werden. Entweder dadurch, dass man in fertig gebildete Sulfoderivate, durch Substitution, Chlor, Brom, oder die Nitrogruppe einführt; oder dadurch, dass man Substitutionsderivate des Benzols in Sulfoderivate umwandelt.

Der erstere Weg ist bis jetzt nur selten in Anwendung gekommen; nach der zweiten Methode ist eine grössere Anzahl substituierter Sulfoderivate erhalten worden, und man kann annehmen, dass nahezu Alles, was oben über die Bildung der Sulfoderivate des Benzols angegeben wurde, auch auf die Körper anwendbar ist, die sich aus dem Benzol durch Vertretung von Wasserstoff durch Elemente oder Gruppen herleiten. Da die substituirten Sulfoderivate später ausführlicher besprochen werden, so genügen hier wenige Angaben.

Aus den Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducten des Benzols (und seiner Homologen) und ebenso aus den Nitroderivaten können zunächst durch Einwirkung von Schwefelsäure Sulfosäuren erhalten werden, die dann weiterer Umwandlung fähig sind. Für alle Körper der Art, die indessen bis jetzt nur wenig untersucht wurden, sind der Theorie nach verschiedene isomere Modificationen möglich, deren Isomerie durch die relativ verschiedene Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Gruppen bedingt ist.

Auch aus den Amidoderivaten des Benzols, etc., also aus dem Anilin und seinen Homologen können durch Behandlung mit Schwefelsäure zunächst Sulfosäuren erhalten werden. Auch hier sind zunächst durch Verschiedenheit der relativen Stellung veranlasste Isomerieen möglich. Es sind aber ausserdem noch weitere Isomerieen zu berücksichtigen, die nur für Substanzen, welche Wasserstoffhaltige Seitenketten enthalten, vorkommen können. Der Schwefelsäurerest  $SO_3H$  kann nämlich entweder Wasserstoff des Benzolkerns vertreten und so wahre Sulfoderivate erzeugen; er könnte andererseits Wasserstoff der Amidogruppe ersetzen und zur Bildung amidartiger Verbindungen Veranlassung geben. (vgl. §. 304.). Z. B.:



Aus den amidirten Sulfosäuren, von welchen gewisse Modificationen aus nitrirten Sulfosäuren darstellbar sind, können dann weitere Umwandlungsproducte erhalten werden, z. B. Diazoderivate, etc.

Auch die Phenole, die sich vom Benzol (und seinen Homologen) durch Eintritt des Wasserrestes OH herleiten, erzeugen bei Einwirkung von Schwefelsäure wahre Sulfoderivate. Schon für den einfachsten Körper dieser Gruppe, für das Phenol:  $C_6H_6O$ , sind der Theorie nach drei Modificationen der Monosulfosäure möglich, deren Verschiedenheit wiederum durch die relativ verschiedene Stellung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen veranlasst wird. Auch hier ist ausserdem eine andre Kategorie isomerer Substanzen denkbar, bei welchen der Schwefelsäurerest den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt, also mit dem Kohlenstoff nur indirect in Bindung steht. (vgl. §. 300.). Z. B.:



Dass auch die Bihydroxylderivate, etc. des Benzols, dass die Substitutionsproducte des Phenols u. s. f. Sulfoderivate zu erzeugen im Stande sind, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Die Bildung der Sulfoderivate und namentlich der Sulfosäuren ist eine den Benzolderivaten so allgemeine Reaction, dass selbst aus Azobenzol (§. 336.) und verwandten Körpern Sulfosäuren erhalten werden können.

#### Sulfoderivate des Benzols.

Da die Sulfoderivate des Benzols oben (§§. 307 ff.), gelegentlich 318. der allgemeinen Betrachtungen über die Sulfoderivate, als Beispiel benutzt worden sind, so ist dort bereits das Wichtigste über die Zusammensetzung, die Bildungsweisen und den chemischen Charakter dieser Verbindungen zusammengestellt, und es bleibt also nur noch übrig die hierher gehörigen Substanzen einzeln zu beschreiben.

Thiobenzol, Benzolsulphydrat\*):  $C_6H_5 \cdot SH$  (Phenylsulphydrat, Benzylsulphydrat, Benzylmercaptan). Das Benzolsulphydrat wurde von Vogt 1861 entdeckt; er erhielt es indem er Benzolsulfochlorid (§. 324.) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelte. Kekulé und Szuch fanden vor Kurzem, dass es auch bei Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol (§. 313.) gebildet wird.

Darstellung. 1) Man übergiesst in einem geräumigen Kolben Zink mit verdünnter Schwefelsäure und setzt, sobald die Wasserstoffentwicklung lebhaft im Gange ist, Benzolsulfochlorid zu. Nach etwa 24 Stunden unterwirft man das Ganze der Destillation; der Rückstand enthält, neben den unorganischen Substanzen, Benzolbisulfid (§. 320.).

\*) Vogt, Ann. Chem. Pharm. CXIX. 142; Kekulé u. Szuch. Unveröff. Unters.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen wird zweckmässig das bei der ersten Destillation erhaltene Oel nochmals mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Dann wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. (Vogt). 2) Man destillirt reines Phenol (1 Th.) mit fünffach Schwefelphosphor (2 Th.) und scheidet aus dem Destillat, welches neben Benzolsulphydrat noch wesentlich Benzol, Benzolsulfid (§. 319.) und etwas Benzobisulfid enthält, das Benzolsulphydrat durch wiederholte Rectification (Kekulé und Szuch).

Das Benzolsulphydrat ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es siedet bei etwa  $165^\circ$ ; sp. Gew. 1,08. Es besitzt einen intensiv widerlichen Geruch und verursacht auf der Haut einen brennenden Schmerz; sein Dampf reizt die Augen und verursacht vorübergehenden Schwindel, etc. Es ist unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es löst Schwefel und Jod.

Von oxydirenden Substanzen wird das Benzolsulphydrat leicht in Benzobisulfid übergeführt, durch dessen weitere Oxydation dann Benzosulfosäure gebildet werden kann. Diese Umwandlung in Benzobisulfid erfolgt, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, schon durch den Sauerstoff der Luft. Auch bei Einwirkung von Phosphorsuperehlorid erzeugt das Benzolsulphydrat, neben andern Producten, Benzobisulfid.

Das Benzolsulphydrat besitzt, wie das Mercaptan, die Eigenschaft den an Schwefel gebundenen Wasserstoff leicht gegen Metalle auszutauschen und so salzartige Verbindungen zu erzeugen. Durch trockne Destillation dieser Verbindungen, namentlich des Bleisalzes, entsteht, neben Schwefelmetall, Benzolsulfid (Kekulé und Szuch).

Benzol-natriumsulfid:  $C_6H_5 \cdot SNa$ . Das Benzolsulphydrat löst Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf; verjagt man das überschüssige Sulphydrat durch Hitze, so bleibt eine weisse Salzmasse, die in Alkohol löslich ist.

Benzolquecksilbersulfid:  $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \cdot S \\ C_6H_5 \cdot S \end{matrix} \right\} Hg$ . Trocknes Benzolsulphydrat wirkt auf Quecksilberoxyd unter starker Erhitzung lebhaft ein; auch die alkoholische Lösung des Benzolsulphydrats nimmt leicht Quecksilberoxyd auf. Zieht man die entstandene weisse Salzmasse mit siedendem Alkohol aus, so scheidet die Lösung beim Erkalten weisse, seidenglänzende Nadeln von Benzolquecksilbersulfid aus. — Wird eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Benzolsulphydrat vermischt, so entsteht eine chlorhaltige Doppelverbindung, die aus siedendem Alkohol in seidenglänzenden Blättchen krystallisirt:  $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \cdot S \\ Cl \end{matrix} \right\} Hg$ .

Das Benzol-silbersulfid scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzolsulphydrat und salpetersaurem Silber als blassgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das Benzol-kupfersulfid, in entsprechender Weise mit essigsauerm Kupferoxyd dargestellt, ist ein blassgelber Niederschlag.

Benzol-bleisulfid:  $(C_6H_5 \cdot S)_2Pb$ , durch doppelte Zersetzung von Benzolsulphydrat mit essigsauerm Bleioxyd in alkoholischer Lösung erhalten, ist ein schön gelber, krystallinischer Körper, der nach dem Trocknen Seidenglanz zeigt.

Bei etwa 120° wird die Substanz zinnberroth, bei etwa 200° wieder gelb; über 230° schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer gelben Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein, und es destillirt Benzolsulfid.

Benzolsulfid (Phenylsulfid):  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Das 319.  
Benzolsulfid kann, wie das Benzolsulphydrat, sowohl aus Benzol als aus Phenol erhalten werden. Stenhouse\*) stellte es 1865 zuerst dar indem er benzolsulfosaure Salze (§. 323.) der trocknen Destillation unterwarf. Kekulé und Szuch erhielten es, neben Benzolsulphydrat, bei Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Phenol; sie zeigten ferner, dass einzelne Salze des Benzolsulphydrats beim Erhitzen, neben Schwefelmetall, Benzolsulfid erzeugen.

Darstellung. 1) Man unterwirft trocknes und gepulvertes benzolsulfosaures Natron in nicht allzugrossen Mengen (25–30 Gramm), und zweckmässig in einem metallenen Destillirapparat, der trocknen Destillation und reinigt das Product durch wiederholte Rectification. Man erhält etwa 15 pC.; der benzolsulfosaure Kalk liefert schlechtere Ausbeute. (Stenhouse). 2) Aus dem bei Destillation von Phenol mit Schwefelphosphor entstehenden Product kann das Benzolsulfid durch wiederholte Rectification abgeschieden werden (Kekulé und Szuch).

Das Benzolsulfid ist eine farblose Flüssigkeit, von unangenehm, lauchartigem Geruch. Es siedet bei 292°,5; spec. Gew. 1,12. Von Wasser wird es nicht, von Alkohol namentlich in der Hitze leicht gelöst; mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag.

Das Benzolsulfid wird von Salpetersäure und überhaupt von oxydirenden Substanzen und oxydirenden Gemischen leicht angegriffen; es entsteht Sulfbenzid. (§. 322.).

Benzolbisulfid (Phenylbisulfid, Benzylbisulfid);  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Vogt\*\*) erhielt diese Verbindung durch Oxydation von Benzolsulphydrat (§. 318.); er beobachtete weiter, dass sie in geringer Menge schon bei der Darstellung des Benzolsulphydrats aus Benzolsulfchlorid (mit Zink und Schwefelsäure) gebildet wird; er fand endlich, dass sie auch entsteht, wenn man Benzolsulphydrat mit Phosphorchlorid behandelt.

Zur Darstellung des Benzolbisulfids erwärmt man, in einer mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Retorte, Benzolsulphydrat mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 sp. Gew., bis zur beginnenden Reaction. Die Einwirkung setzt sich von selbst fort, und zwar stossweise und bisweilen mit schwachen Detonationen. Das Product sinkt als schweres Oel zu Boden und erstarrt beim

\*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 284.

\*\*) ibid. CXIX. 148.

Erkalten krystallinisch. Man wäscht mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. (Vogt). Oxydation mit Chromsäure führt zu demselben Resultat (Kekulé u. Szuch).

Wird eine Lösung von Benzolsulphydrat in alkoholischem Ammoniak einer möglichst langsamen Verdunstung überlassen, so bilden sich grosse, wohlausgebildete Krystalle von Benzobisulfid. (Vogt).

Das Benzobisulfid krystallisirt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in weissen, glänzenden Nadeln; es schmilzt bei  $60^{\circ}$  zu einem schwach gelblich gefärbten Oel, welches bei ruhigem Erkalten erst weit unter dem Schmelzpunkt wieder erstarrt; es ist bei hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Das Benzobisulfid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Von nascirendem Wasserstoff, also durch ein Gemisch von Zink und Säure, wird das Benzobisulfid wieder rückwärts in Benzolsulphydrat umgewandelt. Oxydirende Substanzen erzeugen als Endproduct Benzolsulfosäure, wenigstens erhielt Vogt diese Säure (wie es scheint neben Nitrobenzol) als er Benzobisulfid anhaltend mit Salpetersäure kochte. Vielleicht gelingt es bei gemässiger Oxydation Benzolschwefligsäure zu erhalten, oder auch das dem Toluolbisulfoxyd (§. 341.) entsprechende, bis jetzt unbekannt Benzolderivat.

321. Benzolschwefligsäure (Benzylschweflige Säure, Sulfobenzohydrür):  $C_6H_5 \cdot SO_2H$ . Die Benzolschwefligsäure, oder vielmehr Salze dieser Säure, bilden sich, wie oben schon erörtert (§. 312. 4.), bei Einwirkung gewisser Metallverbindungen auf Benzolsulfochlorid (§. 324.). Kalle \*) erhielt sie 1860, indem er Benzolsulfochlorid in ätherischer Lösung mit Zinkäthyl behandelte; Otto und Ostrop\*\*) zeigten später, dass Natriumamalgam dieselbe Umwandlung weit leichter hervorbringt.

Zur Darstellung der Benzolschwefligsäure lässt man auf eine Lösung von Benzolsulfochlorid in wasser- und alkohol-freiem Aether Natriumamalgam einwirken, und zersetzt das, neben Chlornatrium entstehende benzolschwefligsaure Natrium, nach Verdunsten des Aethers, mit Salzsäure. Wenn die angewandten Materialien möglichst trocken sind, wenn der Sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen und die Reaction durch Abkühlen gemässigt wird, so erhält man etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretisch möglichen Ausbeute. (Otto und Ostrop).

Kalle fügte, in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, zu einer Lösung von Benzolsulfochlorid in reinem Aether allmählig Zinkäthyl. Die Einwirkung erfolgt nicht direct, aber nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Pulver aus. Wenn genügend Zinkäthyl eingetragen und der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden ist, besteht das Product aus einer weissen, breiigen Masse, die neben dem Zinksalz der Benzolschwefligsäure noch überschüssiges Zinkäthyl enthält. Man verjagt den Aether durch Destillation und zersetzt das Zinkäthyl durch

\*) Ann. Chem. Pharm. CXV. 354. u. bes. CXIX. 153.

\*\*) Zeitschr. f. Chemie. 1866, 372. u. bes. 599.

Wasser. Man erhält so ein basisches Zinksalz der Benzolschwefligsäure, welches selbst in siedendem Wasser nicht löslich ist; durch Einleiten von Kohlensäure wird das neutrale, in Wasser lösliche Zinksalz erzeugt. Man zersetzt zweckmässig das basische Zinksalz direct durch heisse Salzsäure; die filtrirte Lösung giebt dann beim Erkalten weisse Krystalle von Benzolschwefligsäure.

Sowohl Kalle als Otto und Ostrop beobachteten bei der Darstellung der Benzolschwefligsäure das Auftreten einer in Wasser unlöslichen, flüssigen Verbindung, von süsslich unangenehmem Geruch, die bis jetzt nicht näher untersucht ist.

Die Benzolschwefligsäure krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit. Sie bildet, selbst beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung, grosse, oft zolllange, völlig farblose und starkglänzende Prismen oder Skalenoeeder, die meist federfahnenähnliche Streifung zeigen. Sie schmilzt bei 68°—69° und wird bei etwas über 100° zersetzt. Sie ist in kaltem Wasser nur schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt anfangs sauer und wirkt dann, wie schweflige Säure bleichend.

Die Benzolschwefligsäure oxydirt sich ausnehmend leicht; sie wird schon durch den Sauerstoff der Luft, selbst bei Abschluss von Feuchtigkeit, in Benzolsulfosäure (§. 323.) übergeführt. Mässig concentrirte Salpetersäure wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein; man erhält Benzolsulfosäure und Nitobenzolsulfosäure (§. 330.). Rothe rauchende Salpetersäure erzeugt ebenfalls Nitrobenzolsulfosäure; gleichzeitig entsteht, neben freier Schwefelsäure, Nitrobenzol und eine krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung, die bei 98°,5 schmilzt und der die Formel  $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$  zuzukommen scheint.

Chlor und Brom wirken auf die Benzolschwefligsäure leicht ein, und erzeugen, selbst bei Gegenwart von Wasser Benzolsulfochlorid und Benzolsulfochlorid (§. 324). Z. B.:



Phosphorsuperchlorid wirkt, theilweise wenigstens, wie freies Chlor; es entsteht Phosphorchlorür, Salzsäure und Benzolsulfochlorid:



Die Reaction verläuft indessen nicht einzig nach dieser Gleichung. Es wird gleichzeitig Phosphoroxychlorid gebildet und ein nicht näher untersuchtes ölförmiges Product, welchem Otto und Ostrop die Formel  $C_{12}H_{10}S_2O_4$  beilegen, während die mitgetheilte Zersetzungsgleichung zu der Formel:  $C_{12}H_{10}S_2O_3$  führt:



Salze der Benzolschwefligsäure. Sie sind alle in Wasser, viele auch in Alkohol löslich.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, es krystallisirt in seideglänzenden Blättchen. Das Barytsalz bleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in Krystallwarzen, die sich in Wasser ziemlich,

in Alkohol wenig lösen. Das Kupfersalz bildet gelblich grüne, atlasglänzende Blättchen. Das neutrale Zinksalz ist in siedendem Wasser kaum löslicher als in kaltem, es scheidet sich beim Verdampfen in Form schief-rhombischer Blättchen aus. Die Existenz eines basischen, in Wasser unlöslichen Zinksalzes wurde oben erwähnt. Das Silbersalz:  $C_6H_5 \cdot SO_2Ag$  ist in kaltem Wasser schwer löslich, es wird deshalb als käsiger Niederschlag erhalten, wenn die wässrige Lösung der Benzolschwefligsäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Aus heisser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in atlasglänzenden Blättchen (Kalle).

322.

Benzolsulfoxyd, Sulfobenzid\*):  $C_{12}H_{10}SO_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Das Sulfobenzid wurde von Mitscherlich 1834 entdeckt. Es entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und auch von rauchender Schwefelsäure auf Benzol. Freund erhielt es in geringer Menge bei trockner Destillation von Benzolsulfosäure; Stenhouse durch Oxydation des bei trockner Destillation von benzolsulfosauren Salzen entstehenden Benzolsulfids (§. 319).

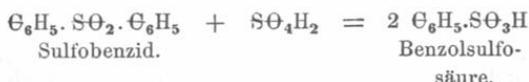
Darstellung: 1) Man mischt Benzol langsam mit Schwefelsäureanhydrid; zweckmässig indem man das Schwefelsäureanhydrid direct in das das Benzol enthaltende Gefäss überdestillirt. Giesst man das Product in viel Wasser, so scheidet sich krystallinisches Sulfobenzid aus, dem das überschüssig angewandte Benzol anhaftet; die Lösung enthält Benzolsulfosäure (§. 323.). Man filtrirt, wäscht mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. — Wird Benzol mit rauchender Schwefelsäure gemischt, wie man es früher zur Darstellung der Benzolsulfosäure that, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser etwas Sulfobenzid aus. — 2) Stenhouse bringt Benzolsulfid (2 Th.), Wasser (10 Th.) und Schwefelsäure (5 Th.) in einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben und setzt dem siedenden Gemisch allmählig chromsaures Kali (3 Th.) zu. Man erhitzt noch 20 bis 30 Minuten, filtrirt und reinigt die auf dem Filter bleibenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol. Stenhouse nannte die so dargestellte Substanz Sulfobenzolen und hielt sie für verschieden von Sulfobenzid. Sie ist nach Versuchen von Kekulé und Szuch identisch mit Sulfobenzid.

Das Sulfobenzid ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; es löst sich reichlich in heissem, weniger in kaltem Alkohol; auch von Aether und von Benzol wird es gelöst. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln; aus siedendem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln; aus Benzol in grossen, wohl ausgebildeten Prismen. Es schmilzt bei  $128^{\circ}$ — $129^{\circ}$  (Freund, Otto); es destillirt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung und sublimirt schon unter dem Siedepunkt.

Das Sulfobenzid ist sehr beständig. Es wird von wässrigen oder alkoholischen Alkalien selbst in der Hitze nicht verändert. Es löst sich

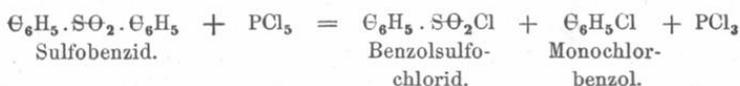
\*) Mitscherlich, Pogg, Ann. XXXI. 625; Ann. Chem. Pharm. XII. 308; Gericke, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 389, u. bes. C. 207; Freund, ibid. CXX. 81; Otto, ibid. CXXXVI. 154; Otto und Ostrop, CXLI. 93; Stenhouse, ibid. CXL. 289.

in heisser concentrirter Salzsäure und in heisser verdünnter Schwefelsäure; selbst concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs unverändert und erzeugt erst beim Erhitzen allmählig Benzolsulfosäure:



Auch von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen; rauchende Salpetersäure erzeugt indess beim Erhitzen Nitrosubstitutionsproducte (§. 339), durch deren Reduction dann Amidoderivate erhalten werden können.

Erhitzt man Sulfobenzid mit Phosphorsuperchlorid auf etwa 160°, so tritt Zersetzung ein, durch die Phosphorchlorür, Monochlorbenzol (§. 43.) und Benzolsulfochlorid (§. 324) gebildet werden (Otto).

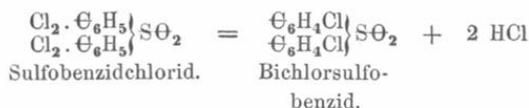


Chlor und Brom wirken, wie schon Mitscherlich fand, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Sulfobenzid ein; behandelt man dagegen bis nahe zum Siedepunkt erhitztes Sulfobenzid mit Chlor so bildet sich, neben andren Producten, gechlortes Benzol (Mitscherlich). Die neueren Versuche über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid haben zu anscheinend widersprechenden Resultaten geführt, deren Verschiedenheit sich indessen wohl durch Verschiedenheit der Versuchsbedingungen erklärt.

Nach Gericke \*) verbindet sich das Sulfobenzid, namentlich bei Einwirkung des Sonnenlichtes direct mit Chlor und erzeugt eine additionelle Verbindung, (§. 338.), das:



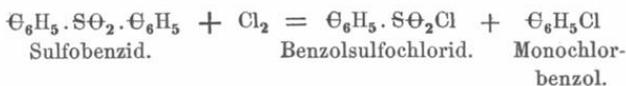
Dieses, obgleich ohne Zersetzung flüchtig, zerfällt bei raschem Erhitzen, oder auch bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in Salzsäure und gechlortes Sulfobenzid (vgl. §. 338.).



Das Sulfobenzid zeigt demnach, in geeigneten Bedingungen wenigstens, ein dem Benzol völlig analoges Verhalten.

\*) Ann. Chem. Pharm. C. 213.

Nach Otto und Ostrop\*) ist Chlor im zerstreuten Licht und in der Kälte ohne Wirkung. Bei etwa  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$  dagegen tritt Zersetzung ein; man erhält (wie bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid) Benzolsulfochlorid und Monochlorbenzol:



Lässt man Chlor im Sonnenlicht auf Sulfobenzid einwirken, so erhält man, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, nur gechlorte Benzole, oder vielmehr deren Chlorverbindungen; es entsteht kein Benzolsulfochlorid.

