

nannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle$ (Anhydrid von $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \cdot OH \\ SO_3H \end{array} \right\rangle$), wird durch Eingiessen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von grosser Wichtigkeit (S. 383).

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$ (vorwiegend Meta-), und -trisulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)_3$, entstehen durch stärkere Sulfurirung des Benzols. Erstere existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen $C_6H_4(CN)_2$ (Nitrile der Phtalsäuren). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die m-Disulfosäure in Resorcin [m-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol im Stande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, welche als Biderivate in drei verschiedenen Modificationen existiren. Von diesen entsteht direct hauptsächlich die p-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön krystallisirt. — Die Sulfosäuren der drei Xylole,

Xylolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$, dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 344).

Ueberhaupt werden die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen häufig wegen der Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die **o-Brom-m-nitro-p-Toluolsulfosäure**, $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$.

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den complicirtesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch im Stande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser etc. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfurirten Farbstoffe stehen freilich oft den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft und Echtheit, z. B. Lichtechtheit (Indigo), nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. a. S. 384.

XXIII. Phenole.

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und

Ein
C
Phen
C₆H₄
o-:
[31] [188]
C₆H₃
z. B.
C₉
C₁₀
C₆H₃(C
Thym
Carva
C₁₁ Per
Säuren
von de
reihe
Stelle
D
ristisc
unzers
theils
meist
septis
V
ähnlic
versei
Thio
S
sie du
Alkoh
Molec
mitte

Uebersicht über die wichtigsten Phenole.

Einwerthige	Zweiwerthige	Dreiwertige
$C_6H_5 \cdot OH$ Phenol [42] (180)	$C_6H_4(OH)_2$ Dioxybenzole	$C_6H_3(OH)_3$ Trioxybenzole
$C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ Kresole o-: m-: p-: [31] [188] [3] (201) [86] (198)	o = Brenzcatechin [104] (245) m = Resorcin [118] (280) p = Hydrochinon [169]	v = Pyrogallol [132] (210) a = Oxyhydrochinon s = Phloroglucin (217)
$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ Xylenole z. B. [74] (211)	$[C_6H_4O_2]$ Chinon	$C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ Methylpyrogallol
$C_9 \psi$ -Cumenole	$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ 1, 3, 5 = Orcin [107] (288)	Vierwerthige
C_{10} Durenole $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) \cdot OH$ Thymol [51] (222) Carvacrol [0] (237)	1, 3, 4 = Homobrenzcatechin	$C_6H_2(OH)_4$ Tetraoxybenzol
C_{11} Pentamethylphenol	C_8 Xylorcin etc.	Sechswerthige
	C_9 Mesorcin	$C_6(OH)_6$ Hexaoxybenzol

Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole der Fettreihe von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff (des Benzolkerns, s. u.).

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillirende Verbindungen, welche sich in Wasser theils leicht, theils schwer lösen und in Alkohol und Aether meist sehr leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken antiseptisch (so Phenol, Kresol, Resorcin).

Verhalten. 1. Die Phenole verhalten sich den Alkoholen ähnlich wegen ihrer Fähigkeit, Aether, z. B. Anisol, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, verseifbare Ester, z. B. Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$, Thioverbindungen etc. zu bilden.

Sie können mit den tertiären Alkoholen verglichen werden, da sie durch Oxydation nicht nach Art der primären oder secundären Alkohole Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül bilden können.

Entgegen den Alkoholen sind die Phenole gegen Oxydationsmittel sehr beständig, werden durch Halogen oder Salpetersäure

nicht oxydirt, sondern substituirt, gehen nicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe über u. s. w.

2. Die Phenole haben den Charakter schwacher *Säuren* (hierin zeigt sich der negative Charakter des Phenyls, C_6H_5). Sie bilden mit den Alkalien etc. Salze, welche grossentheils leicht in Wasser löslich sind und den Alkoholaten entsprechen, aber weit beständiger sind. So lösen sich die Phenole in Alkalien zu Salzen auf. Letztere werden aber durch Kohlensäure gewöhnlich wieder zersetzt. Der Säurecharakter der Phenole wird durch hinzutretende negative Gruppen (zumal NO_2) beträchtlich erhöht (siehe Pikrinsäure).

3. Die Phenole sind echte *Benzolderivate*. Sie vermögen *alle jene Arten von Derivaten* zu liefern, welche als Benzolderivate seither besprochen wurden, also gechlorte, bromirte, nitrirte, amidirte, diazotirte und sulfurirte Phenole. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher Chlor, Brom, Salpetersäure etc. einwirken.