Dass bei den zuletzt erwähnten Versuchen kein Benzolsulfochlorid erhalten wurde, erklärt sich wohl dadurch, dass das Chlor in reichlichem Ueberschuss in Anwendung kam, und dass das Benzolsulfochlorid selbst von Chlor zersetzt wird.

Der Umstand, dass Otto und Ostrop die von Gericke beschriebenen Verbindungen nicht erhalten konnten, findet seine Erklärung vielleicht darin, dass Gericke das Sulfobenzid stark erhitzte, so dass also das Chlor wesentlich auf Sulfobenzid in Dampfform einwirkte; Bedingungen, die auch bei dem Benzol zur Bildung von Chloradditionsproducten ganz besonders geeignet zu sein scheinen (vgl. §. 34.).

Ueber die bei Behandlung von Sulfobenzid mit Chlor im Sonnenlicht entstehenden Chlorderivate des Benzols mögen hier einige nachträgliche Angaben Platz finden (vgl. §§. 41 ff.).

Das Rohproduct ist eine ölige Flüssigkeit, die viel weisse Krystalle enthält. Diese haben die Zusammensetzung  $C_6H_5Cl_7$ , sie sind also wahrscheinlich das Hexachlorid des einfach gechlorten Benzols:  $C_6H_5Cl \cdot Cl_6$ . Die Verbindung krystallisirt aus heisser, alkoholischer Lösung in glasglänzenden, quadratischen Prismen, die bei  $255^{\circ}$ — $257^{\circ}$  schmelzen; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether. Sie wird von alkoholischer Kalilösung zersetzt; neben Chlorkalium entsteht wahrscheinlich Tetrachlorbenzol:  $C_6H_2Cl_4$ .

Der ölförmige Theil des Productes scheint aus an Chlor ärmeren Additionsproducten gechlorter Benzole zu bestehen. Durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge werden Chlorsubstitutionsproducte des Benzols erhalten, von welchen einige näher untersucht wurden.

Tetrachlorbenzol:  $C_6H_2Cl_4$ ; aus dem bei  $250^{\circ}$ — $260^{\circ}$  siedenden Antheil. Es krystallisirt aus gesättigter Alkohol-lösung in kleinen, weissen Nadeln, aus verdünnter in deutlichen Prismen. Schmelzp.  $33^{\circ}$ .

Pentachlorbenzol:  $C_6HCl_5$ , lange, seidenglänzende Nadeln, die bei  $215^{\circ}$ — $220^{\circ}$  schmelzen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind. Aus den Mutterlaugen dieser Krystalle wurde ein Körper erhalten, der ebenfalls die Zusammensetzung des Pentachlorbenzols zeigte, der sich aber leichter in Alkohol löste und bei  $79^{\circ}$ — $85^{\circ}$  schmolz.

Diesen Angaben nach müssten die so dargestellten Chlorderivate des Benzols für verschieden von den gleich zusammengesetzten Körpern gehalten werden,

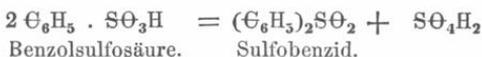
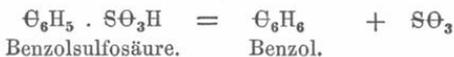
\*) Ann. Chem. Pharm. CXLI. 93.

die früher beschrieben wurden. (§. 43.). Das Pentachlorbenzol scheint übrigens nicht rein dargestellt worden zu sein, insofern es schon 40°—45° unter dem angegebenen Schmelzpunkt teigig wurde.

Benzolsulfosäure\*), Sulfobenzolsäure, Benzinschwefelsäure, Sulfophenylsäure, etc.:  $C_6H_5 \cdot SO_3H$ . Die Benzolsulfosäure wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Sie bildet sich leicht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol; und zwar, im Widerspruch mit den älteren Angaben von Faraday und Mitscherlich, schon bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat und in der Kälte. Erwärmen beschleunigt die Reaction. Rauchende Schwefelsäure wirkt energischer, bildet aber gleichzeitig etwas Sulfobenzid (§. 322.). Die Benzolsulfosäure bildet sich ferner beim Erwärmen von Sulfobenzid mit Schwefelsäure, bei Oxydation von Benzolsulphydrat (§. 318.), Benzolsulfid (§. 319.), Benzolbisulfid (§. 320.) und Benzolschwefligsäure (§. 321.).

Zur Darstellung der Benzolsulfosäure schüttelt man zweckmässig Benzol unter gelindem Erwärmen mit englischer Schwefelsäure. Aus der rohen Säure stellt man zunächst das Baryt- oder das Bleisalz, oder auch das Kalksalz dar; aus diesen durch doppelte Zersetzung andre Salze oder auch die freie Säure.

Die Benzolschwefelsäure ist krystallisirbar; sie bildet kleine, weisse, vierseitige Tafeln, die an feuchter Luft zerfliessen und in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Die krystallisirte Säure hat, nach Otto und Ostrop, die Formel:  $C_6H_5 \cdot SO_3H + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Sie ist sehr beständig und kann mit Wasser, mit Alkalien und mit den meisten Säuren gekocht werden ohne Zersetzung zu erleiden. Bei trockner Destillation findet indess Zersetzung statt. Ein Theil der Säure verkohlt unter Bildung von schwefeliger Säure; ein anderer Theil regenerirt Benzol; gleichzeitig wird etwas Sulfobenzid gebildet (Freund).



Concentrirte Salpetersäure wirkt substituierend und erzeugt Nitrobenzolsulfosäure (§. 330.). Rauchende Schwefelsäure und selbst Schwefelsäurehydrat führen die Benzolsulfosäure bei längerem Erwärmen in Benzoldisulfosäure über.

Die Benzolsulfosäure ist eine einbasische Säure, sie bildet also wesentlich neutrale Salze und ebenso nur neutrale Aether. Die benzolsulfosauren Salze liefern bei trockner Destillation, neben andern Producten, Benzolsulfid (§. 319.). Bei Destillation des Ammoniaksalzes wird viel

\*) Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXI. 283 u. 634.

saures schwefligsaures Ammoniak erzeugt und Benzol regenerirt, gleichzeitig wird etwas Benzolsulfamid (§. 325) gebildet (Stenhouse). Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid oder von Phosphoroxychlorid auf benzolsulfosaure Salze erhält man Benzolsulfochlorid (§. 324).

Wird benzolsulfosaures Natron oder Kali mit Kalihydrat (etwa 3 Th.) geschmolzen, so entsteht schwefligsaures Kali und Phenol. Die Reaction tritt erst ein, wenn das Kalihydrat alles Wasser verloren hat. Sie ist ausnehmend nett und das Phenol wird leicht rein und krystallisirt erhalten (Kekulé\*).

Isomere Modificationen. Der Theorie nach sind isomere Modificationen der Benzolsulfosäure nicht denkbar, oder wenigstens nicht wahrscheinlich. Eine genauere Untersuchung der von Schmitt\*\*) durch Zersetzung der von Diazobenzolsulfosäure (§. 335) dargestellten Benzolsulfosäure, welche Schmitt für verschieden von der aus Benzol bereiteten Sulfosäure hält, wird also voraussichtlich die Identität beider Säuren nachweisen.

Die von Church\*\*\*) beschriebene Parabenzolsulfosäure, welche dieser Chemiker aus Parabenzol erhalten haben will, bedarf kaum der Erwähnung, da die Existenz des Parabenzols, dessen Vorkommen im Steinkohlentheer von Church behauptet wird, zum mindesten zweifelhaft ist.

Salze der Benzolsulfosäure †). Die benzolsulfosauren Salze sind zum Theil sehr schön krystallisirbar; sie sind alle in Wasser, die meisten auch in Alkohol leicht löslich.

Nach Mitscherlich bildet namentlich das Kupfersalz wohlausgebildete, grosse Krystalle. Gericke erhielt die Salze von Natrium, Calcium, Baryum, Zink, Blei und Kupfer in Form kleiner, rhombischer Blättchen. Genauere Angaben liegen nur über folgende Salze vor. Das Barytsalz bildet perlmutterglänzende Tafeln oder Blättchen, die über Schwefelsäure verwittern und in Alkohol wenig löslich sind. Sie sind:  $(C_6H_5.SO_3)_2Ba + H_2O$ . Das Kupfersalz bildet grosse, aber dünne, tafelförmige, lichtblaue Krystalle, es ist in Alkohol löslich:  $(C_6H_5.SO_3)_2Cu + 6H_2O$  (Freund). Das gut krystallisirte Zinksalz ist:  $(C_6H_5.SO_3)_2Zn + 6H_2O$  (Vogt, Kalle), es bildet, wie das Eisenoxydsalz, schöne, sechseitige Tafeln. Für das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Silbersalz giebt Freund, gestützt auf eine Silberbestimmung, die Formel:  $C_6H_5.SO_3Ag + 8H_2O$ ; Kolbe macht darauf aufmerksam, dass das untersuchte Salz wohl eher ein saures Salz gewesen sei.

Das benzolsulfosaure Anilin:  $C_6H_5.SO_3H.NH_2.C_6H_5$ , bildet, nach Ge-

\*) Kekulé, unveröffentl. Untersuch.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 152.

\*\*\*) ibid. CIV. 113.

†) Vgl. bes. Mitscherlich, loc. cit. Gericke, Ann. Chem. Pharm. C. 208 und 216; Freund, ibid. CXX. 77; Vogt, ibid. CXIX. 151; Kalle, ibid. CXIX. 161; Stenhouse, ibid. CXL. 287.

ricke, lange, seidglänzende, strahlig gruppirte Nadeln, die bei 201° schmelzen, und schon unter dem Schmelzpunkt sublimiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich.

Benzolsulfosäure-äthyläther erhielt Gericke\*), indem er benzolsulfosaures Blei mit Aethyljodid auf 100° erhitzte. Er krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, und sich schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalien zersetzen.

Benzolsulfochlorid, Sulfobenzolchlorid:  $C_6H_5.SO_2Cl$ . Diese <sup>324</sup> Verbindung wurde von Gerhardt und Chancel 1852 entdeckt; sie erhielten dieselbe indem sie benzolsulfosaures Natron mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorsuperchlorid behandelten. Seitdem hat Otto, zum Theil in Gemeinschaft mit Ostrop, gezeigt, dass das Benzolsulfochlorid auch bei Einwirkung von Chlor auf Benzolschwefligsäure (§. 321) gebildet wird, dass es ferner entsteht, wenn man Phosphorsuperchlorid oder wenn man, in der Hitze und in zerstreutem Tageslicht, Chlor auf Sulfobenzid einwirken lässt (§. 322); und endlich, dass das Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzolschwefligsäure wesentlich aus Benzolsulfochlorid besteht.

Darstellung. Gerhardt und Chancel mischen bei 150° getrocknetes benzolsulfosaures Natron mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorsuperchlorid; destilliren und reinigen durch Rectification. Die Ausbeute ist sehr gering, weil die Hauptmenge des Productes bei der Destillation und Rectification zersetzt wird. Man reibt zweckmässiger äquivalente Mengen von benzolsulfosaurem Natron und Phosphorsuperchlorid in einer Porzellanschale zusammen, erwärmt die bald flüssig werdende Masse gelinde auf dem Sandbade, um die grösste Menge des gebildeten Phosphoroxychlorids zu entfernen, und giesst dann das Product in Wasser. Dabei scheidet sich das Benzolsulfochlorid als schweres Oel aus, während die gebildeten Salze gelöst und die Chlorverbindungen des Phosphors zersetzt werden. Das so dargestellte Benzolsulfochlorid ist direct zu den meisten Zwecken verwendbar. Reines Benzolsulfochlorid erhält man, indem man das rohe Oel in Aether löst, mit Thierkohle behandelt, mit Chlorcalcium trocknet und dann den Aether verdunstet. Zur völligen Reinigung muss das Product im luftverdünnten Raume rectificirt werden (Otto).

Das Benzolsulfochlorid ist eine farblose, öartige Flüssigkeit, von 1,378 sp. Gew. bei 23°. Es siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 254° (Gerhardt; 246°—247° Otto). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

\*) Ann. Chem. Pharm. C. 216.

\*) Vgl. bes. Gerhardt und Chancel, Compt. rend. XXXV. 690. Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 299; Otto, Zeitschr. f. Chemie. 1866. 106; Otto und Ostrop, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 154; CXLI. 96.

Das Benzolsulfochlorid verhält sich wie das Chlorid der Benzolsulfosäure, aber es zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Es wird selbst von siedendem Wasser nur ausnehmend langsam zersetzt und es bildet mit Alkohol nicht den Aether der Benzolsulfosäure. Auch wässrige Alkalien greifen es in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen etwas rascher an; alkoholische Lösungen der Alkalien bewirken rasche Zersetzung; es entsteht stets, neben Chlormetall, ein benzolsulfosaures Salz. Mit wässrigem Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak erzeugt das Benzolsulfochlorid leicht Benzolsulfamid (§. 325); mit Anilin Benzolsulfanilid (§. 326).

Wird Benzolsulfochlorid mit Zink und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zusammengebracht, so entsteht Benzolsulphhydrat (§. 318). Lässt man auf eine ätherische Lösung von Benzolsulfochlorid Natriumamalgam oder Zinkäthyl einwirken, so wird Benzolschwefligsäure gebildet (§. 321). Von Chlor wird das Benzolsulfochlorid bei directem Sonnenlicht angegriffen, es entstehen, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Sulfurylchlorid, Chlorderivate des Benzols. (Otto.)

Benzolsulfobromid, Sulfobenzolbromid:  $C_6H_5.SO_2Br$ . Diese, dem Benzolsulfochlorid entsprechende Verbindung erhielten Otto und Ostrop\*) bei Einwirkung von Brom auf Benzolschwefligsäure. Sie ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether.

325. Benzolsulfamid, Sulfobenzolamid\*\*):  $C_6H_5.SO_2.NH_2$ . Das Benzolsulfamid wurde von Gerhardt und Chancel 1852 entdeckt, und wesentlich von Gerhardt und Chiozza untersucht. Es entsteht leicht bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid (§. 323) auf wässriges Ammoniak oder auf festes kohlensaures Ammoniak. Stenhouse zeigte vor Kurzem, dass bei trockner Destillation von benzolsulfosaurem Ammoniak eine geringe Menge von Benzolsulfamid gebildet wird. Otto und Ostrop erhielten es aus Benzolsulfobromid.

Darstellung. Man reibt überschüssiges kohlensaures Ammoniak mit Benzolsulfochlorid zusammen, und erwärmt zur Beendigung der von selbst eintretenden Reaction zuletzt gelinde. Man entzieht durch kaltes Wasser den gebildeten Salmiak und das überschüssige kohlensaure Ammoniak und krystallisirt das ungelöst bleibende Benzolsulfamid aus wenig siedendem Alkohol um.

Das Benzolsulfamid krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in

\*) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 600.

\*\*) Gerhardt und Chancel, Compt. rend. XXXV. 690. Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 296. — Gerhardt und Chiozza, Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 296. u. bes. Gerhardt, Traité de chimie organique. III. 74. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. CXL. 294.

perlmutterglänzenden Blättchen, die bei  $153^{\circ}$  schmelzen (Stenhouse; Otto und Ostrop fanden  $149^{\circ}$ ). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; auch von wässrigem Ammoniak wird es beim Erwärmen gelöst. Bei vorsichtigem Erhitzen ist es zum Theil ohne Zersetzung sublimirbar.

Gerhardt und Chiozza \*) haben das Benzolsulfamid einem ausführlichen Studium unterworfen und so nachgewiesen, dass die zwei dem Ammoniakrest zugehörigen Wasserstoffatome noch durch Metalle und durch organische Gruppen (Radicale) ersetzbar sind. Sie fanden zunächst, dass das Benzolsulfamid von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen wird, wohl aber von andern Säurechloriden. Durch Erwärmen mit Benzoylchlorid konnten sie eines der beiden im Ammoniakrest des Benzolsulfamids enthaltenen Wasserstoffatome gegen das Radical der Benzoesäure (Benzoyl:  $C_7H_5\Theta$ ) austauschen. Bei Anwendung von Cumylchlorid erhielten sie ein entsprechendes von dem Benzolsulfamid sich herleitendes complicirteres Amid, in welchem das Radical der Cuminsäure (Cumyl:  $C_{10}H_{11}\Theta$ ) enthalten war. Auch Succinylchlorid zeigte Einwirkung; da aber das Radical der Bernsteinsäure zweiatomig ist, so wurden jetzt beide Wasserstoffatome des im Benzolsulfamid enthaltenen Ammoniakrestes durch das zweiwerthige Radical Succinyl ( $C_4H_4\Theta_2$ ) ersetzt.

Sie fanden dann, dass bei Einwirkung von salpetersaurem Silber auf eine alkoholische und ammoniakalische Lösung von Benzolsulfamid zunächst ein weisser, krystallinischer Niederschlag der Silberverbindung  $C_6H_5.S\Theta_2.NHAg$  entsteht. Wird diese mit dem Chlorid eines Säureradicals zusammengebracht, so findet doppelter Austausch statt; es entsteht Chlorsilber und ein vom Benzolsulfamid sich herleitendes, complicirteres Amid, welches an der Stelle des Silbers das betreffende Säureradical enthält. Selbst Benzolsulfochlorid wirkt auf diese Silberverbindung ein; der in diesem Chlorid und auch in der Benzolsulfosäure enthaltene Rest:  $C_6H_5S\Theta_2$  vertritt ein Wasserstoffatom des im Benzolsulfamids enthaltenen Ammoniakrestes.

Das erwähnte Benzoylderivat des Benzolsulfamids erzeugt, wie das Benzolsulfamid selbst, bei Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd eine silberhaltige Verbindung:  $C_6H_5.S\Theta_2.N(C_7H_5\Theta)Ag$ . Wird diese mit Säurechloriden zusammengebracht, so findet wieder doppelter Austausch statt und es entstehen so vom Benzolsulfamid sich herleitende complicirtere Amide, in welchen aller Wasserstoff des Ammoniaks und resp. des im Benzolsulfamid vorhandenen Ammoniakrestes durch organische Radicale ersetzt ist. Es wurde so eine Verbindung dargestellt, welche

\*) Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 296. u. bes. Gerhardt, *Traité de chimie organique* III. 74.

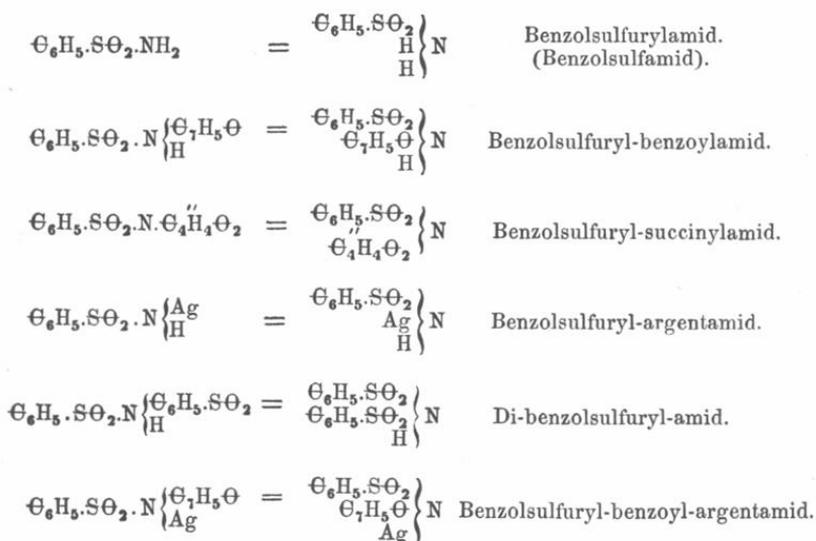


sammensetzung ziemlich isolirt da. Sie sind zwar mit den jetzt herrschenden Ansichten nicht direct im Widerspruch, aber sie sind dennoch schwer zu deuten und sie verdienen desshalb ausführlichere Untersuchung.

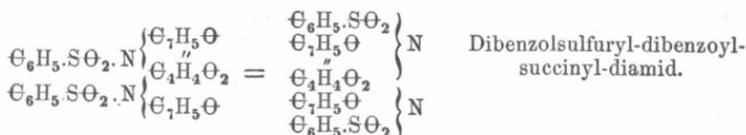
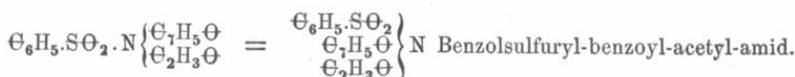
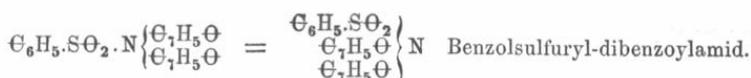
Benzolsulfanilid, Sulfobenzolanilid:  $C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5)H^*$ . Es 326. entsteht leicht bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid (§. 323) auf Anilin. Es bildet grosse, wohlausgebildete Prismen, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen. Es schmilzt bei  $110^0$ ; in Wasser schon unter  $100^0$ . Es ist isomer mit Monamido-sulfobenzid (§. 340).

Vom Benzolsulfamid sich herleitende complicirtere Amide. Es wurde oben erwähnt (vgl. §. 325), dass aus dem Benzolsulfamid und aus der von ihm sich ableitenden Silberverbindung complicirtere Amide erhalten werden können, welche neben einem Rest der Benzolsulfosäure noch andere Säurereste enthalten. Gerhardt und Chiozza haben diese Verbindungen dargestellt, um den Beweis zu liefern, dass die drei Wasserstoffatome des Ammoniakeins nach dem andern durch Säureradicale vertreten werden können, geradeso wie sie successive durch Alkoholradicale vertretbar sind.

Wenn man das Benzolsulfamid durch die Formel ausdrücken will, die oben gebraucht wurde, so könnte man, für die von ihm sich herleitenden complicirteren Amide, die in der folgenden Tabelle in der ersten Verticalreihe stehenden Formeln benutzen. Giebt man diesen Formeln die von der Typentheorie gewöhnlich gebrauchte Form, wie dies in der zweiten Reihe geschehen ist, so sieht man deutlicher, wie die Wasserstoffatome des Ammoniakeins nach und nach durch Elemente oder Gruppen ersetzt werden. Bei Bildung rationeller Namen dieser complicirteren Amide könnte die Gruppe  $C_6H_5.SO_2$  als Benzolsulfuryl bezeichnet werden.



\*) Biffi, ibid. XCI. 107; Gericke, ibid. C. 217.



In Betreff der Bildung, der Darstellung und der Eigenschaften dieser Substanzen ist nichts Weiteres zuzufügen. Die erwähnten Amide sind sämtlich krystallisirbar. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

327. Benzoldisulfosäure, Disulfobenzolsäure:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3H \\ SO_3H \end{array} \right.$ . Die Benzoldisulfosäure wurde von Hofmann und Buckton\*) entdeckt. Sie entsteht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure (§. 324); sie bildet sich ferner wenn Benzonitril oder Sulfobenzoessäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt werden (vgl. §. 312. 11).