So wirken Chlor und Brom schon in sehr verdünnter wässriger Lösung substituierend, und die Nitrophenole entstehen schon durch verdünnte Salpetersäure, während concentrirte Säure gleich Di- und Trinitroverbindungen bildet.

Vorkommen. Manche Phenole finden sich im Pflanzen- und Thierreich (s. d. einzelnen Verbindungen).

Constitution. Im Phenol, $C_6H_5.OH$, in den Dioxy- und Trioxybenzolen etc. mit sechs Kohlenstoffatomen ist das Hydroxyl an den Benzolkern gebunden. Dass dies auch bei den *Homologen* dieser Verbindungen der Fall ist, ergibt sich: a) aus ihren völlig analogen Reactionen; b) aus ihrem Verhalten bei der Oxydation: die hierbei durch Ueberführung der Seitenketten in Carboxyl entstehenden Producte sind Oxysäuren, d. h. enthalten noch das Hydroxyl.

Theoretisch ist auch ein Eintritt des Hydroxyls in die Seitenkette der Benzolhomologen möglich; aber alsdann resultiren nicht Phenole, sondern wirkliche aromatische Alkohole (s. S. 410).

A. Einwerthige Phenole.

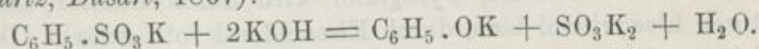
Bildungsweisen. 1. Manche Phenole entstehen durch trockene Destillation complicirter Kohlenstoffverbindungen, zumal

auch
(z. B.
halten
Kreso
werth
homo
I
durch
Lösun
Destil
mit K
Wurt
C
der T
die ge
gegen
 C_6H_4
C
hyper
Chlor
Schm
analo
das I
gegen
Austa
(s. S.
falls
gegen
anilin
entsp
der
ihrer
Gal

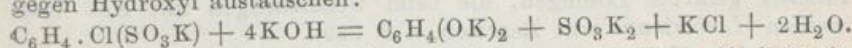
auch von Holz und Steinkohlen. Sie sind daher im *Holztheer* (z. B. dem Buchenholzkreosot), sowie im *Steinkohlentheer* enthalten. Letzterer enthält besonders Phenol mit seinen Homologen, Kresol etc., ersterer enthält unter anderem Methyläther mehrwerthiger Phenole, z. B. Guajacol, $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$, und das homologe Kreosol (S. 403).

Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlentheerölen etc. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fractionirte Destillation.

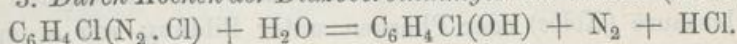
2. Die Phenole entstehen beim Schmelzen der *Sulfosäuren* mit Kali- oder Natronhydrat, neben schwefligsaurem Salz (*Kekulé, Wurtz, Dusart, 1867*):



Man schmilzt im Laboratorium in Nickel- oder Silberschalen, in der Technik in eisernen Kesseln etc. Die *gechlorten Sulfosäuren* und die *gechlorten Phenole* können bei der Kalischmelze auch das Halogen gegen Hydroxyl austauschen:

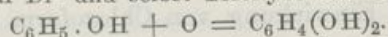


3. *Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser* (s. S. 375):



Man arbeitet in verdünnter (schwefelsaurer) Lösung.

4. Phenol entsteht aus Benzol durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd, auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chloraluminium. In analoger Weise kann man aus Phenol durch Schmelzen mit Kali Di- und selbst Trioxybenzol darstellen:

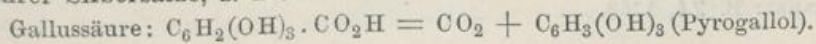


5. Aus *Chlor-* (Brom- oder Jod-) *benzol* sind die Phenole nicht analog wie die Alkohole aus Chlor-, Brom- oder Jodalkyl darstellbar; das Halogen ist an den Benzolkern zu fest gebunden. Wenn hingegen gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, so kann ein derartiger Austausch beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge eintreten (s. S. 334); Trinitrochlorbenzol setzt sich schon mit Wasser um:



6. In analoger Weise ist in *Amidoverbindungen* die Amidogruppe, falls gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, beim Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl ersetzbar; z. B. geben o- und p- (nicht m-) Dinitroanilin Dinitrophenol: eine Umsetzung, die der Verseifung der Amide entspricht. Siehe S. 334.

7. Phenole entstehen bei der trockenen Destillation der Salze der aromatischen Oxyssäuren (s. d.) mit Kalk, oder bei derjenigen ihrer Silbersalze, z. B.:



8. Homologe des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenol mit Alkoholen und Chlorzink, z. B. Aethyl-, Butylphenol (B. 14, 1845; 15, 150).

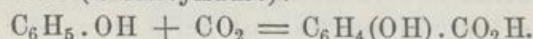
9. Ueber Phenolsynthesen aus 1,5-Diketonen s. S. 337 und A. 281, 36.

10. Bei der Fäulniss des Eiweisses entstehen Phenole, zumal p-Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH$.

Verhalten. 1. Alkoholcharakter der Phenole, 2. Säurecharakter, und 3. Substituierbarkeit derselben s. o. und S. 396 ff. Bromwasser fällt selbst sehr verdünnte wässerige Lösungen von Phenol unter Bildung von Tribromphenol, Sm.-P. 92°. 4. Manche Phenole werden durch *Eisenchlorid* in neutraler Lösung charakteristisch gefärbt: Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Orcin blaviolett; Pyrogallol wird durch Eisenoxydsalz-haltigen Eisenvitriol blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Desgleichen geben zuweilen Chlorkalk oder Jod Färbungen.

5. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosoderivate (siehe Nitrosophenol); mit salpetriger Säure in concentrirter Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen, die beim Uebersättigen mit Kali blau werden (*Liebermann'sche* Reaction, s. S. 369).

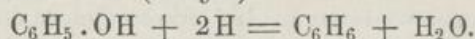
6. Die Natrium- und Kaliumsalze der Phenole reagiren mit Kohlensäure (*Kolbe*) oder Phosgen unter Bildung von aromatischen Oxysäuren (s. Salicylsäure):



Oxysäuren entstehen auch durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge (B. 9, 1285); ihre Aldehyde aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (B. 9, 824).

7. Mit Diazoverbindungen treten die Phenole zu Azofarbstoffen zusammen (S. 383): desgleichen geben sie beim Erhitzen mit Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, gelbrothe Farbstoffe (s. Aurine), und mit Phtalsäure die Phtaleine (s. d.).

8. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (*Baeyer*):



9. Beim Erhitzen mit Chlorzink (Chlorcalcium) und Ammoniak wird OH gegen NH_2 ersetzt (s. S. 359 und B. 19, 2901).

10. Erhitzen mit Pentachlorphosphor führt (unvollkommen) in chlorirte Kohlenwasserstoffe (s. S. 351), Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiophenole über (s. S. 397).

11. Spaltung der Phenole durch Chlor: s. S. 338.

12. Oxydation des Phenols zu i-Weinsäure durch Kaliumpermanganat: B. 24, 1753.

Ph
von *Ru*
Herbivo
Castoreu
Nadeln
In 15 T
Wasser
sirte Ph
sich an
charakte
der ant
Löst sic
chlorid
befeuch
Ph
Natron.
Ph
infection
Ph
gegen H
Re
Hy

Uel

Sub

C
(3)
p-
C₆H
(3)
o-: [45
C₆H
Trinit
C₆H
(3)
o-: [
C₆H
(3) P

Phenol.

Phenol, *Carbolsäure*, *Phenylalkohol*, C_6H_5OH . Entdeckt von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer. Findet sich im Harn von Herbivoren, auch im Menschenharn (als Phenylschwefelsäure), im Castoreum, im Knochentheer. Farblose Krystallmasse, aus langen Nadeln bestehend. Sm.-P. 42° , S.-P. 180° . Spec. Gew. (0°) 1,084. In 15 Thln. Wasser bei 16° löslich, löst auch umgekehrt etwas Wasser auf; wenige Procente Wasser verflüssigen das krystallisirte Phenol. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Färbt sich an der Luft leicht röthlich und zieht Wasser an. Geruch charakteristisch, Geschmack brennend; giftig; von hervorragender antiseptischer Wirkung. Wirkt stark ätzend auf die Haut. Löst sich in Kalilauge, aber nicht in Kaliumcarbonat. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol grünblau gefärbt.

Phenolnatrium, $C_6H_5 \cdot ONa$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Natron. Weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Phenolcalcium, $(C_6H_5 \cdot O)_2Ca$, carbolsaurer Kalk, dient als Desinfectionsmittel.

Phenolquecksilber, $(C_6H_5 \cdot O)_2Hg$, farblose Krystallnadeln, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Reactionen des Ph. und s. Homologen: B. 14, 2306; 15, 1207.