Zur Darstellung der Benzoldisulfosäure erhitzt man Benzolsulfosäure auf dem Sandbad, bis eintretende Bräunung und Entwicklung weisser Dämpfe eine beginnende Zersetzung andeuten. Man ist so sicher den grössten Theil des Wassers entfernt zu haben. Man fügt dann ein gleiches Volum rauchender Schwefelsäure zu und erhält die Mischung während zwei Stunden bei der Siedetemperatur. Die Flüssigkeit wird dann beiläufig bis zum ursprünglichen Volum der Benzoldisulfosäure eingedampft und mit Wasser verdünnt. Die dunkelbraune Flüssigkeit kann durch Thierkohle nicht entfärbt werden; aber sie wird leicht farblos, wenn man zuerst mit Bleioxyd und das Filtrat dann mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die freie Benzoldisulfosäure ist nicht näher untersucht, auch von den Salzen ist nur das Barytsalz beschrieben. Es ist in Wasser sehr löslich und bleibt beim Abdampfen als scheinbar amorphe, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Masse; von Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt. Seine Zusammensetzung entspricht bei 195° der Formel:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \end{array} \right\} Ba$ .

Als ein Amidderivat der Benzoldisulfosäure ist die §. 337 zu beschreibende Amidobenzoldisulfosäure (s. g. Disulfanilsäure) anzusehen.

#### Substitutionsproducte der Sulfoderivate.

328. Substitutionsproducte der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Sulfoderivate des Benzols sind bis jetzt nur verhältnissmässig

\*) Ann. Chem. Pharm. C. 157 u. 161.

wenige bekannt. Man hat wesentlich für diejenigen Sulfoderivate, welche einen Rest der Schwefelsäure ( $\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{SO}_2$ ) enthalten, Substitutionsproducte dargestellt. Aber man hat ausserdem eine substituirte Sulfosäure, die Monochlorbenzolsulfosäure in Substitutionsderivate des Benzolsulfhydrats, des Benzolbisulfids und der Benzolschwefligsäure umwandeln können. Aus der geringen Zahl der dormalen bekannten Thatsachen ergibt sich also mit voller Sicherheit, dass der vom Benzol noch vorhandene Wasserstoff der Sulfoderivate aller der Umwandlungen fähig ist, welche der Wasserstoff des Benzols selbst zu erfahren vermag.

Zur Bildung solcher substituirten Sulfoderivate bieten sich wesentlich zwei Wege. Man kann zunächst ein Substitutionsproduct des Benzols in ein entsprechendes Sulfoderivat umwandeln. Man kann andererseits aus einem fertig gebildeten Sulfoderivat, durch Substitution ein Substitutionsproduct darstellen.

Der erstere Weg ist bis jetzt nur für Monochlor-, Monobrom- und Monojodbenzol und ferner für Mononitrobenzol und Monamidobenzol (Anilin) in Anwendung gekommen. Man hat aus allen diesen Körpern die entsprechenden Monosulfosäuren, aus dem Monochlorbenzol ausserdem das gechlorte Sulfobenzid, aus dem Amidobenzol die Disulfosäure dargestellt.

Die zweite Methode ist ebenfalls nur selten angewandt worden. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzolsulfosäure hat Laurent eine Nitrobenzolsulfosäure erhalten; Gericke hat aus Sulfobenzid chlorhaltige und nitrohaltige Substitutionsproducte dargestellt. Hierher gehört auch die Umwandlung der Amidobenzolsulfosäure in Amido-bibrombenzolsulfosäure durch Einführung von Brom.

Ein dritter Weg, der zur Bildung mancher substituirter Sulfoderivate führen kann, ist die Umwandlung eines substituirten Sulfoderivats in ein anderes. Man kann einerseits Umwandlungen hervorbringen, bei welchen die Art der Substituierung dieselbe bleibt. Man hat so aus Monochlorbenzolsulfosäure zunächst das Monochlorbenzolsulfochlorid dargestellt, und dieses dann in Monochlorbenzolsulfhydrat, Monochlorbenzobisulfid und Monochlorbenzolschwefligsäure umgewandelt. Man kann, andererseits, die substituierende Gruppe in eine andere überführen. Aus nitrirten Sulfoderivaten können durch Reduction amidirte Sulfoderivate erhalten werden, wie dies in der That für die Nitrobenzolsulfosäure und für die nitrirten Sulfobenzide geschehen ist. Die amidirten Sulfoderivate lassen sich dann in entsprechende Diazoverbindungen umwandeln, die ihrerseits, bei geeigneter Zersetzung, andere substituirte Sulfoderivate oder auch die normalen Sulfoderivate erzeugen können. Diazoderivate sind bis jetzt nur aus einer der zwei isomeren Amidobenzolsulfosäuren erhalten worden.

Wenn man das Phenol und verwandte Körper als den Substitutionsproducten analoge Hydroxylderivate des Benzols ansieht, so gehö-

ren auch die von ihnen sich herleitenden Sulfoderivate in die hier zu beschreibende Körpergruppe. Derartige Verbindungen sind §. 350 ff. beschrieben.

Dass für alle substituirten Sulfoderivate des Benzols verschiedene isomere Modificationen denkbar sind, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit nur für die Amidobenzolsulfosäure zwei isomere Modificationen.

328. Substitutionsderivate des Benzolsulphydrats, des Benzolbisulfids und der Benzolschwefligsäure. Man kennt, wie schon erwähnt, nur die einfach gechlorten Abkömmlinge dieser Körper. Sie sind in neuester Oeit von Otto und Brunner \*) aus Chlorbenzolsulfosäure erhalten worden.

Monochlorbenzolsulphydrat:  $C_6H_4Cl.SH$ . Es entsteht bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Monochlorbenzolsulfochlorid (§. 329). Es bildet grosse, perlmutterglänzende Blätter, die sich fettig anfühlen. Es schmilzt bei  $53^{\circ} - 54^{\circ}$ , kann ohne Zersetzung destillirt werden und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Bleiverbindung wird als citrongelber, krystallinischer Niederschlag gefällt; Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Monochlorbenzobisulfid:  $(C_6H_4Cl)_2.S_2$ , entsteht aus der vorigen Verbindung durch Oxydation mit Salpetersäure. Es bildet kleine, sechsseitige Blättchen, die sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist, in Aether und in Benzol lösen. Es kann ohne Zersetzung destillirt werden, und wird von Zink und Schwefelsäure leicht in Monochlorbenzolsulphydrat umgewandelt (Otto und Brunner).

Monochlorbenzolschwefligsäure:  $C_6H_4Cl.SO_2H$ . Diese Verbindung wurde von Otto und Brunner durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Monochlorbenzolsulfochlorid in Benzol dargestellt. Die Säure bildet weisse Nadeln, oder wasserhelle, oft mehrere Zoll lange, dünne, rhombische, vierseitige Säulen. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Sie schmilzt bei  $88^{\circ} - 90^{\circ}$ . Von Zink und Schwefelsäure wird sie zu Monochlorbenzolsulphydrat reducirt; Chlor erzeugt schon bei Einwirkung auf die wässrige Lösung Monochlorbenzolsulfochlorid. Sie ist weit weniger leicht oxydirbar als die normale Benzolschwefligsäure; Chromsäure bringt indess augenblicklich Oxydation hervor, es entsteht Monochlorbenzolsulfosäure.

Salze. Das Natronsalz:  $C_6H_4Cl.SO_2Na + 2H_2O$  ist in Wasser leicht löslich; es krystallisirt aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln. Das Kalksalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, ohne Krystallwasser.

\*) Zeitschr. f. Chem. 1867. 144.

Auch das Bleisalz bildet wasserfreie Nadelchen, die selbst in heissem Wasser wenig löslich sind.

Der Aethyläther entsteht durch Kochen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol; er bildet kleine, farblose Nadeln, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich sind, und bei 123° schmelzen.

### Substitutionsproducte der Benzolmonosulfosäure. Die 329.

Monochlorbenzolsulfosäure ist schon vor längerer Zeit von Hutchings dargestellt worden; Otto und Brunner haben sie in neuester Zeit ausführlich untersucht. Für die Monobrom- und die Monojodbenzolsulfosäure ist kaum die Existenz nachgewiesen. Eine Bibrombenzolsulfosäure ist von Schmitt durch Zersetzung der Diazobrombenzolsulfosäure dargestellt worden.

Monochlorbenzolsulfosäure \*):  $C_6H_4Cl.SO_3H$ . Man erhält diese Säure leicht durch Auflösen von Monochlorbenzol in rauchender Schwefelsäure. Die reine Säure bildet lange, asbestähnliche Nadeln, die an der Luft zerfließen, und sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und in Benzol nicht lösen. Sie zeigt in ihrem ganzen Verhalten mit der normalen Benzolsulfosäure die grösste Aehnlichkeit.

Salze. Das Natronsalz:  $C_6H_4Cl.SO_2Na + H_2O$  bildet kleine Blättchen, die sich in Wasser leicht, in kaltem absolutem Alkohol kaum lösen. Das Kalisalz krystallisirt aus Alkohol ohne Krystallwasser. Das Kalksalz bildet kleine, weisse Nadeln oder Blättchen; das Barytsalz und das Bleisalz krystallisiren in Blättchen, das Kupfersalz in blaugrünen Nadeln.

Der Aethyläther der Monochlorbenzolsulfosäure wurde durch Einwirkung von Monochlorbenzolsulfosäure auf Alkohol dargestellt; er ist eine farblose, nicht destillirbare Flüssigkeit.

Monochlorbenzolsulfochlorid:  $C_6H_4Cl.SO_2Cl$ , entsteht leicht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Natronsalz der Monochlorbenzolsulfosäure. Es bildet prachtvolle, vierseitige Tafeln oder Säulen, die bei 50°—51° schmelzen. Es kann aus Aether oder Benzol umkrystallisirt werden. Von Wasser wird es nicht gelöst, in Alkohol löst es sich unter Bildung von Monochlorbenzolsulfosäure-äthyläther. Durch Kochen mit Kali wird es leicht zersetzt, mit weingeistigem Ammoniak liefert es das entsprechende Amid. Dass bei Einwirkung von Natriumamalgam Monochlorbenzolschwefelsäure, bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure Monochlorbenzolsulphydrat gebildet werden, wurde gelegentlich dieser Körper schon angegeben (Otto und Brunner).

Monochlorbenzolsulfamid:  $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$ ; es entsteht bei

\*) Hutchings, Jahresb. 1857. 450; Otto und Brunner, Zeitschr. f. Chem. 1867. 144.

Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf das eben beschriebene Chlorid. Es bildet kleine, weisse Nadeln, oder dünne vierseitige Säulen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, von siedendem Wasser wird es etwas, von Aether und Alkohol leicht gelöst (Otto und Brunner).

Die Monobrombenzolsulfosäure:  $C_6H_4Br.SO_3H$  erhielt Couper \*) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Monobrombenzol. Sie bildet sehr zerfliessliche Krystalle, und ein in Wasser schwer lösliches Ammoniaksalz.

Monojodbenzolsulfosäure:  $C_6H_4J.SO_3H$  kann, wie Kekulé fand, aus Monojodbenzol erhalten werden.

Eine Dibrombenzolsulfosäure (Dibromphenylschwefelsäure):  $C_6H_3Br_2.SO_3H$  wurde von Schmitt \*\*) durch Zersetzung der Diazo-brombenzolsulfosäure (§. 335) erhalten. Sie bildet schöne Nadeln, die bei etwa  $85^{\circ}$  schmelzen, ohne ihr Krystallwasser zu verlieren, und sich bei höherer Temperatur zersetzen:  $C_6H_3Br_2.SO_3H + H_2O$ . Ihre Salze sind krystallisirbar; das Kalisalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich; das Baryt-, das Blei- und das Silbersalz werden von kaltem Wasser nur wenig gelöst.

Zur Darstellung der Dibrombenzolsulfosäure erhitzte Schmitt Diazobrombenzolsulfosäure mit absolutem Alkohol bei etwas erhöhtem Druck (etwa 350 M. m. Quecksilber), und dadurch bei einer Temperatur, die etwas höher war, als der Siedepunkt des Alkohols. Es entweicht Stickstoff und Aldehyd, und es bleibt eine braune Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde die Säure in das Bleisalz umgewandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das auch in kaltem Wasser leicht lösliche Kalisalz bildet kleine Nadeln. Die Salze von Baryt, Blei und Silber sind, wie erwähnt, in kaltem Wasser wenig löslich und können daher direct durch Fällung der Säure erhalten werden. Sie scheiden sich beim Erkalten der heissen Lösungen in langen Nadeln aus. Das Barytsalz verliert bei  $110^{\circ}$  sein Krystallwasser; es ist:  $\left. \begin{matrix} C_6H_3Br_2.SO_3 \\ C_6H_3Br_2.SO_3 \end{matrix} \right\} Ba$ .

330. Nitroderivate der Benzolsulfosäure sind durch drei verschiedene Reactionen erhalten worden; die Producte sind indess nur sehr wenig untersucht. Laurent \*\*\*) erhitzte Benzolsulfosäure mit Salpetersäure; er erhielt so eine Nitrobenzolsulfosäure (Nitrosulfobenzensäure), deren Ammoniaksalz der Formel:  $C_6H_4(NO_2).SO_3HNH_3$  entsprach. Wird dieses Ammoniaksalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so tritt Reduction ein; man erhält das Ammoniaksalz der Sulfanilsäure, d. h. der als Sulfanilsäure bezeichneten Modification der Amido-

\*) Ann. Chem. Pharm. CVI. 226.

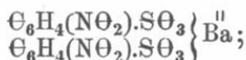
\*\*) ibid. CXX. 158.

\*\*\*) Jahresber. 1850. 418.

benzolsulfosäure. Ob die so erzeugte amidirte Sulfosäure wirklich mit der aus Amidobenzol (Anilin) entstehenden Säure identisch, oder vielleicht nur isomer ist, wurde nicht speciell nachgewiesen; es kann also dermalen nicht entschieden werden, ob Laurent's Nitrobenzolsulfosäure identisch oder nur isomer ist mit der Säure von gleicher Zusammensetzung, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol gebildet wird.

Aus Nitrobenzol hat Schmitt \*) eine Nitrobenzolsulfosäure dargestellt. Er erhielt sie, indem er Nitrobenzol (1 Th.) mit stark rauchender Schwefelsäure (5—6 Th.) zusammenbrachte und das Gemisch, unter öfterem Umschütteln, an einem mässig warmen Ort (bei zu starker Erhitzung wird das Nitrobenzol zerstört) mehrere Tage stehen liess. Aus dem mit Wasser verdünntem Product wurde eine wässrige Lösung des Bleisalzes und dann eine wässrige Lösung der Säure erhalten. Schmitt hat die so entstehende Nitrobenzolsulfosäure nicht näher untersucht; er giebt nur an, dass das Barytsalz in warzenförmigen Krystallen erhalten werde. Durch Reduction dieses Barytsalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt er eine Amidobenzolsulfosäure, die er als bestimmt verschieden von der aus Anilin entstehenden Amidobenzolsulfosäure (s. g. Sulfanilsäure) erkannte.

Nitrobenzolsulfosäure wurde endlich von Otto und Ostrop \*\*) durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Benzolschwefligsäure (§. 331) erhalten; sie ist das Hauptproduct dieser Reaction. Das aus ihr dargestellte Barytsalz hat bei 120° die Zusammensetzung:



es bildet weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln, und ist in heissem Alkohol und in Wasser leicht löslich.

Amidodorivate der Benzolsulfosäure. Für die Monamido- 331. benzolsulfosäure ist mit Sicherheit die Existenz zweier isomerer Modificationen nachgewiesen, deren Verschiedenheit offenbar durch verschiedene Stellung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen veranlasst ist.

Die eine Modification entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin (Amidobenzol) und auf Anilide; sie soll hier kurzweg als Amidobenzolsulfosäure bezeichnet werden. Die andere Modification wird durch Reduction der aus Nitrobenzol entstehenden Nitrobenzolsulfosäure erhalten; sie ist hier als Para-amidobenzolsulfosäure bezeichnet.

\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 163.

\*\*) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 600.

Aus der Amidobenzolsulfosäure hat Schmitt durch Einführen von Brom eine Amido-bibrombenzolsulfosäure dargestellt; er hat ausserdem die Amidobenzolsulfosäure selbst und ebenso ihr Bromsubstitutionsproduct in Diazverbindungen umgewandelt (vgl. §. 335).

332. Amidobenzolsulfosäure, s. g. Sulfanilsäure, Sulfanilidsäure\*):  $C_6H_4(NH_2).SO_3H$ . Diese Modification der amidirten Benzolsulfosäure wurde 1845 von Gerhardt entdeckt; er erhielt sie, indem er das beim Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure entstehende Product, ein Gemenge von Formanilid und Oxanilid (vgl. §. 91), mit Schwefelsäure behandelte. Man fand dann, dass alle Anilide bei Einwirkung von Schwefelsäure die s. g. Sulfanilsäure erzeugen. Hofmann und Buckton zeigten endlich, dass sie auch aus dem Anilin selbst bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gebildet wird.

Darstellung. Man lässt in Anilin (1 Th.) tropfenweise rauchende Schwefelsäure (2 Th.) einfließen, erwärmt die Mischung vorsichtig, bis schweflige Säure aufzutreten beginnt, und giesst in Wasser. Die Sulfanilsäure scheidet sich als schwarze, verwirrte Krystallmasse aus; sie wird durch vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt.

Die Amidobenzolsulfosäure bildet schöne, rhombische Tafeln, die leicht von beträchtlicher Grösse erhalten werden können; sie ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie selbst in der Wärme so gut wie nicht gelöst.

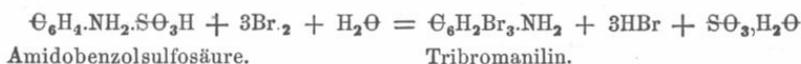
Die krystallisirte Säure enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches sie theilweise schon an trockner Luft, vollständig bei  $110^{\circ}$  verliert. Sie kann bis  $220^{\circ}$  erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; bei stärkerer Hitze tritt Zersetzung ein, es entweicht schweflige Säure, es destillirt schwefligsaures Anilin und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle.

Die Amidobenzolsulfosäure ist sehr beständig; von starker Kali- oder Natronlauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; erhitzt man dagegen mit den festen Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden, so tritt Zersetzung ein, es destillirt Anilin, während schwefelsaure Salze erzeugt werden. Die Säure löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure leichter als in Wasser; aus den warmen Lösungen fällt sie beim Erkalten unverändert in Form weisser Nadeln wieder aus. Wird sie mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Amidobenzoldisulfosäure (§. 337). Concentrirte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen findet Reaction statt, die Producte sind noch nicht untersucht.

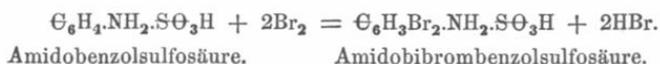
---

\* Gerhardt, Journ. pharm. [3] X. 5; Journ. f. pract. Chemie XXXVIII. 348; Buckton u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C. 163; Schmitt, ibid. CXX. 132.

Chlor und Jod wirken auf eine wässrige Lösung von Amidobenzolsulfosäure nicht ein; Brom dagegen wirkt selbst bei sehr verdünnter Lösung. Wird viel Brom angewandt, so entsteht wesentlich Tribromanilin (§. 106).



Wendet man weniger Brom an, so entsteht zwar auch Tribromanilin, aber zu gleicher Zeit ein Bromsubstitutionsproduct, die Amidobrombenzolsulfosäure (§. 334):



Eine interessante Umwandlung erleidet die Amidobenzolsulfosäure bei Einwirkung von salpetriger Säure. Wird zu in Alkohol suspendirter Amidobenzolsulfosäure salpetrige Säure geleitet, so entsteht Diazobenzolsulfosäure (§. 335); bei Anwendung einer wässrigen Lösung wird oft durch Zersetzung dieser direct Oxybenzolsulfosäure (§. 352) erhalten. (Schmitt).

Die Amidobenzolsulfosäure ist eine starke Säure; sie bildet wohlcharakterisirte, krystallisirbare und meist in Wasser lösliche Salze.

Das Ammoniaksalz  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_3\text{N}$  bleibt beim freiwilligen Verdunsten als dünne, vierseitige, sehr glänzende Tafeln. Das Natronsalz  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Wasser in grossen, achteckigen Tafeln, aus heisser alkoholischer Lösung in Nadeln oder Prismen. Das Barytsalz bildet vierseitige Prismen, das Kupfersalz:  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3]_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$  tief dunkelgrüne Prismen, die durch Verlust des Krystallwassers gelb werden. Das Silbersalz:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Ag}$  ist ebenfalls in Wasser löslich, es bildet glänzende Blättchen.

Para-amidobenzolsulfosäure, (Amidophenylschwefelsäure): 333.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Schmitt\*) erhielt diese mit der als Sulfanilidsäure bezeichneten Modification der Amidobenzolsulfosäure isomere Substanz durch Reduction der aus Nitrobenzol dargestellten Nitrobenzolsulfosäure (§. 330).

Man löst nitrobenzolsulfosauren Baryt in viel Wasser, setzt einen grossen Ueberschuss von Barythydrat zu und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis der intensiv bittere Geschmack der Nitrosäure verschwunden ist. Man erhitzt zum Kochen, entfernt Schwefel und unterschwefligsauren Baryt durch Filtration, fällt aus dem Filtrat den Baryt genau mit Schwefelsäure aus und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Um einer vollständigen Ueberführung der Nitrosäure in Ami-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 163.

dosäure sicher zu sein, behandelt man zweckmässig das erste Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff, etc.

Die Para-amidobenzolsulfosäure bildet lange, spiessige Krystalle, oder, aus sehr concentrirter Lösung, kleine Nadeln. Die krystallisirte Säure enthält  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser:  $C_6H_4.NH_2.SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; sie verwittert bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Sie ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, leichter indess als die mit ihr isomere Amidobenzolsulfosäure (bei  $15^\circ$  in 68 Th. statt in 112 Th.) Von Alkohol und von Aether wird sie kaum gelöst. Auch gegen Brom verhält sie sich anders wie die Amidobenzolsulfosäure; man erhält zwar aus sehr concentrirter Lösung bei Zusatz von Brom auch eine Trübung (Tribromanilin), aus der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit aber durch Chlorbaryum keine Fällung (gebromte Amidosäure).

334. Amido-bibrombenzolsulfosäure (Dibromsulfanilidsäure) :  $C_6H_2Br_2.NH_2.SO_3H$ . Diese Säure wurde von Schmitt\*) durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung der als Sulfanilidsäure bezeichneten Modification der Amidobenzolsulfosäure erhalten.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Amidobenzolsulfosäure Brom, so entsteht, selbst wenn nur 2 Mol. Brom angewandt werden, doch stets mehr oder weniger Tribromanilin. In der vom Tribromanilin abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Chlorbaryum einen Niederschlag, der, neben schwefelsaurem Baryt, wesentlich aus Amido-bibrombenzolsulfosaurem Baryt besteht. Wendet man statt der Amidobenzolsulfosäure die wässrige Lösung ihres Barytsalzes an, so scheidet sich auf Zusatz von Brom direct amido-bibrombenzolsulfosaure Baryt aus und es wird weniger Tribromanilin gebildet. Der amidobibrombenzolsulfosaure Baryt kann leicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden; durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure.