Hydrirte Phenole s. f. S.

Uebersicht der wichtigsten Derivate des Phenols (zu f. S.).

Substit. Prod.	Aether	Ester
$C_6H_4(OH)Cl$ (3) Chlorphenole p-: [37] (217)	$C_6H_5 \cdot O(CH_3)$ Anisol fl. (155)	$C_6H_5 \cdot O(SO_3H)$ Phenylschwefelsäure
$C_6H_4(OH) \cdot NO_2$ (3) Nitrophenole o-: [45] (214); p-: [114]	$C_6H_5 \cdot O(C_2H_5)$ Phenetol fl. (172)	$C_6H_5 \cdot O(C_2H_3O)$ Acetylphenol (193)
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenole [123]	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ Phenoläther [28] (253)	Thioverbdgn.
$C_6H_4(OH) \cdot NH_2$ (3) Amidophenole o-: [170]; p-: [184]	$C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ (3) Anisidine p-: [56] (245)	$C_6H_5 \cdot SH$ Thiophenol (172)
$C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$ (3) Phenolsulfosäuren	$C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(SO_3H)$ Anisidinsulfosäure	$(C_6H_5)_2S$ Phenylsulfid (272)

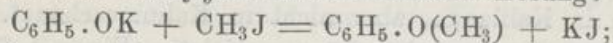
Tetrahydrophenol (Cyclohexenol), $C_6H_5OH \cdot H_4$, S.-P. 166°, und **Hexahydrophenol** (Cyclohexanol), $C_6H_5OH \cdot H_6$, *Oxyhexamethylen*, wurden beide aus Chinit dargestellt und besitzen Fuselöl-ähnlichen Geruch. Letzteres schmilzt bei 17° und siedet bei 160°.

Ketohexahydrobenzol (Cyclohexanon), $C_6H_4(O) \cdot H_6$, *Ketohexamethylen*, das Keton des Hexamethylens, structurisomer mit Tetrahydrophenol, ist im rohen Holzöl enthalten und sowohl von der Pimelinsäure (s. S. 337) wie vom Chinit aus zugänglich. Farbloses Oel, S.-P. 153°, von aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch (*Baeyer*, A. 278, 100).

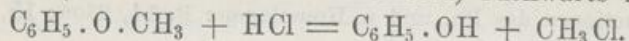
Hydrirte Phenole aus 1.5-Diketonen: A. 281, 25.

Aether.

Anisol (Benzoloxymethan) und **Phenetol** entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium (oder Phenol und Kalihydrat) mit Methyljodid oder Aethyljodid in alkoholischer Lösung:



ersteres ferner bei der Destillation von Anissäure mit Kalk. Aetherisch riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als Phenol siedend (so wie Aether niedriger siedet als Alkohol). Sehr beständige neutrale Verbindungen von Kohlenwasserstoffcharakter. Werden nur durch stärkere Eingriffe, so durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140°, oder mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur (oder durch Aluminiumchlorid) rückwärts zersetzt:



Diese Reaction dient zur quant. Bestimmung des in Phenoläthern vorhandenen Methoxyls, $-O \cdot CH_3$ (*Zeisel*, M. f. Ch. 6, 986; 7, 406; vgl. z. B. B. 22, R. 710).

Phenyläther, *Diphenyloxyd*, $(C_6H_5)_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid (nicht Schwefelsäure). Lange Nadeln. Durch Jodwasserstoff nicht spaltbar.

Säureester des Phenols.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O(SO_3H)$, *Phenolschwefelsäure*, ist eine nur in Form von Salzen existenzfähige Substanz, welche beim Versuche, sie zu isoliren, sofort zu Phenol und Schwefelsäure verseift wird. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5 \cdot O \cdot (SO_3K)$, findet sich im Harn der Herbivoren, auch des Menschen (bei Einführung von Phenol), und wird synthetisch durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali in wässriger Lösung erhalten (*Baumann*). Blätter, in kaltem Wasser schwer löslich. Ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber durch Salzsäure verseift.

Die
(Kresolsch

Ph
Phosgen
Sm.-P. 78

Ph
Kohlensä
saures N
Phenol.