Die Amidobibrombenzolsulfosäure krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen:  $C_6H_2Br_2(NH_2).SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ , die ihr Krystallwasser an trockner Luft langsam, bei  $110^\circ$  rasch verlieren. Sie ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, von kaltem Alkohol wird sie schwer, von warmem leicht gelöst. Aus concentrirter wässriger Lösung wird sie durch Zusatz von etwas Schwefelsäure in weissen Nadeln gefällt.

Die Säure wird bei etwa  $180^\circ$  zersetzt; es entweicht schweflige Säure, und es sublimirt Tribromanilin. Auch beim Erhitzen mit Kali- oder mit Kalk-hydrat entsteht nicht Dibrom- sondern Tribrom-anilin. Salpetrige Säure wirkt auf die gebromte Amidobenzolsulfosäure genau wie auf die Amidobenzolsulfosäure selbst; in Alkohol entsteht Diazo-dibrom-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 137 u. bes. 138.

benzolsulfosäure (§. 335); bei Anwendung einer wässrigen Lösung wird diese leicht, unter Entwicklung von Stickstoff, zersetzt, und man erhält Oxy-bibrombenzolsulfosäure (§. 354).

Die Salze der Amidobibrombenzolsulfosäure sind alle krystallisirbar und wenigstens in siedendem Wasser löslich. Das Baryt-, das Blei- und das Silbersalz können durch Fällung dargestellt werden.

Das Kalisalz und das Natronsalz sind in Wasser sehr löslich, sie werden aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol in Form weisser Nadeln gefällt. Auch das Kalksalz und das Zinksalz lösen sich leicht in Wasser, sie krystallisiren aus concentrirten Lösungen in Nadeln. Das Barytsalz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich, aus heisser wässriger Lösung krystallisirt es in prachtvollen, oft zolllangen Nadeln:  $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NH}_2).\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Es wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. Das Bleisalz  $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NH}_2).\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällung als krystallinischer Niederschlag erhalten, es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. Das Silbersalz ist ebenfalls wenig löslich und durch Fällung darstellbar, aus heisser Lösung gewinnt man schöne, nadelförmige Krystalle, die kein Wasser enthalten:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NH}_2).\text{SO}_3\text{Ag}$ .

Diazoderivate der Benzolsulfosäure. Es wurde bereits 335. oben erwähnt, dass die eine Modification der amidirten Benzolsulfosäure, die Amidobenzolsulfosäure (§. 332), bei Einwirkung von salpetriger Säure ein Diazoderivat zu erzeugen im Stande ist. Das Entstehen dieser Diazoverbindung ist deshalb von besonderem Interesse, weil es deutlich zeigt, dass bei Bildung der Amidobenzolsulfosäure (s. g. Sulfanilidsäure) der Schwefelsäurerest nicht in den Ammoniakrest eintritt, dass er vielmehr, unabhängig von diesem Ammoniakrest, ein anderes an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom ersetzt. Aus Allem, was über Diazoverbindungen bekannt ist, kann nämlich mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass zur Erzeugung dieser merkwürdigen Körper nothwendig die Gruppe  $\text{NH}_2$ , dass also zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome vorhanden sein müssen.

Bemerkenswerth ist ferner, dass sich die Amidobenzolsulfosäure in Bezug auf Bildung der ihr entsprechenden Diazoverbindung nicht dem Amidobenzol (Anilin) und der später zu beschreibenden Amidobenzolcarbonsäure (Amidobenzoësäure) sondern vielmehr den amidirten Phenolen analog verhält. Man erhält aus ihr ein frei existirendes Diazoderivat, welches mit Säuren keine Verbindungen eingeht; man erhält keine Diazo-amidoverbindung. Der Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  scheint sich also in Bezug auf Bildung von Diazoderivaten analog zu verhalten wie der im Phenol enthaltene Wasserrest  $\text{OH}$ .

Ob daraus, dass die als Amidobenzolsulfosäure bezeichnete Modification der amidirten Benzolsulfosäure ein frei existirendes Diazoderivat bildet, der Schluss gezogen werden kann, dass gerade in dieser Modification die beiden Seitenketten

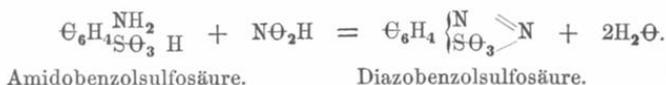
benachbart gestellt sind, müssen weitere Versuche und namentlich das Studium der mit ihr isomeren amidirten Benzolsulfosäuren zeigen.

Die gebromte Amidobenzolsulfosäure (§. 334) verhält sich gegen salpetrige Säure genau wie die normale Säure; sie erzeugt Diazobibrombenzolsulfosäure.

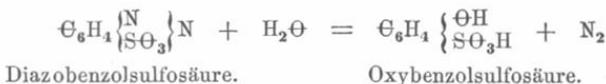
Da diese Diazoderivate der Benzolsulfosäure sich in Bezug auf Bildung, auf Eigenschaften und auf Zersetzungen den früher beschriebenen Diazoverbindungen und namentlich den Diazoderivaten des Phenols (§. 229) völlig analog verhalten, so können weitere allgemeine Bemerkungen umgangen werden.

Diazobenzolsulfosäure\*) (Diazophenylschwefelsäure):  $C_6H_4N_2SO_3$   
 $= C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} N \\ SO_3 \end{array} \right\} N$ . Wenn Amidobenzolsulfosäure in Alkohol suspendirt und, unter öfterem Umschütteln, ein rascher Strom von salpetriger Säure eingeleitet wird, so entsteht ein aus feinen Nadeln bestehender Krystallbrei. Durch Waschen mit Alkohol erhält man die Diazoverbindung leicht rein. Auch aus einer wässrigen Lösung von Amidobenzolsulfosäure kann durch Einleiten von salpetriger Säure die Diazosäure erhalten werden, nur muss die Lösung gut abgekühlt werden; sobald Erwärmung eintritt, erhält man statt der Diazoverbindung, und als Zersetzungsproduct dieser, Oxybenzolsulfosäure.

Die Bildung der Diazobenzolsulfosäure erfolgt nach der Gleichung:



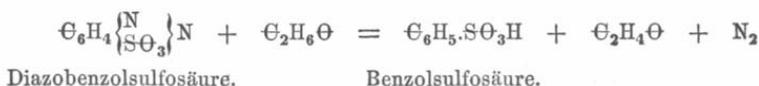
Die Diazobenzolsulfosäure bildet weisse Nadeln. Sie ist in der Kälte in Wasser und Alkohol unlöslich; bei 60°–70° wird sie von Wasser gelöst und scheidet sich bei raschem Abkühlen in Nadeln wieder aus. Sie ist ungemein unbeständig. Durch Stoss, durch Reiben, oder durch Erhitzen zersetzt sie sich mit heftiger Explosion. Von Wasser wird sie bei etwa 80° zersetzt; es entsteht, unter Stickstoffentwicklung, Oxybenzolsulfosäure (§. 352).



Absoluter Alkohol bewirkt bei seiner Siedetemperatur keine Zersetzung; erhöht man aber den Siedepunkt durch verstärkten Druck

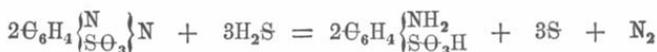
\*) Schmitt, Ann. Chem. Pharm. CXX. 138. 144. 162.

(etwa 350 M. m. Quecksilber) so findet Zersetzung statt; es entweicht Stickstoff, es bildet sich Aldehyd und Benzolsulfosäure (vgl. §. 323).



Gewöhnlicher Alkohol wirkt schon beim Sieden, man erhält gleichzeitig Benzolsulfosäure und Oxybenzolsulfosäure. Wässrige Alkalien zersetzen die Diazobenzolsulfosäure schon in der Kälte, unter Entwicklung von Stickstoff. Ebenso wirkt wässriges Ammoniak. Gasförmiges Ammoniak bewirkt Explosion. Auch heisse Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zerlegen die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung.

Schwefelwasserstoff wirkt auf wässrige Diazobenzolsulfosäure schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein; allmählig scheidet sich Schwefel aus. Schmitt konnte aus dem Product Amidobenzolsulfosäure darstellen und er vermuthet danach, die Diazosäure verliere nur die Hälfte ihres Stickstoffs, die Reaction verlaufe vielleicht nach folgender Gleichung:



Wahrscheinlich war zu diesem Versuch zufällig eine Diazobenzolsulfosäure angewandt worden, welche noch Amidobenzolsulfosäure enthielt. Der Schwefelwasserstoff wirkt wohl ähnlich wie Alkohol, vielleicht unter gleichzeitiger Bildung eines schwefelhaltigen Productes.

Diazo-bibrombenzolsulfosäure (Diazobibromphenylschwefelsäure):  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}\Theta_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S}\Theta_3 \end{array} \right\} \text{N}$ . Diese Säure wurde ebenfalls von Schmitt \*) dargestellt. Sie bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidobibrombenzolsulfosäure und scheidet sich direct in gelben Schüppchen aus. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich; von Alkohol wird sie nicht gelöst.

Sie ist beständiger als die nicht gebromte Diazobenzolsulfosäure; sie verpufft erst über 100°, und zersetzt sich mit Wasser erst nahe beim Siedepunkt. Ihre Zersetzungen sind übrigens denen der Diazobenzolsulfosäure völlig analog. Durch Kochen mit Wasser erhält man Oxybibrombenzolsulfosäure (§. 354); durch Erhitzen mit Alkohol, bei erhöhtem Druck, Bibrombenzolsulfosäure (§. 329).

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die gebromte Diazosäure konnte Schmitt keine Amidosäure regeneriren. Es liegt dies wohl daran, dass die gebromte Amidosäure in Alkohol löslicher ist als die normale Amidobenzol-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 156.

sulfosäure, so dass zur Darstellung der Diazoverbindung eine alkoholische Lösung angewandt und mit Sicherheit vollständige Umwandlung erzielt werden konnte.

336. Azoderivate der Benzolsulfosäure. Vielleicht gelingt es durch geeignete Reduction der Nitrobenzolsulfosäure oder durch Oxydation der Amidobenzolsulfosäure Verbindungen der Art darzustellen. Bis jetzt hat man nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf fertig gebildetes Azobenzol die entsprechende Sulfosäure erhalten.

Azobenzolsulfosäure (Azobenzolschwefelsäure):  $C_{12}H_9N_2 \cdot SO_3H$ . Griess \*) erhielt diese Säure indem er Azobenzol in rauchender Schwefelsäure löste, einige Zeit auf  $150^\circ$  erhitzte und dann Wasser zufügte. Es scheiden sich gelbe Krystallflimmer aus, die in viel Wasser vollständig löslich sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse, orangegelbe Blätter.

Die Azobenzolsulfosäure ist eine wohlcharakterisirte Säure; ihre Salze sind meist sehr schön krystallisirbar. Das Ammoniaksalz bildet gelbe Blätter, das Silbersalz krystallisirt in Tafeln:  $C_{12}H_9N_2 \cdot SO_3Ag$ .

Wird Azobenzolsulfosäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht eine neue Säure, die in weissen Nadeln krystallisirt und die sehr veränderlich zu sein scheint. Es ist wahrscheinlich Hydrazobenzolsulfosäure:  $C_{12}H_{11}N_2 \cdot SO_3H$ .

337. Substitutionsderivate der Benzoldisulfosäure. Man kennt bis jetzt nur die Amidobenzoldisulfosäure und auch von dieser ist kaum mehr als die Existenz nachgewiesen.

Amidobenzolbisulfosäure, Disulfanilsäure:  $C_6H_3(NH_2) \cdot 2SO_3H$ . Sie entsteht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amidobenzolsulfosäure (§. 332); man erhält sie daher, neben dieser, wenn man Amidobenzol (Anilin) mit rauchender Schwefelsäure einige Zeit auf  $160^\circ$ — $170^\circ$  erhitzt. Wird die syrupdicke, fast schwarze Masse mit Wasser behandelt, so scheidet sich krystallinische, stark gefärbte Amidobenzolsulfosäure aus; die Lösung enthält die Amidobenzolbisulfosäure.

Man sättigt diese Lösung mit kohlensaurem Baryt, dampft das Filtrat zur Trockne und löst wieder in Wasser. Aus der so erhaltenen, weniger gefärbten Lösung fällt man einen Theil der gelösten Materie (vorzugsweise amidobenzolsulfosauren Baryt) durch Zusatz von Alkohol, engt ein und lässt über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten. Man erhält so mikroskopische Krystalle des Barytsalzes.

Die Amidobenzolbisulfosäure, aus dem Bleisalz dargestellt, krystallisirt nur schwierig. Sie wird aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol als körniges Pulver gefällt. Das Silbersalz:  $C_6H_3(NH_2)$ .

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 89.

\*\*) Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C. 163.

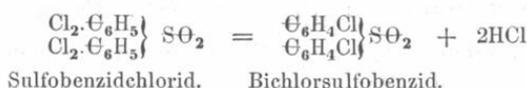
2  $\text{S}\Theta_3\text{Ag}$  (bei  $120^\circ$ ) krystallisirt aus Wasser in Platten; die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol und Aether farblose Krystall-

körner aus. Das Barytsalz:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \left\{ \begin{array}{l} \text{S}\Theta_3 \\ \text{S}\Theta_3 \end{array} \right\} \text{Ba}$  (bei  $190^\circ$ ), dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet mikroskopische Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen.

Wird das Barytsalz durch Hitze zersetzt, so verdichten sich aus dem Dampf schöne Krystalle, die wahrscheinlich aus schwefligsaurem Anilin bestehen. Von concentrirter Salpetersäure wird es leicht zersetzt, es entsteht, wie es scheint, Pikrinsäure, neben schwefelsaurem Baryt.

### Substitutionsderivate des Sulfobenzids.

Chlorderivate des Sulfobenzids. Die oben (§. 322) schon 338. erwähnten Versuche von Gericke \*) scheinen zu zeigen, dass das Sulfobenzid sich in geeigneten Bedingungen gegen Chlor ganz ähnlich verhält wie das Benzol selbst. Es entsteht zuerst, durch Addition von Chlor, ein Chlorid, welches dann in Salzsäure und gechlortes Sulfobenzid zu zerfallen im Stande ist:



Leitet man über geschmolzenes Sulfobenzid Chlor, so destillirt Sulfobenzidchlorid in gelben, öligen Tropfen über. Es ist in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich und lässt sich bei etwa  $150^\circ$  unzersetzt destilliren. Bei schnellem Erhitzen zerfällt es in Salzsäure und Bichlorsulfobenzid, welches sich im Hals der Retorte in gelben Krystallen absetzt. Erwärmen mit einer alkoholischen Kalilösung bewirkt dieselbe Zersetzung; die vom Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Krystalle von Bichlorsulfobenzid aus.

Das Bichlorsulfobenzid:  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 \cdot \text{S}\Theta_2$  bildet farblose Nadeln; es schmilzt bei etwa  $152^\circ$  und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es sublimirt schon unter dem Schmelzpunkt. Von wässrigen Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen, auch bei Destillation mit weingeistigem Kali geht ein Theil unzersetzt über, ein anderer Theil scheint Sulfobenzid zu regeneriren.

Eine andre Art der Darstellung des gechlorten Sulfobenzids wurde in neuester Zeit von Otto \*\*) in Anwendung gebracht. Lässt man nämlich Schwefelsäureanhydrid auf Monochlorbenzol einwirken, so entsteht, neben Monochlorbenzolsulfosäure (§. 329) auch gechlortes Sulfobenzid:  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 \cdot \text{S}\Theta_2$ . Es bildet lange, weisse Nadeln, die bei  $140^\circ$ — $141^\circ$  schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in heissem Weingeist lösen.

\*) Ann. Chem. Pharm. C. 213.

\*\*) Zeitschr. f. Chem. 1867. 143.

339. Nitroderivate des Sulfobenzids. Ob durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrobenzol ein nitriertes Sulfobenzid erhalten werden kann, ist noch nicht versucht. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfobenzid sind Mononitrosulfobenzid und Binitrosulfobenzid dargestellt worden; beide sind von Gericke \*) beschrieben.

Mononitrosulfobenzid:  $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_5 \end{matrix} \left\{ SO_2 \right.$ . Man erwärmt Sulfobenzid einige Zeit mit rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. Das Product giebt an heissen Alkohol einfach-nitriertes Sulfobenzid ab, während zweifach-nitriertes Sulfobenzid ungelöst bleibt. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich beim Erkalten eine harzartige Masse ab, die allmählig fest wird.

Das Mononitrosulfobenzid krystallisirt schwer; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man mikroskopische Krystalle. Es schmilzt bei  $90^\circ$ — $92^\circ$  und wird bei  $250^\circ$  vollständig zersetzt. Es ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem wenig, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Durch Reduction erzeugt es Monamidosulfobenzid. (§. 340).

Binitrosulfobenzid:  $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix} \left\{ SO_2 \right.$ . Es entsteht, wie eben schon erwähnt, schon bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Sulfobenzid. Man erhält es leichter wenn man Sulfobenzid mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erwärmt.

Es bildet kleine, weisse, seideglänzende; rhombische Tafeln, die sich in Wasser nicht, in Alkohol und Wasser selbst in der Wärme nur wenig lösen. Es schmilzt bei  $164^\circ$ , erstarrt wieder strahlig krystallinisch und sublimirt bei etwa  $320^\circ$  ohne Zersetzung zu erleiden. Von concentrirter Salpetersäure wird es gelöst; Alkalien sind ohne Wirkung, ebenso ein Gemisch von Salzsäure und chloresurem Kali. Von Schwefelwasserstoff wird es zu Biamidosulfobenzid reducirt. (§. 340).

340. Amidoderivate des Sulfobenzids. Man kennt ein Monamidosulfobenzid und ein Biamidosulfobenzid; beide entstehen durch Reduction der eben beschriebenen nitrierten Sulfobenzide (Gericke \*\*).

Monamidosulfobenzid:  $\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_5 \end{matrix} \left\{ SO_2 \right.$ . Die weingeistige Lösung des Mononitrosulfobenzids nimmt beim Erwärmen mit Schwefelammonium eine blutrothe Farbe an, es scheidet sich Schwefel aus und es entsteht Monamidosulfobenzid. Man säuert mit Salzsäure an, filtrirt,

\*) Ann. Chem. Pharm. C. 208.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. C. 209.

setzt Kali zu und reinigt das als gelblich-weissen Niederschlag ausfallende Amidosulfobenzid durch nochmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kali.

Das Amidosulfobenzid bildet weisse, mikroskopische Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Es besitzt, wie die meisten Amidoderivate, die Eigenschaft sich mit Säuren zu vereinigen und so salzartige Verbindungen zu erzeugen.

Das salzsaure Monamidosulfobenzid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HCl}$  bildet röhliche, gut ausgebildete, vierseitige Prismen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen und bei etwa  $90^\circ$  schmelzen. Es erzeugt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, die sich aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallinisch abscheidet, und die in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich ist.

Diamidosulfobenzid:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \end{matrix} \right\} \text{SO}_2$ . Es wird aus dem Dinitrosulfobenzid durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhalten. Es bildet kleine, vierseitige Prismen, schmilzt leicht, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, wird aber von alkalischen Flüssigkeiten nicht gelöst. Es verbindet sich mit Säuren, und zwar, weil es zweimal den Ammoniakrest  $\text{NH}_2$  enthält, beispielsweise mit 2 Mol. Salzsäure.

Das salzsaure Biamidosulfobenzid  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)]_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , krystallisirt in langgestreckten, vierseitigen, rhombischen Prismen, von röthlicher Farbe; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Platinchlorid erzeugt es ein entsprechendes Doppelchlorid, als braunrothen, undeutlich krystallinischen Niederschlag.

### Sulfoderivate des Toluols.

Die Sulfoderivate des Toluols sind verhältnissmässig gut untersucht. 341. Ausser der Toluolsulfosäure und ihren Salzen kennt man zunächst das ihr entsprechende Chlorid, Bromid und Amid. Man kennt ferner eine Nitrotoluolsulfosäure und eine Amidotoluolsulfosäure. Die Existenz des Sulfotoluols ist nachgewiesen, es ist aber bis jetzt nicht näher untersucht.

Aus dem Toluolsulfochlorid hat man die Toluolschwefligsäure und das Toluolsulphydrat dargestellt; aus letzterem das Toluolbisulfoxyd, dessen entsprechendes Benzolderivat bis jetzt nicht bekannt ist.

Alle diese Abkömmlinge des Toluols zeigen in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und Umwandlungen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Derivaten des Benzols. Sie sind im Allgemeinen schöner und leichter krystallisirbar.

Dass die meisten dieser Toluolderivate isomer sind mit entsprechenden Abkömmlingen des Benzylalkohols, wurde §. 316 schon erörtert.

Toluolsulphydrat (Metabenzylsulphydrat)\*):  $C_7H_7 \cdot SH = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{EH}_3 \\ \text{SH} \end{array} \right.$

Diese Verbindung wurde zu gleicher Zeit von Jaworsky und von Märcker dargestellt (März 1865). Sie entsteht bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Toluolsulfochlorid (§. 343.); gleichzeitig wird stets Toluolbisulfid gebildet.

Darstellung. Man bringt Toluolsulfochlorid mit Zink in einen Kolben und setzt ein noch heisses Gemisch von Schwefelsäure und Wasser zu, oder man trägt umgekehrt das Toluolsulfochlorid in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure ein. Das Toluolsulphydrat geht zum Theil direct, zum Theil bei nachheriger Destillation mit den Wasserdämpfen über und erstarrt in der Vorlage krystallinisch.

Das Toluolsulphydrat ist unlöslich in Wasser; es löst sich leicht in Aether und, namentlich in der Wärme, in Alkohol. Es krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit; aus Aether in grossen, weissen Blättern; aus Alkohol in schönen Krystallen. Es schmilzt bei  $42^{\circ},5$ ; siedet bei  $188^{\circ}$  und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Das Toluolsulphydrat geht durch Oxydation sehr leicht in Toluolbisulfid über. Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von Brom, durch oxydirende Gemische, und, beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen und namentlich einer Ammoniak enthaltenden alkoholischen Lösung, schon durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Erwärmt man das Sulphydrat mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, mit prachtvoll blauer Farbe auf.

Das Toluolsulphydrat bildet leicht salzartige Verbindungen.

Die alkoholische Lösung des Sulphydrats wirkt unter Erwärmung auf Quecksilberoxyd; beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung erhält man die Quecksilberverbindung:  $C_7H_7 \cdot S \left\{ \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{S} \end{array} \right\}$  in weissen Blättern von prächtigem Atlasglanz. Wird eine heisse, alkoholische Lösung von Toluolsulphydrat mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt, so scheidet sich eine Quecksilberchloridverbindung:  $C_7H_7 \cdot S \left\{ \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$  in seideglänzenden Blättchen aus. Bleisalze fallen aus der alkoholischen Lösung des Sulphydrats prachtvoll orangegelbe Flecken. Auch Silber-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Gold- und Platinsalze bewirken Fällung.

Toluolbisulfid (Metabenzylbisulfid)\*\*):  $C_7H_7 \left\{ \begin{array}{l} S_2 \\ S_2 \end{array} \right\} = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{EH}_3 \\ \text{EH}_3 \end{array} \right\} S_2$

Es entsteht, und zwar in beträchtlicher Menge, neben Toluolsulphydrat, bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Toluolsulfochlorid. Es

\*) Märcker, bes. Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 79; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865, 222.

\*\*\*) Märcker, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 87; CXL 87.

bleibt dann, weil es nicht flüchtig und in Wasser unlöslich ist, bei dem Zink zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden. Es bildet sich ferner, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, beim Verdunsten einer Lösung von Toluolsulphydrat in alkoholischem Ammoniak. Man erhält es endlich, neben Bromwasserstoffsäure, wenn man eine ätherische Lösung von Brom auf Toluolsulphydrat einwirken lässt.

Das Toluolbisulfid bildet grosse Nadeln oder Blätter. Es schmilzt bei  $41^{\circ}$  und bleibt beim Erkalten lange flüssig. Es ist unlöslich in Wasser; von Alkohol wird es namentlich in der Wärme leicht gelöst; in Aether ist es sehr löslich. Durch Wasserstoff entwickelnde Gemische wird es in Toluolsulphydrat umgewandelt. Bei Oxydation erzeugt es zunächst Toluolbisulfoxyd.

Toluolbisulfoxyd (Oxybenzylbisulfür):  $\text{C}_7\text{H}_7\left\{\begin{array}{l} \text{S}_2\text{O}_2 \\ \text{S}_2\text{O}_2 \end{array}\right.$  Märcker\*) erhielt diese Verbindung, neben Nitrotoluolsulfosäure (§. 344.), indem er Toluolsulphydrat mit kalter Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. zusammenbrachte. Sie entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des anfangs erzeugten Toluolbisulfids. Die Einwirkung der Salpetersäure ist sehr heftig; das Sulphydrat schmilzt und es scheidet sich ein beim Erkalten theilweise erstarrendes Oel aus, während Nitrotoluolsulfosäure in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die neue Verbindung rein.

Das Toluolbisulfoxyd bildet grosse, durchsichtige Prismen, die sich leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol lösen, aber in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei  $74^{\circ}$  und erstarrt bei derselben Temperatur. Seine alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid keine Fällung.

Toluolschwefligsäure \*\*).  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{O}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{H} \end{array}\right.$  Otto 342. erhielt diese Säure in ganz entsprechender Weise wie die homologe Benzolschwefligsäure. Man behandelt Toluolsulfochlorid, welches in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst ist, mit Natriumamalgam und zersetzt das gebildete Natronsalz durch Salzsäure.

Bei dieser Darstellung wird ein in heissem Alkohol lösliches Nebenproduct gewonnen, welches in schiefen rhombischen Säulen krystallisirt und bei  $75^{\circ}$ – $76^{\circ}$  schmilzt. Es hat die empirische Formel:  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SO}_2$ .

Die Toluolschwefligsäure krystallisirt aus Wasser in fettig anzufühlenden, rhombischen Tafeln von prächtigem Atlasglanz, oder aus verdünnten Lösungen in langen, zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln.

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 83.

\*\*) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 655.

Sie schmilzt bei  $85^\circ$  und ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Die Säure geht durch Oxydation sehr leicht in Toluolsulfosäure über; diese Umwandlung erfolgt schon durch den Sauerstoff der Luft, jedoch langsamer als bei Benzolschwefligsäure. Lässt man Chlor auf unter Wasser befindliche Toluolschwefligsäure einwirken, zweckmässig unter gelindem Erwärmen, so wird, neben Salzsäure, Toluolsulfochlorid (§. 343.) gebildet. Ganz ebenso wirkt Brom; man erhält Bromwasserstoffsäure und Toluolsulfobromid (§. 343.).

Salze. Das Silbersalz:  $C_7H_7 \cdot SO_2Ag$  bildet wasserfreie, irisirende Blättchen, die sich in siedendem Wasser etwas lösen. Das Barytsalz ( $C_7H_7 \cdot SO_2$ )<sub>2</sub> Ba ist wasserfrei, es bildet kleine, glänzende Blättchen, die sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und in Alkohol leichter lösen. Das Calciumsalz gleicht in Form und Löslichkeit dem Barytsalz, es enthält Krystallwasser:  $(C_7H_7 \cdot SO_2)_2 Ca + 8H_2O$ .

Der Toluolschwefligsäureäthyläther  $C_7H_7 \cdot SO_2(C_2H_5)$  entsteht leicht durch Erwärmen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol. Er ist flüssig; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

343. Toluolsulfosäure\*), Sulfotoluolsäure:  $C_7H_7 \cdot SO_3H = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_6H_3 \\ SO_3H \end{array} \right.$

Diese Säure wurde schon 1841 von Deville aus dem aus Tolubalsam gewonnenen Toluol dargestellt. Church erhielt sie zuerst aus dem Toluol des Steinkohlentheeröls, aber offenbar nicht in reinem Zustand, da der von ihm angewandte Kohlenwasserstoff kein reines Toluol war. Fittig und Tollens bereiteten sie aus synthetisch dargestelltem Methylbenzol; Otto erhielt sie durch Oxydation der Toluolschwefligsäure; Märcker, neben Nitrotoluolsulfosäure, bei Behandlung von Toluolsulfohydrat mit Salpetersäure.

Zur Darstellung der Toluolsulfosäure verfährt man genau wie bei Benzolsulfosäure. Wird Toluol mit gewöhnlicher Schwefelsäure, unter gelinder Erwärmung einige Zeit geschüttelt, so entsteht eine dicke Flüssigkeit, die allmählig strahlig krystallinisch erstarrt. Wendet man rauchende Schwefelsäure an, oder ein Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Säure, so erfolgt die Bildung rascher, aber das Product bleibt flüssig und krystallisirt erst durch Anziehen von Feuchtigkeit.

Die Toluolsulfosäure ist in Wasser sehr löslich; sie bildet kleine, blättrige, an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle:  $C_7H_7 \cdot SO_3H + H_2O$ , die bei  $104^\circ - 105^\circ$  schmelzen. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser, und auch in Alkohol löslich. Bei Einwirkung von Phosphorsuperechlorid liefern sie leicht Toluolsulfochlorid.

\*) Deville, Ann. Chem. Pharm. XLIV. 306; Church, Jahresb. 1855. 634; Fittig u. Tollens, Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 310; Märcker, ibid. CXXXVI. 85; Jaworsky, Zeitschr. f. Chemie. 1865. 220; Otto, ibid. 1866. 656.

Die wenigen über Toluolsulfosaure Salze vorliegenden Angaben sind folgende. Das Ammoniaksalz bildet sternförmige Gruppen; das Kalisalz ist wasserfrei, blättrig, in Wasser sehr löslich. Das Barytsalz schuppig krystallinisch, wasserfrei, sehr löslich. Das Bleisalz bildet bei sehr langsamem Abkühlen der Lösung lange Nadeln, gewöhnlich eine warzenförmige Krystallisation; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Toluolsulfosäure-äthyläther\*):  $C_7H_7 \cdot SO_3(C_2H_5)$ . Er entsteht leicht bei Einwirkung des Toluolsulfochlorids oder des Toluolsulfobromids auf Alkohol. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Er bildet schöne, dicke Prismen, die bei  $32^\circ$  schmelzen.

Toluolsulfochlorid\*\*), Sulfotoluolchlorid:  $C_7H_7 \cdot SO_2Cl$ . Diese Verbindung wurde von Fittig zuerst dargestellt, später von Jaworsky und Märcker untersucht. Sie entsteht leicht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf toluolsulfosaures Natron. Otto erhielt sie, indem er unter gelindem Erwärmen Chlor auf in Wasser befindliche Toluolschwefligsäure einwirken liess.

Zur Darstellung des Toluolsulfochlorids verfährt man genau wie für Benzolsulfochlorid. Man reibt trocknes toluolsulfosaures Natron mit Phosphorsuperchlorid zusammen, erwärmt einige Zeit und giesst in Wasser. Das Chlorid scheidet sich ölförmig aus, wird aber bald krystallinisch, und kann durch Umkrystallisiren aus Aether leicht gereinigt werden.

Das Toluolsulfochlorid krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit; es bildet schöne, rhombische Tafeln, bisweilen grosse Prismen. Es schmilzt bei  $68^\circ$ — $69^\circ$  und siedet bei  $250^\circ$  unter fast vollständiger Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Von Wasser wird es in der Kälte kaum, beim Kochen langsam, im zugeschmolzenen Rohr über  $100^\circ$  rasch zersetzt; es entsteht Toluolsulfosäure und Salzsäure. Wässrige Alkalien bewirken diese Zersetzung nur bei anhaltendem Kochen; alkoholische Lösungen rasch. Auf Alkohol wirkt das Chlorid schon in der Kälte allmähig ein; es bildet sich Toluolsulfosäure-äthyläther. Wässriges Ammoniak und festes kohlen-saures Ammoniak erzeugen leicht Toluolsulfamid. Lässt man auf eine Lösung von Toluolsulfochlorid in reinem und trockenem Aether Natrium-amalgam einwirken so entsteht Toluolschwefligsäure; bei Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird Toluolsulphydrat gebildet.

Das Toluolsulfochlorid löst sich unverändert in Salpeter-schwefelsäure, und wird selbst von starker Salpetersäure beim Kochen nicht

\*) Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 221; Otto, ibid. 1866. 657.

\*\*) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CVI. 280; Märcker, ibid. CXXXVI. 79; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 221; Otto, ibid. 1866. 657.

zersetzt (Jaworsky). Beim Erhitzen liefert es schweflige Säure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, die wahrscheinlich Monochlortoluol ist.

Toluolsulfobromid:  $C_7H_7 \cdot S \cdot O_2 \cdot Br$ . Otto\*) erhielt diese Verbindung indem er Brom auf in Wasser vertheilte Toluolschwefligsäure einwirken liess. Sie bildet lange, schief-rhombische Säulen, die sich nicht in Wasser, leicht in Aether oder Benzol lösen, und bei  $95^\circ$ — $96^\circ$  schmelzen. Mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak erzeugt es leicht Toluolsulfamid; mit Alkohol den Aethyläther der Toluolsulfosäure.

Toluolsulfamid\*\*):  $C_7H_7 \cdot S \cdot O_2 \cdot NH_2$ . Dieses Amid wurde schon von Fittig aus Toluolsulfochlorid dargestellt, später erhielt es Jaworsky auf dieselbe Weise, Otto dann aus dem Toluolsulfobromid. Es bildet sich leicht, wenn Toluolsulfochlorid mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht, oder mit kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben und das Product mit Wasser ausgezogen wird.

Es bildet schöne Krystalle, schmilzt bei  $140^\circ$ , und ist in Wasser unlöslich.

344. Nitrotoluolsulfosäure:  $C_7H_6(NO_2) \cdot S \cdot O_3H = C_6H_5(NO_2) \left\{ \begin{array}{l} O_3H \\ S \cdot O_3H \end{array} \right.$

Es scheinen zwei Modificationen der einfach nitrirten Toluolsulfosäure zu existiren (vgl. §. 330.). Die eine entsteht aus Nitrotoluol, bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. Die andere wird offenbar durch Nitriren der Toluolsulfosäure gebildet; sie ist, von Märcker durch Behandeln von Toluolsulhydrat mit Salpetersäure erhalten worden. Beide Säuren sind nur wenig untersucht und ihre, der Theorie nach wahrscheinliche Verschiedenheit ist daher nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nitrotoluolsulfosäure erhielt Märcker\*\*\*) indem er Toluolsulhydrat mit Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. zusammenbrachte. Sie bleibt in Lösung, während das Toluolbisulfoxyd auskrystallisirt. Durch Verdunsten der Lösung wird sie in zerfliesslichen Krystallen erhalten. Ihr Barytsalz bildet farblose, durchsichtige, vierseitige Tafeln, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol nicht lösen. Sie sind:  $(C_7H_6(NO_2) \cdot S \cdot O_3)_2 Ba + 2 H_2O$ , und werden bei  $110^\circ$  wasserfrei. Das Bleisalz bildet durchsichtige, sehr voluminöse Krystallblättchen:  $(C_7H_6(NO_2) \cdot S \cdot O_3)_2 Pb + 4 H_2O$ .

Paranitrotoluolsulfosäure†). Ausser den wenig zuverlässigen

\*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 657.

\*\*) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CVI. 279; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 222; Otto, ibid. 1866. 657.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 83.

†) Church, Jahresb. 1855. 694; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 222.

Angaben von Church liegen noch Versuche von Jaworsky über diese Säure vor. Sie entsteht, wenn rauchende Schwefelsäure in gelinder Wärme auf Nitrotoluol einwirkt. Ihr Barytsalz bildet glänzende, blaugelbe Krystalle:  $(\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ , die ihr Wasser bei  $120^\circ$  verlieren.

Amidotoluolsulfosäure:  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Man kennt bis jetzt nur eine Modification dieser Säure; sie entspricht der als Sulfanilid-säure bezeichneten Amidobenzolsulfosäure und ist von Sell\*), der sie darstellte, Sulfotolylaminsäure genannt worden. Man erhält sie, indem man in Toluidin langsam rauchende Schwefelsäure (2 Th.) einträgt, gelinde erwärmt und dann Wasser zusetzt. Die mit Thierkohle entfärbte und durch Eindampfen concentrirte Lösung liefert schöne, schwachgelbe Krystallnadeln der Säure. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr löslich; das Barytsalz bildet schöne, zu Gruppen angehäufte Blättchen; das Silbersalz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich.

Sulfotoluid. Es wurde schon erwähnt, dass das dem Sulfoben- 345. zid entsprechende Toluolderivat bis jetzt nicht näher untersucht ist. Deville \*\*) beobachtete, dass bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol, neben Toluolsulfosäure, ein Körper gebildet wird, der sich auf Zusatz von Wasser als glänzendes, krystallinisches Pulver ausscheidet; er ist wahrscheinlich Sulfotoluid.

Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe:  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ .

Für das Aethyl-benzol kennt man nur die Sulfosäure; für das 346. mit ihm isomere Dimethylbenzol (Xylol) dagegen hat man aus der Sulfosäure noch das Xylolsulfochlorid erhalten und durch dessen Reduction die Xylolschwefligsäure und das Xylolsulphydrat. Man kennt ausserdem die Amidoxyloisulfosäure.

Aethylbenzol. Die Aethylbenzolsulfosäure:  $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  =  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$ , würde von Fittig und Tollens\*\*\*) dargestellt. Sie bildet farblose, sehr zerfliessliche Nadeln. Ihr Kalksalz ist in Wasser sehr löslich und bleibt beim Verdunsten als glänzende, durchscheinende Salzmasse. Das Barytsalz ist wasserfrei, es bildet sternförmig vereinigte, blasse, seideglänzende Nadeln, die in Wasser verhältnissmässig schwer löslich sind.

Xylol, Dimethylbenzol:

Xylolsulphydrat:  $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{SH} = \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SH}$ . Yssel de

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 155.

\*\*) ibid. XLIV. 306.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 312.

Schepper\*) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Xylolsulfochlorid. Sie ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Siedp.  $213^{\circ}$ . Die Quecksilberverbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, seideglänzenden Schuppen. Die Bleiverbindung wird aus alkoholischen Lösungen als schön gelbes Pulver erhalten. Die Kupfer- und Silberverbindungen sind blassgelbe, wenig beständige Niederschläge.

Von Brom und von Phosphorsuperchlorid wird das Xylolsulphydrat heftig angegriffen; es entsteht wahrscheinlich Xylolbisulfid.

Xylolschweflige Säure:  $C_8H_9 \cdot SO_2H = C_8H_3(CH_3)_2 \cdot SO_2H$ , entsteht, nach vorläufigen Angaben von Otto\*\*), bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Xylolsulfochlorid. Sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden, bildet vielmehr ein dickflüssiges Oel.

Xylolsulfosäure, Xylolschwefelsäure\*\*\*):  $C_8H_9 \cdot SO_3H = C_8H_3(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ . Die Angaben von Church beziehen sich auf sehr unreines Xylol und sind daher ohne Werth. Beilstein und Wahlforss stellten die Säure aus dem Xylol des Steinkohlentheers dar; Fittig und Glinzer aus synthetischem Dimethylbenzol, welches aus Toluol und Methyljodid bereitet worden war. Das Xylol vereinigt sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn man das Gemisch, unter öfteren Umschütteln im Wasserbad erwärmt; das Product erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Wird rauchende Schwefelsäure angewandt, so erfolgt die Verbindung rascher.

Die Xylolsulfosäure ist krystallisirbar und in Wasser ausnehmend löslich; bei trockner Destillation regenerirt sie Xylol. Das Natronsalz liefert bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Xylolsulfochlorid.

Salze der Xylolsulfosäure. Das Kalisalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen. Das Barytsalz:  $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$  bildet glänzende, zu kuglichen Aggregaten vereinigte Schuppen; es verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure, und ist in Wasser sehr löslich. Das Kalksalz, das Bleisalz und das Kupfersalz sind in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich; das letztere wird aus alkoholischer Lösung als hellgrünblaue, glänzende Krystalle erhalten:  $(C_8H_9 \cdot SO_3)Cu + 6H_2O$ .

Xylolsulfochlorid †):  $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$ . Man erhält diese Verbindung als gelbliches, nicht destillirbares Oel, indem man trocknes Xylol-

\*) Zeitschr. f. Chemie. 1865. 360.

\*\*) ibid. 1866. 583.

\*\*\*) Church, Jahresb. 1855. 634; Beilstein und Wahlforss, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 38; Fittig und Glinzer, ibid, CXXXVI. 305.

†) Yssel de Schepper, Zeitschr. f. Chem. 1865. 360.

sulfosaurem Natron zusammenreibt, das Gemisch erwärmt, und das Product in Wasser giesst. Durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird das Xylolsulfochlorid zu Xylolsulphydrat reducirt; lässt man auf seine ätherische Lösung Natriumamalgam einwirken, so entsteht Xylolschwefligsäure.

Amidoxyloisulfosäure, Xylidinschwefelsäure:  $C_8H_8(NH_2).SO_3H = C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2.SO_3H$ . Deumelandt\*) erhielt diese Säure indem er schwefelsaures Xylidin (Amidoxylo §. 112.) mit Schwefelsäure erhitze. Sie krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung in Nadeln und ist in Wasser so wenig löslich, dass sie aus ihren Salzen gefällt werden kann. Ihr Barytsalz bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind.

#### Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe: $C_9H_{12}$ .

Man kennt, wie früher erörtert (§. 31.) vier Kohlenwasserstoffe <sup>347.</sup> von der empirischen Formel:  $C_9H_{12}$ . Das Trimethylbenzol oder Pseudocumol, das Aethylmethylbenzol (Aethyltoluol), das Propylbenzol oder Cumol, und ausserdem noch das Mesitylen, welches in neuester Zeit ebenfalls als eine Modification des Trimethylbenzols und zwar als symmetrisches Trimethylbenzol:  $C_6(CH_3)H(CH_2)H(CH_3)H$ , erkannt worden ist. Für alle diese Substanzen, mit Ausnahme des Aethyl-methylbenzols kennt man die Sulfosäuren; für das Trimethylbenzol ausserdem das Sulfochlorid, das Sulphydrat und die dem Sulfobenzid entsprechende Verbindung.

Trimethylbenzol, Pseudocumol\*\*). Aus dem synthetisch bereiteten Trimethylbenzol (Methylxylo) ist von Fittig und Ernst die Sulfosäure dargestellt worden; die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pseudocumol des Steinkohlentheers entstehenden Producte sind von Beilstein und Kögler untersucht. Unreine Pseudocumolsulfosäure und ihr Barytsalz, hatten Gerhardt und Cahours schon 1840 aus dem von Pelletier und Walter durch Destillation von Harz gewonnenen, und als Retinoyl bezeichneten Kohlenwasserstoff dargestellt. De la Rue und Müller hatten dieselbe Säure aus den Kohlenwasserstoffen des Erdöls von Burmah erhalten.

Pseudocumolsulfosäure, Trimethylbenzolsulfosäure:  $C_9H_{11}.SO_3H = C_6H_2(CH_3)_3.SO_3H$ . Das Pseudocumol vereinigt sich beim Erwärmen leicht mit Schwefelsäurehydrat; Zusatz von rauchender Schwefelsäure beschleunigt die Einwirkung. Rauchende Schwefelsäure erzeugt, neben der Sulfosäure noch ein festes, in Wasser, Alkohol, Aether und

\*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 22.

\*\*) Beilstein und Kögler, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 320; Fittig und Ernst, ibid. CXXXIX. 188; Gerhardt und Cahours, ibid. XXXVIII. 94; De la Rue und Müller, Jahresb. 1856. 606.

Benzol unlösliches Product, welches vielleicht das dem Sulfo-benzid entsprechende Sulfo-pseudocumid ist.

Die Pseudocumolsulfosäure ist noch nicht krystallisirt erhalten worden; sie regenerirt bei trockner Destillation Pseudocumol. Ihr Barytsalz:  $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$  ist körnig krystallinisch und verliert sein Krystallwasser noch nicht bei  $150^\circ$  wohl aber bei  $170^\circ$ — $180^\circ$ . Das Natronsalz, das Kalisalz, das Bleisalz und das Kupfersalz sind in Wasser sehr löslich.

Pseudocumolsulfochlorid bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Natronsalz der Pseudocumolsulfosäure. Es liefert bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure das: Pseudocumolsulphydrat:  $C_9H_{11} \cdot SH$ ; dieses ist fest; es krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen; es schmilzt bei  $86^\circ$ — $87^\circ$  und siedet bei etwa  $235^\circ$ .

Propylbenzol, Cumol. Aus dem aus Cuminsäure dargestellten Cumol haben Gerhardt und Cahours\*) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure die entsprechende Sulfosäure erhalten:

Die Cumolsulfosäure:  $C_9H_{11} \cdot SO_3H = C_6H_4(C_3H_7) \cdot SO_3H$  bildet sehr lösliche Salze. Ihr Barytsalz stellt schöne, perlmutterglänzende Blättchen dar, die sich leicht in Wasser und auch in Alkohol lösen; es ist bei  $100^\circ$  wasserfrei.

Mesitylen. Das aus Aceton dargestellte Mesitylen (§. 31.) verbindet sich langsam mit Schwefelsäurehydrat, rasch mit rauchender Schwefelsäure. Die entstehende Mesitylensulfosäure\*\*):  $C_9H_{11} \cdot SO_3H$  bildet ein in Wasser sehr lösliches Barytsalz, welches bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in grossen, völlig durchsichtigen und sehr regelmässig ausgebildeten Würfeln krystallisirt. (Fittig). Das Bleisalz bildet schöne Nadeln; es ist in Wasser und in Alkohol sehr löslich. Das Silbersalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

#### Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe: $C_{10}H_{14}$ .

348. Man kennt nur die Sulfosäure des synthetisch dargestellten Aethyl-dimethylbenzols (Aethylxylols), des aus Römisch-Kümmelöl dargestellten  $\alpha$ -Cymols und des aus Kampher bereiteten  $\beta$ -Cymols. (vgl. §. 32.).

Aethyl-dimethylbenzolsulfosäure, Aethylxylolsulfosäure.  $C_{10}H_{14} \cdot SO_3H = C_6H_2(C_2H_5)_2(C_2H_5) \cdot SO_3H$ . Sie wurde von Fittig und Ernst\*\*\*) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aethyl-

\*) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 92.

\*\*\*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 134; Fittig, Zeitschr. f. Chemie. 1865. 546.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 195.

xylo! erhalten. Das Kalisalz und das Barytsalz sind in Wasser und Alkohol sehr löslich und schlecht krystallisierbar.

$\alpha$ -Cymolsulfosäure\*):  $C_{10}H_{13} \cdot SO_3H$ . Die aus dem  $\alpha$ -Cymol des Römisch-Kümmelöls entstehende Sulfosäure wurde von Gerhardt und Cahours zuerst dargestellt und von Sieveking näher untersucht.

Das Natronsalz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, seidglänzende Nadeln:  $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$ , die erst bei  $170^\circ$  wasserfrei werden. Das Barytsalz:  $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba + 3H_2O$  scheidet sich aus sehr concentrirter Lösung in Form rhombischer, perlmutterglänzender Blättchen ab, es wird bei  $170^\circ$  wasserfrei. Das Kalksalz ist dem Barytsalz sehr ähnlich; es enthält ebenfalls 3 Mol. Krystallwasser. Das Kupfersalz bildet hellgrüne, seidglänzende Krystalle. Das Silbersalz ist schwer krystallisierbar, das Bleisalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. (Sieveking).

$\beta$ -Cymolsulfosäure\*\*):  $C_{10}H_{13} \cdot SO_3H$ . Das aus Campher dargestellte  $\beta$ -Cymol erzeugt, nach Delalande's Versuchen, eine Sulfosäure, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine, zerfliessliche Krystalle bildet.

Ihr Barytsalz ist:  $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$ , es stellt krystallinische Blättchen dar. Das Bleisalz:  $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Pb + 4H_2O$  wird aus heisser, wässriger Lösung als perlmutterglänzende Blättchen erhalten; es wird bei  $120^\circ$  wasserfrei.

#### Sulfoderivate des Amylbenzols.

Die Amylbenzolsulfosäure:  $C_{11}H_{15} \cdot SO_3H = C_6H_4(C_5H_{11}) SO_3H$  <sup>349.</sup> wurde von Fittig und Tollens\*\*\*) aus synthetisch bereitetem Amylbenzol dargestellt. Die freie Säure bildet eine krystallinische, an feuchter Luft zerfliessliche Masse.

Das Kalisalz:  $C_{10}H_{15} \cdot SO_3K + H_2O$  ist strahlig krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Natronsalz krystallisirt schlecht. Das Barytsalz krystallisirt mit bemerkenswerther Leichtigkeit in langen, seidglänzenden Nadeln; es ist in heissem Wasser löslich, wird aber von kaltem Wasser so wenig gelöst, dass selbst verdünnte Lösungen der Säure auf Zusatz von Chlorbaryum nach kurzer Zeit schöne Nadeln abscheiden. Das Kalksalz wird nur aus concentrirten Lösungen gefällt; aus warmer Lösung erhält man glänzende Krystalschuppen. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen glänzenden Nadeln; es ist so unlöslich, dass selbst die verdünnte Lösung der Säure von Silbersalzen gefällt wird.

#### Sulfosäuren der Phenole.

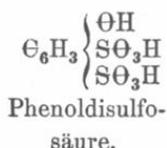
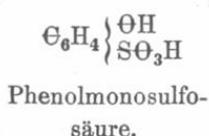
Es wurde früher bereits erwähnt (§. 188.), dass die Monoxyl- 350.

\*) Gerhardt u. Cahours, Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 104. Sieveking, ibid. CVI. 260.

\*\*\*) Delalande, ibid. XXXVIII. 342.

\*\*\*) ibid. CXXXI. 315.

derivate des Benzols und der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, in derselben Weise wie diese Kohlenwasserstoffe selbst, Sulfosäuren zu erzeugen im Stande sind. Man hat bis jetzt nur ein oder zwei Wasserstoffatome der Phenole durch den Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  ersetzen können, und man hat so Monosulfosäuren und Disulfosäuren erhalten. Z. B.:



Der chemische Charakter dieser Verbindungen ergibt sich leicht aus der eben mitgetheilten Ansicht über ihre Constitution. Sie sind wohlcharakterisirte, und sogar energische Säuren, weil sie den von der Schwefelsäure herrührenden Rest  $\text{SO}_3\text{H}$  enthalten. Sie zeigen andererseits, bis zu einem gewissen Grade, die für das Phenol charakteristischen Eigenschaften; der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann also durch Metalle und auch durch Radicale vertreten werden, und der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff ist in geeigneten Bedingungen der Substitution fähig.

#### Monosulfosäuren.

351. Es braucht kaum noch besonders erwähnt zu werden, dass für die vom Phenol sich herleitende Monosulfosäure drei verschiedene Modificationen möglich sind, die sich den §. 198 zusammengestellten drei Reihen von Biderivaten des Benzols anschließen.

Man kennt bis jetzt, mit Sicherheit, zwei dieser Modificationen. Beide entstehen bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol. Die eine entspricht, wie sich dies aus ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kali ergibt, dem Resorcin, die andre dem Brenzcatechin. Die erstere gehört demnach der Parareihe an, und mag als Phenolparasulfosäure bezeichnet werden; die dem Brenzcatechin entsprechende, der Metareihe zugehörige Modification, ist hier als Phenolmetasulfosäure beschrieben.

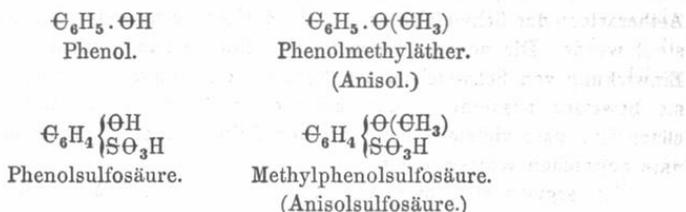
Eine mit diesen beiden Sulfosäuren gleichzusammengesetzte Verbindung bildet sich bei Zersetzung der aus Amidobenzolsulfosäure entstehenden Diazobenzolsulfosäure (§. 335.) durch siedendes Wasser. Es ist bis jetzt nicht ermittelt, ob die so dargestellte, nur sehr unvollständig untersuchte Phenolsulfosäure mit einer der aus Phenol entstehenden identisch ist, oder ob sie vielleicht die dritte Modification darstellt.

Chemischer Charakter. Die Phenolparasulfosäure und die Phenolmetasulfosäure besitzen beide genau den Charakter, welcher durch die ihnen gemeinsame rationelle Formel ausgedrückt wird.

Sie sind zunächst starke einbasische Säuren, weil sie einmal den von der Schwefelsäure herrührenden Rest  $\text{SO}_3\text{H}$  enthalten.

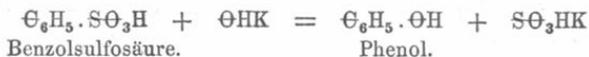
Sie können ausserdem Salze erzeugen, in welchen eine grössere Menge von Metall enthalten ist, weil auch der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff, gerade wie in dem Phenol selbst, durch Metalle ersetzt werden kann.

Man kann weiter den der Hydroxylgruppe zugehörigen Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten; also Verbindungen darstellen, die zu den Phenolsulfosäuren, aus welchen sie gebildet werden, in derselben Beziehung stehen, wie die Anisole (Phenoläther) zu dem Phenol. Z. B.:

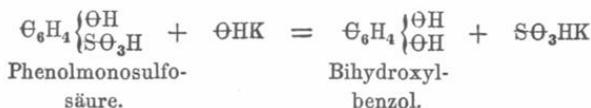


Der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff muss endlich durch Haloide oder auch durch die Nitrogruppe vertretbar sein. Derartige substituirte Sulfosäuren können z. B. dadurch bereitet werden, dass man ein Substitutionsderivat des Phenols durch Einwirkung von Schwefelsäure in eine Sulfosäure umwandelt. Einzelne dieser substituirten Phenolsulfosäuren sind für die Theorie insofern von Interesse, als sie auf die Constitution der Phenolsulfosäure selbst ein helles Licht werfen. Es gilt dies namentlich von den Nitrophenolsulfosäuren. Da nämlich das Nitrophenol, veranlasst durch die in ihm enthaltene Nitrogruppe, seinen Hydroxylwasserstoff mit Leichtigkeit gegen Metalle austauscht, so muss die aus ihm entstehende Nitrophenolmonosulfosäure das Verhalten einer zweibasischen Säure zeigen; vgl. §. 353.

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigen die beiden Phenolmonosulfosäuren, wie Kekulé vor Kurzem gefunden hat, gegen schmelzendes Kalihydrat. Geradeso wie die aus Benzol entstehende Benzolsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Phenol (Monoxylbenzol) und schwefligsaures Kali erzeugt:



so liefern die aus Phenol erhaltenen Phenolmonosulfosäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat Bihydroxylbenzol und schwefligsaures Kali.



In beiden Fällen wird der Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  gegen den Wasserrest  $\text{OH}$  ausgetauscht.

Die beiden Modificationen der Phenolmonosulfosäure müssen natürlich zur Bildung zweier Modificationen des Bihydroxybenzols Veranlassung geben. Es wurde oben bereits erwähnt, dass aus der Phenolpara-sulfosäure Resorcin erhalten wird, während die Phenolmetasulfosäure Brenzcatechin erzeugt.

Es wurde früher schon erörtert (§. 300), dass das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol bisher allgemein als der saure Phenyläther der Schwefelsäure angesehen und den aus den gewöhnlichen Alkoholen entstehenden Aetherarten der Schwefelsäure, z. B. der Aethylschwefelsäure, an die Seite gestellt wurde. Die neueren Versuche von Kekulé haben zunächst gezeigt, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Säuren gebildet werden; sie beweisen ausserdem, dass keine dieser Säuren eine Aetherart der Schwefelsäure ist, dass vielmehr beide als den Substitutionsproducten analoge Sulfoderivate angesehen werden müssen.

Es ergibt sich dies aus dem was oben über den chemischen Charakter der Phenolmonosulfosäuren angegeben wurde; und besonders aus folgenden Thatsachen.

Beide Modificationen der Phenolmonosulfosäuren können mit Wasser oder wässrigen Alkalien gekocht werden ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden; erst beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt Zersetzung ein. Dabei werden indessen nicht Phenol und Schwefelsäure gebildet — wie dies von der wahren Phenylschwefelsäure hätte erwartet werden dürfen — es entsteht vielmehr, neben schweflicher Säure, ein Bihydroxyderivat des Benzols.

Durch Einführung von Alkoholradicalen in die Phenolmonosulfosäuren entstehen ätherartige Verbindungen, die noch wohlcharakterisirte Sulfosäuren sind.

Die vom Nitrophenol sich herleitende Nitrophenolsulfosäure ist eine zweibasische Säure; der dem Schwefelsäurerest und der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff können mit Leichtigkeit gegen Metalle ausgetauscht werden.

Was hier von den Sulfosäuren des Phenols selbst bemerkt wurde, ist natürlich, im Allgemeinen wenigstens, auch auf diejenigen Sulfosäuren anwendbar, welche sich von den mit dem wahren Phenol homologen Substanzen ableiten. Derartige Sulfosäuren sind indessen bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht.

352. Phenolmonosulfosäuren:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol wurde zuerst von Laurent\*) und später von Freund\*\*) untersucht; Laurent ermittelte seine Zusammensetzung und schrieb ihm eine der Aethylschwefelsäure analoge Constitution zu; Freund untersuchte namentlich die Salze der Säure genauer und unterwarf die freie Säure der trocknen Destillation. In neuester

\*) Laurent, Journ. f. pract. Chem. XXV. 408.

\*\*) Freund, Ann. Chem. Pharm CXX. 85.

Zeit hat Kekulé\*) dargethan, dass durch Behandlung von Phenol mit Schwefelsäure keine der Aethylschwefelsäure analoge Phenylschwefelsäure erhalten wird, dass vielmehr zwei verschiedene Sulfosäuren entstehen, die als Phenolparasulfosäure und Phenolmetasulfosäure bezeichnet werden.

Im Folgenden werden zunächst die auf die reinen Säuren bezüglichen Angaben zusammengestellt, und dann die Resultate der früheren Untersuchungen, welche sich auf die nicht getrennten Gemische beziehen, sowie die wenigen Angaben über die von Schmitt aus Diazobenzolsulfosäure dargestellte Phenolsulfosäure beigelegt.

**Darstellung.** Man vermischt gleiche Theile Phenol und Schwefelsäure, erwärmt die Masse kurze Zeit im Wasserbade, löst die nach einigen Tagen entstandene Krystallmasse in Wasser, entfernt aus der Lösung die freie Schwefelsäure durch kohlen sauren Baryt oder kohlen saures Bleioxyd und verwandelt in Salze. Zur Trennung der beiden Säuren können die in Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften stark verschiedenen Kalisalze benutzt werden. Eine Lösung der beiden Salze setzt Anfangs verlängerte, sechsseitige Tafeln von phenolparasulfosaurem Kali ab; aus der Mutterlauge erhält man eine gemischte Krystallisation, die neben den schwach gefärbten Tafeln des vorigen Salzes noch farblose spiesige Krystalle von phenolmetasulfosaurem Kali enthält; die letzten Mutterlaugen liefern fast nur Nadeln des letzteren Salzes. Um aus diesen Kalisalzen die Säuren wieder abzuscheiden, führt man durch Fällung mit Bleiessig in basische Bleisalze über und zersetzt diese, nach gehörigem Auswaschen, durch Schwefelwasserstoff. Durch freiwillige Verdunstung der zuvor auf dem Wasserbade eingeeengten Säurelösungen erhält man die Säuren in nadelförmigen Krystallen.

Bei der Darstellung der Phenolmonosulfosäuren muss ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure und allzulanges Erwärmen vermieden werden, weil sonst Phenoldisulfosäure gebildet wird, deren Anwesenheit die Reindarstellung und Trennung der phenolmonosulfosauren Salzen sehr erschwert.

**Phenolparasulfosäure.** Die Salze derselben sind sämmtlich leicht löslich in Wasser, die meisten werden auch von Weingeist gelöst. Sie sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der Phenolmetasulfosäure und zeichnen sich zum Theil durch eine aussergewöhnliche Krystallisirbarkeit aus. Desshalb lässt sich auch für die Reindarstellung derselben fast immer die Trennung der Kalisalze umgehen, und man kann direct das mittelst kohlen saurem Baryt vom Schwefelsäureüberschuss befreite Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol mit der betreffenden Base neutralisiren und das Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigen.

Das Kalisalz:  $\Theta_6\text{H}_5\Theta.\text{SO}_3\text{K}$  krystallisirt in verlängerten, hexagonalen Tafeln, die meist schwach gelblich gefärbt sind. Es ist wasserfrei und verträgt eine Temperatur von  $180^\circ$  ohne Zersetzung. Wird es in schmelzendes Kalihydrat

\*) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867, 197 und unveröffentlichte Versuche.

eingetragen, so entsteht Resorcin (§. 273) neben schwefligsaurem Kali. Das Natronsalz:  $C_6H_5O.SO_3Na + 2H_2O$  stellt farblose, prismatische Krystalle dar, die das Wasser bei  $100^\circ$  verlieren. Das Kupfersalz wird durch Zersetzung des Baryt- oder Bleisalzes mit überschüssigem Kupfervitriol, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Eine heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten lange, aber verhältnissmässig dünne, blass grünblaue Prismen ab, denen die Zusammensetzung  $[C_6H_5O.SO_3]_2Cu + 6H_2O$  zukommt. Beim längeren Verweilen in der Mutterlauge gehen dieselben in ein anderes Salz über, das auch durch freiwilliges Verdunsten der Lösungen erhalten wird. Dieses Salz:  $[C_6H_5O.SO_3]_2Cu + 10H_2O$  hat die Farbe des Kupfervitriols und ist durch die Schönheit der Krystalle besonders charakterisirt. Das neutrale Bleisalz:  $[C_6H_5O.SO_3]_2Pb + 2H_2O$  bildet äusserst feine, lange, zu Warzen gruppirte Nadeln von Seideglanz, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Ein basisches Bleisalz entsteht beim Fällen von phenolparasulfosaurem Natron mit Bleiessig. Es stellt einen weissen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag dar. Das Silbersalz ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, zu Warzen gruppirten Nadeln.

Phenolmetasulfosäure. Das Kalisalz:  $C_6H_5O.SO_3K + 2H_2O$  krystallisirt in langen farblosen Spiessen, die in Wasser sehr löslich sind und die das Wasser bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  verlieren. Es verträgt eine Temperatur von  $180^\circ$  ohne zersetzt zu werden und liefert, mit Kalihydrat geschmolzen, Brenzcatechin (§. 271). Das Natronsalz ist äusserst löslich und wird nur schwierig in unbedeutlichen Krystallen erhalten. Das Kupfersalz bildet blassgrüne Prismen. Das Bleisalz krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung.

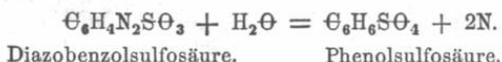
Nach den älteren Angaben von Freund bildet das phenylschwefelsaure Kali kleine, weisse, seideglänzende Krystalle, die ein Molecül Krystallwasser enthalten. Es zerfällt, nach Angaben von Vogel\*), bei Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Chlor, in Trichlorphenol und schwefelsaures Kali. Das Barytsalz erhielt Freund in warzenförmigen,  $(C_6H_5SO_4)_2Ba + 3H_2O$  zusammengesetzten Krystallen, die das Wasser bei  $100^\circ$  verlieren. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol, Einengen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, Abdestilliren des Weingeists und Umkrystallisiren aus Wasser erhielt Freund verschiedene Kupfersalze, von denen zwei mit den oben beschriebenen Phenolparasulfosäuresalzen identisch sind. Ein drittes Salz:  $(C_6H_5SO_4)_2Cu + 4H_2O$  schied sich aus der Mutterlauge aus; es stellt grüne luftbeständige Krystalle dar, die durch Umkrystallisiren unter verschiedenen Bedingungen immer in grünen Krystallen erhalten wurden; es gehört offenbar der Phenolmetasulfosäure zu. Das Kobaltsalz:  $(C_6H_5SO_4)_2Co + 8H_2O$  bildet schöne, luftbeständige Krystalle von der Farbe des Kobaltvitriols, die das Krystallwasser erst vollständig bei  $180^\circ$  verlieren. Das Nickelsalz:  $(C_6H_5SO_4)_2Ni + 4H_2O$  wurde in smaragdgrünen, luftbeständigen Krystallen erhalten.

Die Phenylschwefelsäure erhielt Freund durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff, Erhitzen der vom Schwefelkupfer getrennten Lö-

\*) Jahresber. 1865. 523.

sung bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Einengen über Schwefelsäure. Sie stellte dann feine, weisse Nadeln dar, die sich leicht in Wasser lösen. Bei Destillation zerlegt sich die Säure in Phenol und Schwefelsäure; gleichzeitig treten schweflige Säure und Kohle auf. (Freund).

Was die von Schmitt\*) durch Zersetzung der (§. 335) beschriebenen Diazobenzolsulfosäure erhaltene Phenolsulfosäure betrifft, so liegen darüber nur sehr unvollständige Angaben vor. Schmitt erhielt dieselbe durch Zersetzung der genannten Diazoverbindung durch kochendes Wasser:



Die Säure konnte nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden, und die Salze wurden meist nur durch starkes Eindampfen in der Form krystallinischer Rückstände dargestellt.

Substitutionsderivate der Phenolsulfosäuren. Wenn in 353. den eben abgehandelten Phenolsulfosäuren der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff ganz oder theilweise durch Chlor, Brom, Jod oder die Nitrogruppe vertreten wird, so entstehen Substitutionsproducte dieser Säuren. Derartige Verbindungen sind bis jetzt nur sehr wenige dargestellt und noch weniger genauer untersucht.

Für Darstellung solcher substituierter Sulfosäuren bieten sich im Allgemeinen zwei verschiedene Wege, nämlich directe Substitution der Sulfosäure, und Einführung der Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  in substituierte Phenole. Der erste Weg ist bis jetzt kaum versucht. Vogel beobachtete, dass bei Einwirkung von Chlor auf phenolsulfosaures Kali Trichlorphenol und schwefelsaures Kali gebildet werden; es ist indessen kaum zweifelhaft, dass auch so unter geeigneten Bedingungen Substitutionsproducte erhalten werden können. Nach der zweiten Methode hat Kekulé substituierte Sulfosäuren dargestellt, welche die Nitrogruppe enthalten. Voraussichtlich werden sich so auch Chlor, Brom und Jod enthaltende Phenolsulfosäuren erzeugen lassen, bis jetzt sind indessen in dieser Richtung kaum Versuche angestellt.

Trichlorphenol löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure; die Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. Von englischer Schwefelsäure scheint Trichlorphenol nicht angegriffen zu werden, insofern Piria dasselbe darstellt, indem er Chlor auf Saligenin einwirken lässt, und dann über Schwefelsäurehydrat destillirt.

Es braucht kaum noch besonders darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass Substitutionsproducte von Phenolsulfosäuren sich auch noch

\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 148.

durch andere Reactionen darstellen lassen. Man kann z. B. von einer amidirten Benzolsulfosäure ausgehen, mit dieser Substitution vornehmen, dann diazotiren und durch Wasser zersetzen. Auf diese Weise hat z. B. Schmitt eine Bibromphenolsulfosäure dargestellt.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass bis jetzt nur zwei hierher gehörige Verbindungen genauer bekannt sind. Es sind die eben erwähnte Bibromphenolsulfosäure und die von Kekulé aus Nitrophenol dargestellte Nitrophenolsulfosäure. Für einige andere ist die Bildung beobachtet. So liefert auch das Orthonitrophenol und das Binitrophenol bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure Sulfoderivate. (Kekulé).

Was den chemischen Charakter dieser substituirtten Sulfosäuren betrifft, so setzt sich derselbe aus dem Verhalten der normalen Sulfosäuren und den Eigenschaften der Phenolsubstitutionsproducte zusammen. Die substituirtten Sulfosäuren unterscheiden sich von den normalen Sulfosäuren hauptsächlich dadurch, dass in ihnen, ganz wie in den substituirtten Phenolen selbst, der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff mit grösserer Leichtigkeit unter Bildung gut charakterisirter Salze, durch Metalle vertreten werden kann, so dass 2 Reihen von Salzen existiren; solche, in denen nur der der Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  zugehörige Wasserstoff diese Vertretung erfahren hat, und solche, in denen auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metalle ersetzt ist. Salzartige Verbindungen, die nur den der Hydroxylgruppe zugehörigen Wasserstoff vertreten enthalten, sind bis jetzt nicht dargestellt. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass für die substituirtten Modificationen der Sulfoderivate, welche die Nitrogruppe enthalten, wieder alle die Umwandlungen möglich sind, deren die nitrirten Phenole fähig sind, wie z. B. Amidiren, Diazotiren etc.

354. Dibromphenolsulfosäure, (Oxybibromphenylschwefelsäure):  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{OH}$ . Schmitt \*) erhielt diese Verbindung durch Zersetzung der §. 335 beschriebenen Diazodibrombenzolsulfosäure durch siedendes Wasser. Die so entstehende saure Flüssigkeit wird mit kohlen-saurem Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man erhält so das Ammoniak-salz der Säure als schwach gelbliche, strahlig krystallinische Masse. Durch Fällen einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung mit Chlorbaryum gewinnt man das Baryt-salz:  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{OHSO}_3)_2\text{Ba}$ , das durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Nadeln erhalten wird. Andere Salze sind bis jetzt nicht dargestellt, und auch über die freie Säure fehlen weitere Angaben.

Nitrophenolsulfosäure \*\*):  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{OH}$ . Entsteht bei

\*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 161.

\*\*) Kekulé, unveröffentlichte Versuche.

Behandlung von Nitrophenol (§. 209 mit rauchender Schwefelsäure. (Kekulé).

Darstellung. Man übergiesst gepulvertes Nitrophenol mit schwach überschüssiger rauchender Schwefelsäure, lässt unter öfterem Umschütteln einige Tage einwirken, und vollendet die Reaction durch gelindes Erwärmen. Wird die Mischung gleich Anfangs auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt unter heftiger Reaction Zersetzung ein. Das Product der Einwirkung wird in kochendem Wasser gelöst, und von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Nitrophenol abfiltrirt. Wird diese Flüssigkeit, unter Kochen, mit kohlen saurem Baryt oder Blei neutralisirt, so entsteht zunächst eine blassgelbe Lösung der sauren Salze. Führt man mit dem Eintragen der kohlen sauren Salze fort, so wird die Lösung tiefgoldgelb, und es scheiden sich selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig lösliche Salze aus, welche zwei Aeq. Metall enthalten. Man hört daher zweckmässig mit dem Eintragen der kohlen sauren Salze auf, sobald die Lösung dunkler gelb zu werden beginnt, oder auch sobald die noch vorhandene Schwefelsäure ausgefällt ist. Man entfernt das gelöste Blei, oder den gelösten Baryt durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und stellt aus der filtrirten Flüssigkeit direct Salze dar.

Die Nitrophenolsulfosäure ist krystallisirbar. Sie stellt blassgelbe, flache wasserhaltige Nadeln oder Prismen dar, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger lösen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, von denen einige durch grosse Schönheit ausgezeichnet sind. Die Salze mit ein Aeq. Metall sind meist blassgelb; die mit zwei Aeq. Metall dunkelgelb oder orangeroth.

Das Bikaliumsalz:  $C_6H_3(N\Theta_2)\cdot\Theta K\cdot S\Theta_3K + 2H_2\Theta$  entsteht beim Sättigen der Säure mit Kali oder kohlen saurem Kali. Es stellt gelbe, in Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln dar, die ihr Krystallwasser bei  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$  verlieren. Das Monokaliumsalz:  $C_6H_3(N\Theta_2)\cdot\Theta H\cdot S\Theta_3K$  wird aus dem Bikaliumsalz durch Zusatz von Essigsäure erhalten; es bildet blassgelbe, büschelförmig vereinigte, seidenglänzende Nadeln. Das Binatriumsalz:  $C_6H_3(N\Theta_2)\cdot\Theta Na\cdot S\Theta_3Na + 3H_2\Theta$  bildet grosse, prismatische Krystalle, von tief orangerother Farbe und hohem Glasglanz. Setzt man zur wässrigen Lösung dieses Salzes Essigsäure oder auch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure (selbst im Ueberschuss), so scheidet sich das in Wasser weit weniger lösliche Mononatriumsalz in blassgelben Krystallen aus. Die neutralen und die sauren Salze von Baryt, Kalk, Blei etc. können durch Fällung dargestellt werden; sie sind sämmtlich aus heissem Wasser krystallisirbar, zum Theil aber sehr wenig löslich.

Phenoldisulfosäure\*):  $C_6H_3(S\Theta_3H)_2\cdot\Theta H$ . Wenn im Phenol 355. zwei der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch den Schwefelsäurerest  $S\Theta_3H$  vertreten werden, so entsteht die Phenoldisulfosäure. Nach den früher entwickelten Ansichten über Isomerie sind 6 solcher

\*) Kekulé und Leverkus, Zeitschr. f. Chem. 1866. 693; Griess, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 69.

Säuren möglich, welche sich durch die relative Stellung der beiden Reste gegeneinander und gegen die Hydroxylgruppe unterscheiden. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit nur eine dieser Modificationen. Dieselbe entsteht bei längerem Erwärmen von Phenol mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure oder besser von einem Gemenge von englischer und rauchender Schwefelsäure (Kekulé und Leverkus). Dieselbe Verbindung erhielt Griess durch Behandlung von schwefelsaurem Diazobenzol mit concentrirter Schwefelsäure; er legte ihr die Formel:  $C_6H_4 \cdot 2H_2SO_4$  und den Namen Disulfophenylensäure bei (vgl. §. 162). Kekulé und Leverkus erkannten dieselbe als Phenoldisulfosäure. Mit derselben vielleicht nur isomer ist die von Duppa \*) durch Erhitzen von Salicylsäure mit überschüssiger Schwefelsäure auf  $180^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung entstehende Sulfosäure, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

**Darstellung.** Man erwärmt Phenol mit 4 Th. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade, bis sich schweflige Säure zu bilden beginnt, löst in Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, verdampft zur Krystallisation und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Thierkohle. Aus dem Barytsalz erhält man die Säure durch Zersetzung mit der erforderlichen Menge von Schwefelsäure, Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade und freiwillige Verdunstung über Schwefelsäure. Sie stellt zu Warzen gruppirte, farblose Nadeln dar, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Sie liefert mit Salpetersäure schon in der Kälte Pikrinsäure (§. 212). Mit Basen erzeugt sie gut krystallisirende Salze, die im neutralen Zustande zwei Atom Metall enthalten; ausserdem existiren salzartige Verbindungen, die gleichzeitig den Wasserstoff des Hydroxyls durch Metalle vertreten enthalten. Saure Salze, in denen nur eins der beiden den Schwefelsäureresten zugehörigen Wasserstoffatome ersetzt wäre, konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

Das Kalisalz:  $C_6H_4K_2S_2O_7 + H_2O$  bildet prachtvolle, farblose Prismen und Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen. Das Barytsalz:  $C_6H_4BaS_2O_7 + 4H_2O$  erscheint in wohl ausgebildeten, prismatischen Krystallen, die ihr Krystallwasser bei  $160^\circ$  verlieren. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich in kaltem. Das Silbersalz:  $C_6H_4Ag_2S_2O_7$  wird durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Silber und Verdunsten über Schwefelsäure dargestellt und bildet farblose Warzen, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und nicht in Aether lösen. Es ist wasserfrei. Die basischen Salze der Phenoldisulfosäure sind bis jetzt nicht näher untersucht.

#### Sulfoderivate der Phenoläther.

856. Es ist bereits früher hervorgehoben worden, dass die Phenoläther in mancher Beziehung ein den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe und dem Benzol selbst analoges Verhalten zeigen, und dass diese Aehnlichkeit ausser bei den Diazoverbindungen auch bei den Sulfoderivaten zu Tage tritt.

\*) Duppa, Ann. Chem. Pharm. CIII. 346.

In der That erzeugt das Anisol nicht nur Sulfosäuren, und zwar Monosulfosäuren und Bisulfosäure, sondern es liefert auch eine dem Sulfobenzid analoge Substanz.

**Bildung.** Für die vom Anisol sich herleitenden Sulfosäuren sind, wie für die übrigen Substitutionsderivate der Anisole, zwei Methoden der Darstellung möglich. Man kann nämlich entweder ein Sulfoderivat des Phenols darstellen und dieses dann ätherificiren; oder man kann andererseits von einem fertig gebildeten Phenoläther ausgehen und in diesen den Schwefelsäurerest einführen.

Die erstere Methode ist von Kekulé in neuester Zeit in Anwendung gebracht worden. Da zwei Modificationen der Phenolmonosulfosäure existiren (vgl. §. 351), so konnten sowohl für die Methylphenolsulfosäure (Anisolsulfosäure) als für die Aethylphenolsulfosäure (Phenolsulfosäure) zwei isomere Modificationen erhalten werden.

Der zweite Weg wurde schon vor längerer Zeit von Cahours befolgt. Er liefert leicht Anisolsulfosäure. Da indess bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei Modificationen der Phenolmonosulfosäure erzeugt werden, so ist es wahrscheinlich, dass auch aus Anisol zwei Modificationen der Anisolsulfosäure gebildet werden, deren Trennung bis jetzt nicht erreicht wurde.

Endlich können auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf complicirtere Benzolderivate, die bei Zersetzung Anisol zu liefern vermögen, Sulfoderivate der Anisole gebildet werden. Auf diesem Wege, der als eine Modification der zweiten Methode betrachtet werden kann, hat Zervas z. B. die Disulfanisolsäure dargestellt.

**Charakter.** Die Sulfosäuren der Anisole zeigen ein den entsprechenden Sulfoderivaten des Phenols sehr ähnliches Verhalten; sie stellen starke Säuren dar, deren Basicität durch die Zahl der in ihnen vorkommenden Schwefelsäurereste gemessen wird. Das an Sauerstoff gebundene Alkoholradical zeigt dieselbe Festigkeit der Bindung wie in den Anisolen selbst, so dass diese Säuren durch Alkalien ebenso wenig wie die Phenoläther verseift werden können. Vielleicht wird bei diesen Sulfoderivaten, wie bei den normalen Anisolen die Spaltung durch geeignete Behandlung mit Chlor- oder Bromwasserstoff erreicht werden können, wodurch ein Mittel gegeben wäre, sie in die entsprechenden Phenolderivate zurückzuführen. Auch die Anisolsulfosäuren sind sehr wahrscheinlich in geeigneten Versuchsbedingungen noch der Substitution fähig, indem sie den noch vorhandenen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff gegen Chlor, Brom, Jod oder die Nitrogruppe austauschen. Im Allgemeinen sind die Anisolsulfosäuren nur sehr wenig untersucht.

Ueber die aus Anisol dargestellten Sulfoderivate liegen folgende Angaben vor.

357. Anisolsulfosäure. Cahours \*) erhielt diese, noch sehr unvollständig untersuchte Verbindung durch Auflösen von Anisol in Schwefelsäure, oder, gleichzeitig neben Sulfanisolid, beim Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Anisol.

Darstellung. Anisol erwärmt sich beim Vermischen mit dem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure, und löst sich nach einiger Zeit klar darin auf. Man löst in Wasser, entfernt etwa unzersetzt gebliebenes Anisol, neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt und verdampft das Filtrat zur Krystallisation (Cahours). Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch (Kekulé).

Die Anisolsulfosäure ist krystallisirbar (Kekulé). Ihre Salze sind nur sehr wenig untersucht; sie sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Barytsalz entspricht der Formel:  $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta(\text{OH}_3) \cdot \text{S}\Theta_3]_2\text{Ba}$  (Cahours). Das Kalisalz:  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta(\text{OH}_3) \cdot \text{S}\Theta_3\text{K}$  ist in Wasser sehr löslich, es krystallisirt leicht aus heissem Alkohol, das Bleisalz:  $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta(\text{OH}_3) \cdot \text{S}\Theta_3]_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\Theta$  bildet feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind (Kekulé).

Sulfanisolid \*\*):  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta(\text{OH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta(\text{OH}_3) \end{array} \right\} \text{S}\Theta_2$ . Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in abgekühltes Anisol, so verdickt sich dieses und scheidet auf Zusatz von Wasser neben unverändertem Anisol weisse Nadeln von Sulfanisolid aus, während Anisolsulfosäure in Lösung geht. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es rein. Es stellt feine, silberglänzende Nadeln dar; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man es in grossen, prismatischen Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen schmilzt es, in höherer Temperatur sublimirt es. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Anisolsulfosäure gelöst.

Auf synthetischem Weg sind folgende Verbindungen dargestellt:

358. Anisolparasulfosäure und Anisolmetasulfosäure \*\*\*). Die §. 352 beschriebenen Phenolsulfosäuren gehen beim Erhitzen mit Jodmethyl und überschüssigem Kali in die entsprechenden Anisolderivate über (Kekulé).

Das Product der Einwirkung wird mit starkem Alkohol extrahirt, von etwas Jod durch kohlen-saures Silber befreit, und schliesslich wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

\*) Ann. Chem. Pharm. LII. 331; LXXIV. 311.

\*\* ) Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 311.

\*\*\* ) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867 200.

Die so erhaltenen Kalisalze der beiden Säuren sind sich äusserst ähnlich; sie krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten in flachen Nadeln, die sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich sind. Das Anisolmetasulfosaure Kali ist am löslichsten.

Zwei entsprechende Aethoxybenzolsulfosäuren entstehen in gleicher Weise bei Anwendung von Jodäthyl, sie sind den vorigen Verbindungen sehr ähnlich, nur lösen sie sich etwas schwerer in Wasser.

Das äthylphenolmetasulfosaure Kali unterscheidet sich vom äthylphenolparasulfosauren Kali durch eine beträchtlich grössere Löslichkeit in Alkohol. Das erstere Salz krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, das zweite in flachen Nadeln.

Anisoldisulfosäure \*):  $C_6H_3(SO_3H)_2 \cdot \Theta CH_3$ . Diese Säure, 359. welche zur Phenoldisulfosäure in derselben Beziehung steht, wie das Anisol zum Phenol, bildet sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anisol oder Anissäure. Voraussichtlich wird sie sich auch durch Aetherificirung der §. 355 beschriebenen Phenoldisulfosäure darstellen lassen. Die Bildung aus Anissäure ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass diese Säure leicht in Anisol und Kohlensäure zerfällt.

Darstellung. Man erwärmt Anisol mit überschüssiger Schwefelsäure, oder man erhitzt ein dickflüssiges Gemisch von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf  $140^\circ$ , steigert die Temperatur allmähig bis  $200^\circ$ , löst in Wasser und sättigt mit kohlenurem Bleioxyd, verdampft die Lösung des Bleisalzes im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit starkem Weingeist. Man reinigt das Bleisalz durch Auswaschen mit Weingeist und zerlegt es in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff. Die so dargestellte Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da sie sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt.

Das Barytsalz:  $C_6H_3(SO_3)_2 \overset{Ba}{Ba} \cdot \Theta CH_3 + H_2\Theta$  bildet farblose Krystallkörner, die das Krystallwasser erst gegen  $175^\circ$  verlieren.

Ueber Sulfosäuren der mit dem Phenol homologen Substanzen lie- 360. gen nur sehr wenige Angaben vor.

Kresolsulfosäure \*\*):  $C_7H_6(\Theta H) \cdot SO_3H$ . Entsteht beim Auflösen von Kresol (§. 246) in concentrirter Schwefelsäure. Die Einwirkung ist nach 24stündigem Erwärmen auf  $60^\circ$  beendet.

Durch Neutralisiren des in Wasser gelösten Productes mit kohlenurem Baryt und Einengen im leeren Raume wird ein leicht zersetzbares, amorphes Barytsalz  $(C_7H_5SO_3)_2 \overset{Ba}{Ba}$  erhalten. Das Bleisalz entsteht beim Sättigen der

\*) Zervas, Ann. Chem. Pharm. CIII. 342.

\*\*) Duclos, Ann. Chem. Pharm. CIX. 139.

freien Säure mit frisch gefälltem kohlenurem Blei und bildet nach dem Verdunsten einen farblosen Syrup, der bei 100° zur amorphen Masse eintrocknet. Es entspricht der Formel  $(C_7H_7SO_4)_2Pb$  und zersetzt sich erst bei 140° (Duclos).

Kresoldisulfosäure \*):  $C_7H_5(OH).2SO_3H$ . Als Kresoldisulfosäure ist offenbar die von Griess beim Erwärmen von schwefelsaurem Diazotoluol mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Sulfosäure anzusehen; die von Griess als Disulfotoluylensäure bezeichnet wird. Das Barytsalz dieser Säure bildet weisse Nadeln, von der Zusammensetzung:  $C_7H_6S_2O_7Ba$ .

361. Thymolsulfosäure \*\*):  $C_{10}H_{12}(OH).SO_3H$ . Wurde 1856 von Haines und gleichzeitig von Stenhouse durch Behandlung von Thymol (§. 249) mit erwärmter, concentrirter Schwefelsäure als farblose Krystallmasse erhalten. Nach Angaben von Lallemand haben diese Krystalle die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}SO_4 + H_2O$ . Die durch Neutralisiren mit kohlenurem Baryt oder kohlenurem Bleioxyd entstehenden Salze sind löslich und gut krystallisirbar und entsprechen den Formeln:  $(C_{10}H_{13}SO_4)_2Ba$  und  $(C_{10}H_{13}SO_4)_2Pb$ .

Nach Versuchen desselben Chemikers entsteht beim Erhitzen von Thymol mit concentrirter Schwefelsäure auf 240° unter Entwicklung von schweflicher Säure eine andere Sulfosäure in Form eines zähen Rückstandes, dessen wässrige Lösung beim Neutralisiren mit kohlenurem Baryt ein in Wasser lösliches Barytsalz liefert, dem Lallemand, zufolge einer Barytbestimmung, die Formel  $(C_{10}H_{11}SO_4)_2Ba$  zuschreibt.

Sulfacetothyminsäure \*\*\*)) Eine Lösung von Thymol in Eisessig liefert, nach Lallemand, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, der etwas rauchende Schwefelsäure zugesetzt ist, eine nach der Formel  $C_{12}H_{16}SO_5$  zusammengesetzte Sulfosäure, die als Sulfacetothyminsäure bezeichnet wird. Diese Säure scheidet sich beim Erkalten in violetten Krystallen aus, denen, nach Entfernung der Mutterlauge durch Abtropfen auf einem porösen Stein, die Formel  $C_{12}H_{16}SO_5 + 2HO$  zukommt. Die Salze der Säure werden als löslich und gut krystallisirbar beschrieben; sie verlieren bei 110° das Krystallwasser ohne Zersetzung. Beim Kochen und raschen Einengen ihrer wässrigen Lösungen zerfallen sie unter Freiwerden von Essigsäure. Die Zusammensetzung des bei 110° getrockneten Barytsalzes ist, nach Lallemand,  $(C_{12}H_{15}SO_5)_2Ba$ .

Die Säure kann als Thymolsulfosäure angesehen werden, in welcher der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff durch Acetyl vertreten ist:  $C_{10}H_{12}.O(C_2H_5O).SO_3H$ . Sie entspricht also der Anisolsulfosäure, etc.

\*) Griess, Philosophical Transactions. Part. III. 1864. pg. 715.

\*\*)) Haines, Jahresber. 1856. 623. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 307. — Lallemand, ibid. CII. 119.

\*\*\*)) Lallemand l. c.

## Sulfosäuren der Bihydroxyderivate.

Aus den Bihydroxyderivaten des Benzols und aus den homologen 362. Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Schwefelsäure ebenfalls Sulfoderivate. Derartige Substanzen sind bis jetzt sehr wenig untersucht. Das Wenige, was über die aus Resorcin und aus Orcin entstehenden Sulfosäuren bekannt ist, wird §. 372 zusammengestellt. Hier mögen zunächst die vom Hydrochinon sich ableitenden Sulfosäuren und einige an sie sich anschliessende Körper abgehandelt werden.

## Sulfosäuren aus Hydrochinon, etc.

Aus dem Hydrochinon selbst sind zwei Sulfosäuren dargestellt 363. worden, die wenig untersucht sind und deren Formeln wohl kaum als mit Sicherheit festgestellt angesehen werden können. Die eine erhielt Hesse bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Hydrochinon; er bezeichnet sie als Sulfobihydrochinonsäure; die andere bereitet er mittelst Schwefelsäureanhydrid, und nennt sie Disulfobihydrochinonsäure. Er giebt für die Salze dieser Säuren die Formeln:



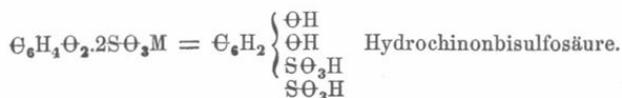
Hesse betrachtet beide Substanzen als Sulfosäuren, die sich von einem verdoppelten Hydrochinon ableiten; er giebt die Bildungsgleichungen:



Vielleicht sind beide Säuren Sulfoderivate des Chinhydrons.

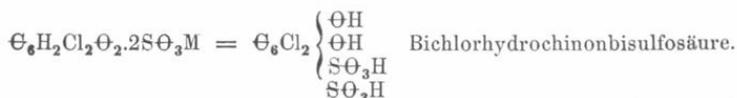
Auf indirectem Weg sind verschiedene Sulfosäuren des Hydrochi- 364. nons erhalten worden, die sowohl in Bezug auf Bildung als auf Verhalten ganz besonderes Interesse darbieten.

Dem Hydrochinon am nächsten steht eine Substanz, die Hesse durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinasäure dargestellt hat; es ist die Hydrochinonbisulfosäure (Disulfhydrochinonsäure); also eine Verbindung, die sich vom Hydrochinon in der Weise herleitet, dass 2 At. H durch den Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  vertreten sind.

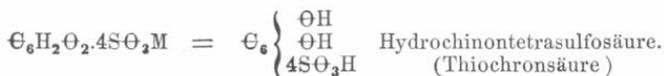


An diese Säure schliesst sich dann zunächst ein Körper an, der als ein ihr zugehöriges Chlorsubstitutionsproduct anzusehen, und demnach als Bichlorhydrochinonbisulfosäure zu bezeichnen ist. Man erhält

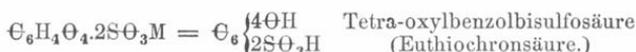
ihn aus Tetrachlorchinon (Chloranil) durch Einwirkung von saurem, schwefligsaurem Ammoniak oder von verdünntem saurem schwefligsaurem Kali (Hesse).



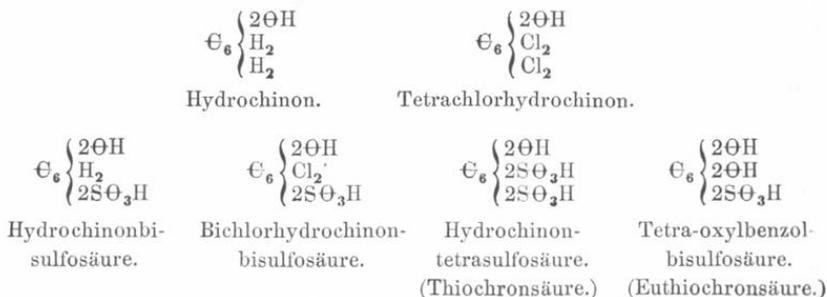
Aus dieser, oder auch direct aus Chloranil, kann dann eine Verbindung gewonnen werden, die viermal den Schwefelsäurerest  $S\Theta_3H$  enthält und die folglich als Tetrasulfosäure des Hydrochinons anzusehen ist. Hesse nennt diese Säure Thiochronsäure.



Wird endlich die Bichlorhydrochinonbisulfosäure oder auch die Hydrochinontetrasulfosäure mit Kali, oder überhaupt einer Base behandelt, so entsteht eine neue Sulfosäure, die zweimal den Schwefelsäurerest  $S\Theta_3H$  enthält, aber viermal den Wasserrest  $\Theta H$ , welcher nur zweimal im Hydrochinon vorkommt. Sie ist demnach die Disulfosäure eines Tetrahydroxylderivats des Benzols.



Man kennt also vier vom Hydrochinon sich herleitende Sulfosäuren, deren Beziehungen leicht aus folgenden Formeln ersichtlich sind.

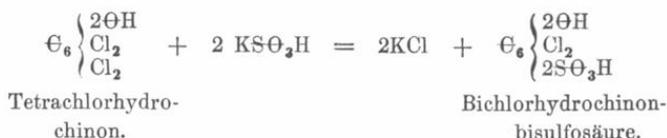


365.

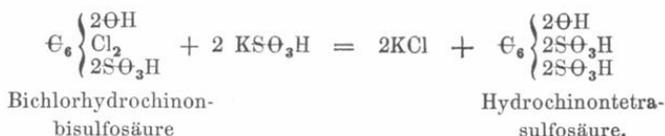
Die Bildung der Hydrochinonbisulfosäure aus Chinasäure kann erst gelegentlich der Chinasäure besprochen werden; es genügt hier daran zu erinnern, dass aus Chinasäure leicht Hydrochinon erhalten werden kann. Die Bildung der Bichlorhydrochinonbisulfosäure und der Hydrochinontetrasulfosäure aus Tetrachlorchinon (Chloranil), und die Umwandlung der Bichlorhydrochinonbisulfosäure in Hydrochinontetrasulfosäure sind leicht verständlich. Zunächst wird das Tetrachlorchinon (Chloranil)

durch Einwirkung des schwefligsauren Salzes in Tetrachlorhydrochinon (Chlorhydranil) umgewandelt; dieses tauscht dann zwei oder vier Chloratome gegen den Schwefelsäurerest  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  aus. Das saure schwefligsaure Kali zerlegt sich also bei dieser Reaction so, dass es den mit Kalium verbundenen Rest  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  gegen Chlor auswechself.

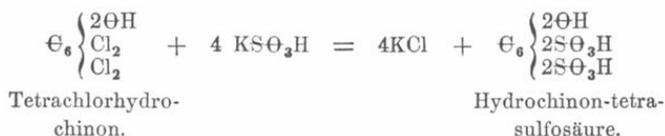
Man hat:



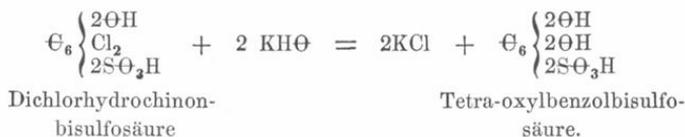
und ebenso:



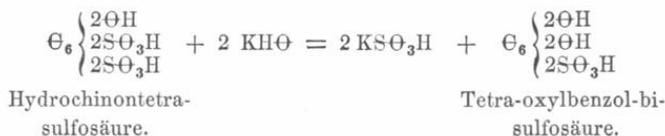
Oder, bei energischer Einwirkung, direct:



Die Bildung der Tetra-oxylbenzol-bisulfosäure (Euthiochronsäure) aus Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist leicht verständlich; die beiden Chloratome werden gegen zwei Wasserreste ausgetauscht:



Die Bildung der Tetra-oxylbenzolbisulfosäure (Euthiochronsäure) aus Hydrochinontetrasulfosäure (Thiochronsäure) erklärt sich ebenfalls in einfacher Weise. Bei Einwirkung von Kalihydrat tauscht die Hydrochinontetrasulfosäure zwei Reste  $\text{S}\Theta_3\text{H}$  gegen zwei Wasserreste  $\Theta\text{H}$  aus; es entsteht also wieder schwefligsaures Kali, neben einem Product, welches statt zweier Schwefelsäurereste zwei Wasserreste enthält.



366. Die hier mitgetheilten Formeln stimmen, selbst als empirische Formeln, für mehrere der erwähnten Körper nicht mit den Formeln überein, welche die Chemiker, welche über diesen Gegenstand gearbeitet haben, gebrauchen. Hesse, der diese Körper zuerst darstellte, hat nur für die Disulfhydrochinonsäure (Hydrochinonbisulfosäure) dieselbe Formel; seine Formeln der drei anderen Säuren sind von den hier mitgetheilten verschieden. Er gibt:

Disulfhydrochinonsäure	= Hydrochinonbisulfosäure:	$C_6H_4M_2S_2O_8$
Disulfobichlorosalicylsäure	= Bichlorhydrochinonbisulfosäure:	$C_6H_2Cl_2M_2S_2O_7$
Thiochronsäure	= Hydrochinontetrasulfosäure:	$C_5H_4K_4S_4O_{14}$
Euthiochronsäure	= Tetra-oxylbenzoldisulfosäure:	$C_5HK_3S_2O_8$ .

In den beiden letzteren Säuren nimmt er also weniger Kohlenstoff an als in dem Chloranil, aus dem sie entstanden sind. Auf das Unwahrscheinliche dieser Annahme ist schon wiederholt aufmerksam gemacht worden, und Greiff hat bestimmt nachgewiesen, dass bei Bildung der Thiochronsäure kein Kohlenstoff austritt. Eine neue Untersuchung dieser Säuren führt ihn zu folgenden Formeln:

Bisulfhydrochinonsäure	= Hydrochinonbisulfosäure:	$C_6H_4M_2S_2O_8$
Bichlorbisulfhydrochinonsäure	= Bichlorhydrochinonbisulfosäure:	$C_6H_2Cl_2M_2S_2O_8$
Thiochronsäure	= Hydrochinontetrasulfosäure:	$C_6H_3K_5S_5O_{18}$
Euthiochronsäure	= Tetra-oxylbenzoldisulfosäure:	$C_6H_2K_2S_2O_{10}$

Man sieht, dass alle von Greiff vorgeschlagenen empirischen Formeln mit den hier gebrauchten übereinstimmen, mit Ausnahme der Formel der Thiochronsäure. Die Bildung und das Verhalten der Thiochronsäure lassen wohl kaum darüber Zweifel, dass dieser Säure wirklich die hier mitgetheilte Formel zukommt. Es mag daher nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Greiff's Analysen des thiochronsäuren Kali's beträchtlich von den Analysen Hesse's abweichen; ein Umstand, der hinlänglich zeigt, dass dieses Salz schwer rein zu erhalten ist; und ferner darauf, dass Greiff's Kohlenstoffbestimmungen zwar niedriger sind, als es die hier gebrauchte Formel verlangt, dass aber seine Wasserstoffbestimmungen hinlänglich, und seine Kalium- und Schwefelbestimmung genau mit dieser Formel übereinstimmen.

### 367. Sulfosäuren aus Hydrochinon.

Sulfobihydrochinonsäure. Hesse \*) erhielt diese Säure, indem er Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure löste. Das Barytsalz bildet feine, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich leicht in Wasser und wasserhaltigem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Aether lösen. Das Salz verliert über Schwefelsäure 12—15 pCt. Wasser (etwa  $3H_2O$ ); nimmt beim Erhitzen bis  $160^0$  nicht weiter an Gewicht ab, und entspricht dann der Formel:  $(C_{12}H_{15}SO_9)_2Ba$ . Die ihm entsprechende Säure wäre also;  $C_{12}H_{16}SO_9$ . (vgl. S. 363). Die Lösung dieses Baryt-

\*) Ann. Chem. Pharm. CX. 200.

salzes wird von Eisenchlorid vorübergehend dunkelblau gefärbt, sie erzeugt mit essigsäurem Blei nach kurzer Zeit farblose Prismen, mit basisch-essigsäurem Blei weisse Flocken; sie reducirt Silbersalze.

Bisulfobihydrochinonsäure. Sie bildet sich, nach Hesse \*) wenn man Hydrochinon unter einer Glocke die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren lässt.

Das mit Wasser verdünnte Product wurde mit kohlen-säurem Blei neutralisirt, die filtrirte Lösung zur Trockne eingedampft und das Bleisalz mit Alkohol ausgezogen. Die mit Schwefelwasserstoff dargestellte Säure wurde mit kohlen-säurem Kali übersättigt, aus der eingedampften Masse das Kalisalz mit Alkohol ausgezogen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Kalisalz bildet farblose, wohlausgebildete Prismen, oder concentrisch gruppirte Nadeln. Es ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich. Es ist wasserfrei; die Analyse entspricht annähernd der Formel:  $C_{12}H_{13}KS_2O_{11}$  (vgl. S. 363). Die Säure selbst ist krystallisirbar. Die Lösungen der Säure und des Kalisalzes werden von Eisenchlorid vorübergehend dunkelblau gefärbt; sie erzeugen nur mit basisch-essigsäurem Blei einen Niederschlag; sie reduciren Silbersalze.

Hydrochinonbisulfosäure:  $C_6H_4O_2 \cdot 2SO_3H$ . Sie entsteht, 368. wie Hesse \*\*) fand, bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinasäure.

Die Chinasäure löst sich schon in gewöhnlicher Schwefelsäure, entwickelt beim Erwärmen Kohlenoxyd, und bildet Hydrochinonbisulfosäure. Man lässt zweckmässiger zu gepulverter Chinasäure langsam rauchende Schwefelsäure zufließen, so lange Gasentwicklung stattfindet; man erwärmt gelinde, verdünnt den braunen Syrup mit viel Wasser und stellt das Barytsalz dar.

Die Hydrochinonbisulfosäure ist nicht krystallisirt erhalten worden, sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Salze sind schön krystallisirbar. Die wässrige Lösung der Säure und der Salze reducirt Silbersalze, sie wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt; die Färbung verschwindet langsam durch Einwirkung der Luft, rasch durch Erwärmen, durch Säuren und durch viele Salze. Bei trockner Destillation des Barytsalzes sublimiren Hydrochinon und Chinhydrin.

Das Kalisalz bildet farblose Prismen:  $C_6H_4O_2 \cdot 2SO_3K + 1\frac{1}{2} H_2O$ , die bei  $150^\circ$  wasserfrei werden. Es ist in Wasser, namentlich in der Wärme, leicht, in Alkohol wenig löslich. Das sehr lösliche Ammoniak-salz bildet grosse Krystalle. Das Kalksalz:  $(C_6H_4O_2 \cdot 2(SO_3)_2)''Ca + 3H_2O$  setzt sich nach kurzer Zeit in Krystallen ab, wenn die Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium vermischt wird. Das

\*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 301.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CX. 195.

Barytsalz bildet schöne Prismen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und selbst in heissem Alkohol wenig löslich sind. Das lufttrockne Salz:  $(C_6H_4O_2 \cdot 2SO_3)_2Ba + 4H_2O$  verliert  $3H_2O$  schon unter  $90^\circ$ , den Rest über  $120^\circ$ . Ein basisches Bleisalz:  $C_6H_4O_2 \cdot 2SO_3 \cdot PbOH$  scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen des Barytsalzes mit neutralem essigsaurem Blei als voluminöser Niederschlag aus, der sich bald in seidglänzende, mikroskopische Krystalle umwandelt.

369. Bichlorhydrochinon-bisulfosäure \*) (Bisulfobichlorsalicylsäure von Hesse):  $C_6H_2Cl_2O_2 \cdot 2SO_3H$ . Sie wurde von Hesse entdeckt und nachher noch von Greiff untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung von saurem schwefligsaurem Ammoniak oder saurem schwefligsaurem Kali auf Tetrachlorchinon (Chloranil). Bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Kali entsteht gleichzeitig Thiochronsäure, wenn man eine verhältnissmässig concentrirte Lösung anwendet.

Darstellung. 1) Chloranil löst sich beim Kochen leicht in einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak. Beim Erkalten und namentlich bei längerem Stehen scheiden sich farblose Krystalle von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Ammoniak ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol leicht rein erhalten werden (Hesse).

2) Bei Darstellung des hydrochinontetrasulfosauren Kali's (thiochronsäuren Kali's), bildet sich stets gleichzeitig bichlorhydrochinonbisulfosaures Kali und zwar in reichlicher Menge, wenn die Lösung des schwefligsauren Salzes nicht concentrirt war. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali zuerst in farblosen Blättchen und es kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von dem leichter löslichen thiochronsäuren Kali getrennt werden (Greiff). Da, umgekehrt, das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali in Alkohol leichter löslich ist als das hydrochinontetrasulfosaure Salz, so kann eine Trennung auch dadurch erreicht werden, dass man das Gemisch beider Salze in heissem Alkohol löst, die beim Erkalten ausfallenden Krystalle von thiochronsäurem Kali entfernt, die alkoholische Mutterlauge eindampft und das so erhaltene bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali dann durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. (Hesse.)

Die Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist bis jetzt nur in wässriger Lösung dargestellt. Ihre Salze sind farblos und schön krystallisirbar. Die Lösung der Säure und der Salze wird von Eisenchlorid prachtvoll indigblau gefärbt; die Farbe verschwindet durch Säuren.

Von Alkalien wird die Lösung der Bichlorhydrochinonbisulfosäure oder ihrer Salze braunroth gefärbt; die Säure wird dabei in Euthiochronsäure umgewandelt. Setzt man zu einer heissen Lösung des Kalisalzes Kalilauge oder Natronlauge, so scheidet sich direct ein gelber Niederschlag von euthiochronsäurem Kali ab. Barytwasser fällt in derselben

\*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 324; Greiff, Zeitschr. f. Chem. 1863. 377.

Weise euthiochronsäuren Baryt; selbst Ammoniak bewirkt diese Umwandlung (Greiff).

Salze. Das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ , dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet blendend weisse, sehr leichte, irisirende Schüppchen, die sich selbst in heissen Wasser verhältnissmässig schwer lösen, und in Alkohol löslicher sind. Es verliert sein Krystallwasser schon bei  $100^\circ$ . Das Ammoniaksalz:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ , in der oben angegebenen Weise dargestellt, ist dem Kalisalz in Aussehen und in Löslichkeit sehr ähnlich. Das Barytsalz scheidet sich in farblosen Prismen aus, wenn die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum vermischt wird; es ist in kochendem Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in Alkohol. Essigsaures Blei bewirkt in der Lösung des Ammoniak- oder Kalisalzes einen gelben, amorphem Niederschlag, der sich allmählig in der sauer werdenden Flüssigkeit löst; setzt man Ammoniak zu, so scheidet sich ein basisches Bleisalz als blassgelbes, amorphes Pulver aus:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot (\text{SO}_3)_2\text{Pb} + 2\text{PbO}$ .

Hydrochinontetrasulfosäure\*), Thiochronsäure:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{SO}_3\text{H}$ . 370. Sie bildet sich, wie Hesse zuerst fand, bei Einwirkung saurer schweflig-saurer Alkalien auf Tetrachlorchinon (Chloranil), stets neben Bichlorhydrochinonbisulfosäure.

Darstellung. Man löst Chloranil unter Erwärmen in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali. Die Flüssigkeit setzt beim Erkalten zuerst weisse Schuppen von Bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali, dann gelbe Krystalle von Thiochronsäurem Kali ab. Man entfernt die ersteren theilweise durch fractionirtes Krystallisiren aus Wasser, kocht dann das thiochronsäure Kali mehrmals mit verdünntem Alkohol aus, um alles bichlorhydrochinonbisulfosaure Salz zu entfernen, und krystallisirt schliesslich aus Wasser um. (Hesse). Saures schwefligsaures Natron erzeugt ebenfalls Thiochronsäure, aber das gebildete Natronsalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen. (Greiff).

Die freie Hydrochinontetrasulfosäure ist nur in wässriger Lösung bekannt, sie wird schon beim Eindampfen dieser Lösung in gelinder Wärme zersetzt. Ihre Salze sind zum Theil schön krystallisirbar. Die Lösungen dieser Salze reduciren langsam Silbersalze, sie werden von Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt; Alkalien erzeugen ebenfalls braunrothe Färbung und führen, namentlich beim Erwärmen, die Thiochronsäure rasch in Euthiochronsäure über.

Salze. Das Thiochronsäure Kali krystallisirt aus Wasser in schwefelgelben, wohlausgebildeten Prismen:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{SO}_3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; es ist in kochendem Wasser leicht löslich, von Alkohol wird es nicht gelöst. Seine wässrige Lösung erzeugt in neutralen Baryt- und Bleisalzen amorphe Fällungen; das bei Anwesenheit von Ammoniak gefällte Barytsalz scheint basisch zu sein.

\*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 313; Greiff, Zeitschr. f. Chemie 1863. 344.

371. Tetra-oxybenzolbisulfosäure\*), Euthiochronsäure:  $C_6H_4O_4 \cdot 2SO_3H = C_6(OH)_4 \cdot 2SO_3H$ . Hesse erhielt diese Säure durch Einwirkung von Alkalien auf Hydrochinontetrasulfosäure (Thiochronsäure); Greiff zeigte später, dass sie in derselben Weise auch aus Bichlorhydrochinonbisulfosäure gebildet wird.

Darstellung. 1) Aus Thiochronsäure. Setzt man zu einer heissen Lösung von thiochronsäurem Kali allmählig starke Kalilauge, so wird die Flüssigkeit erst rothbraun, dann tiefgelb, und erstarrt zu einem Brei von euthiochronsäurem Kali. Man wäscht mit Wasser, löst in heissem Wasser und fällt durch Kalilauge oder durch Alkohol. (Hesse). Wird statt der Kalilauge Natronlauge angewandt, so erhält man in derselben Weise euthiochronsäures Natron (Greiff). 2) Aus Bichlorhydrochinonbisulfosäure. Die Umwandlung dieser Säure in Euthiochronsäure wurde bei der Bichlorhydrochinonbisulfosäure besprochen.

Die aus dem Silbersalz dargestellte Euthiochronsäure bildet gelbe Prismen oder Blättchen, die von Wasser und Alkohol sehr leicht, von Aether kaum gelöst werden, sie scheinen 3 Mol. Krystallwasser zu enthalten. Die Lösungen sind dunkel braungelb. Die meisten Salze der Euthiochronsäure enthalten 4 Aeq. Metall; für das Kalium erhielt Hesse ausserdem ein Salz mit 3 Aeq. Metall:



Die Salze der Euthiochronsäure sind meist in Wasser wenig löslich, so dass die Lösung der Säure von Kali und von Natron gefällt wird. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure und der Salze tief rothbraun.

Salze. Das direct dargestellte Kalisalz bildet gelbe, mikroskopische Krystalle  $C_6(OH)_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  es hält  $1H_2O$  bei  $130^\circ$  zurück; von heissem Wasser wird es leicht, von kaltem weniger, von Alkohol nicht gelöst. Setzt man zur concentrirten Lösung dieses Salzes etwas Salzsäure oder Essigsäure, so scheiden sich orangerothe Prismen aus, von der Formel:  $C_6(OH)_3(OH)(SO_3K)_2$ ; sie können aus Wasser umkrystallisirt werden, werden aber von Kalilauge in das gelbe Salz mit 4 Kalium umgewandelt. (Hesse). Das direct dargestellte Natronsalz:  $C_6(OH)_2(OH)_2(SO_3Na)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  ist dem Kalisalz sehr ähnlich, aber in Wasser weniger löslich. Das Barytsalz:  $C_6(OH)_2(OH)_2(SO_3Ba)_2 + 3H_2O$  ist eine schön ockergelber, bei Anwendung heisser Lösungen krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz ist ebenfalls ockergelb und in Wasser unlöslich.

372. Resorcintetrasulfosäure\*\*). Eine Lösung von Resorcin

\*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 318; Greiff, Zeitschr. f. Chem. 1863. 346.

\*\*\*) Malin, Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. 81.

§. 273.) in erwärmter Schwefelsäure (4 Th. auf 1 Th. Resorcin) erstarrt beim Erkalten zum Krystallbrei. Die Krystalle werden auf einem porösen Ziegelstein im leeren Raume von dem Schwefelsäureüberschuss befreit und haben dann, nach Malin, die Zusammensetzung:  $C_6H_6O_2, 4SO_4H_2$ . Sie sind wahrscheinlich ein Hydrat der Resorcintetrasulfosäure:  $C_6(SO_3H)_4(OH)_2 + 4H_2O$ . Die Verbindung reagirt stark sauer, ist äusserst hygroskopisch und wird in wässriger Lösung noch in sehr grosser Verdünnung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Basen zersetzen sie rasch, und Salze konnten desshalb nicht rein erhalten werden.

Orcinbisulfosäure:  $C_7H_4(SO_3H)_2(OH)_2$  \*). Entsteht beim Auflösen von Orcin in stark überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure bei einer etwa  $60^{\circ}$ — $80^{\circ}$  betragenden Temperatur.

Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, in der Kälte mit kohlen saurem Blei gesättigt und stark eingeengt. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie enthält noch viel Orcin, das durch Ausziehen mit Aether entfernt wird. Der im Aether unlösliche Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst, in der Wärme mit kohlen saurem Blei gesättigt und siedend filtrirt. Das Filtrat trübt sich beim Erkalten und scheidet ein amorphes Pulver ab. Nach einigen Stunden bilden sich rechteckige Blättchen von basisch orcinbisulfosaurem Blei:  $C_7H_4(SO_3PbOH)_2(OH)_2$ , die durch Waschen mit kaltem Wasser von der pulverförmigen Substanz befreit werden. Sie enthalten im lufttrocknen Zustande noch  $4\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, welches sie bei  $100^{\circ}$  verlieren.

Die Krystalle sind bräunlich und haben einen hohen Perlmutterglanz. Sie lösen sich nur spurweise in siedendem Wasser, aber leicht in verdünnter Essigsäure. Die Mutterlauge dieses Salzes scheidet beim Verdunsten im Exsiccator ein weisses, sandiges Pulver ab, das nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen farblose, mikroskopische Prismen darstellt. Dieselben sind, wie es scheint, ebenfalls ein basisches Bleisalz, welches aber weniger Blei enthält. Das Barytsalz der Orcinbisulfosäure ist nur schwierig darstellbar, da seine Lösung sich beim Abdampfen bräunt. In reinem Zustande bildet es farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche kleine Prismen. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett.

Sulfosäuren von Trihydroxyderivaten des Benzols sind 373. noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Pyrogallussäure soll nach Rösing \*\*) beim Auflösen in rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure liefern, über die keine weiteren Angaben vorliegen.

Aus Phloroglucin ist noch keine Sulfosäure dargestellt; dagegen liefert das Phloramin (§. 293.), welches als Amidderivat

\*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXVII. 324.

\*\*) Rösing, Jahresber. 1857. 315.

eines Bihydroxylderivats betrachtet werden kann, beim Digeriren mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine Sulfosäure\*), die in Krystallen erhalten werden kann. Diese Säure liefert beim Neutralisiren mit kohlen-saurem Baryt ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Barytsalz, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid auch bei grosser Verdün-nung violett gefärbt wird.

Eine Sulfosäure entsteht endlich auch aus Phenose\*\*) (§. 295.) beim Auflösen in Schwefelsäurehydrat. Sie liefert ein leichtlösliches Barytsalz, dessen Lösung beim Stehen und besonders beim Abdampfen unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zersetzt wird.

---

\*) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CXIX. 207.

\*\*) Carius, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 331.