Ace
chlorid,
eine leich

Thi
Benzolsu
oder bei
Diazober
Diazogru
genehm
charakte

Bild
Quecksil
Schwefel
oxydirbar

Ph
verbindu
moniakal
Nadeln v

Ph
steht u.
(B. 23, :

C_6H_5-
Durchdri
Ma

Ch
phenol
Halogen

Die im Harn sonst noch auftretenden Phenolschwefelsäuren (Kresolschwefelsäure etc.) sind ganz analog.

Phenolkohlensäureester, Diphenylcarbonat, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus Phosgen und Phenolnatrium darstellbar, bildet glänzende Nadeln vom Sm.-P. 78° . In Salicylsäure überführbar (s. d.).

Phenolcarbonsaures Natron, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$, entsteht aus Kohlensäure und Phenolnatrium, und geht beim Erhitzen in salicylsaures Natron über. Zerfällt durch Säuren in Kohlensäure und Phenol.

Acetylphenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, aus Phenolnatrium und Acetylchlorid, oder Phenol, Essigsäure und Natriumacetat darzustellen, ist eine leicht verseifbare, bei 193° siedende Flüssigkeit.

Thiophenole.

Thiophenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, *Benzolsulphydrat*, entsteht aus Benzolsulfochlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{Cl}$, nach S. 389 (vgl. B. 28, 2319) oder beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor; ferner aus Diazobenzolchlorid durch (am besten indirecten) Austausch der Diazogruppe gegen —SH (vgl. B. 23, 738, R. 327). Stark unangenehm riechende Flüssigkeit von ausgesprochenem Mercaptancharakter (s. S. 104).

Bildet Salze, z. B. eine in glänzenden Nadeln krystallisierende Quecksilberverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe, dann blaue Färbung. Leicht oxydirbar zu

Phenyldisulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$, welches sehr leicht aus der Kaliumverbindung des Thiophenols durch Jod, oder beim Stehen der ammoniakalischen Lösung desselben an der Luft entsteht. Glänzende Nadeln vom Sm.-P. 60° ; leicht reducirbar zu Thiophenol.

Phenylsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, entspricht dem Aethylsulfid. Es entsteht u. a. durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenol (B. 23, 2469) und von Brombenzol auf Thiophenolblei:



Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit.

Man vgl. die bez. Verbindungen der Fettreihe, S. 103 ff.

Chlor- und Bromphenole.

Chlor erzeugt beim Einleiten in Phenol o- und p-Chlorphenol. Die gleichen Körper (auch m-) entstehen aus den Halogennitrobenzolen durch Reduction und Diazotirung.

Die p-Verbindungen haben unter den isomeren Biderivaten den höchsten Schmelzpunkt, die o-Verbindungen den niedrigsten (o-Chlor- und Bromphenol sind flüssig, die p-Verbindungen fest). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Dioxybenzole, S. 402 (oft unter molecularer Umlagerung). Die Chlorphenole haben einen scharfen anhaftenden Geruch. Es sind alle fünf Wasserstoffatome des Phenols durch Chlor und Brom ersetzt worden.

Nitrophenole.

Durch Vermischen von Phenol mit verdünnter kalter Salpetersäure entstehen o- und p-Nitrophenol (in der Kälte vorwiegend p-, in der Wärme mehr o-Verbindung). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht die 1,2-Verbindung (gelbe Prismen, stark riechend) über, die 1,4-Verbindung (farblose Tafeln) bleibt zurück. Bildung s. auch S. 393 und 368. Ferner entstehen Nitrophenole durch Oxydation der Nitrosophenole (s. d.). m-Nitrophenol resultirt aus dem m-Nitranilin durch Diazotirung (Kochen seiner Diazoverbindung mit Wasser).

Der Säurecharakter des Phenols ist durch Eintritt der Nitrogruppe verstärkt, so dass die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und aus den Nitrophenolen durch Alkalicarbonat entstehen.

Das o-Nitrophenolnatrium, $C_6H_4(NO_2)ONa$, bildet dunkelrothe Prismen, das p-Nitrophenolkalium goldgelbe Nadeln. Halogen wirkt leicht weiter substituierend ein; desgl. Salpetersäure. So resultiren (auch aus Phenol direct) zwei isomere Dinitrophenole, $C_6H_3(NO_2)_2OH$ ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$; also die zwei Nitrogruppen stets in m-Stellung zu einander). Weitere Nitrirung giebt

Pikrinsäure, *Trinitrophenol*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ ($OH:3NO_2 = 1:2:4:6$). Entdeckt 1771. Auch darstellbar durch directe Oxydation von s-Trinitrobenzol mit Ferridcyanalium. Bildet sich aus den verschiedensten organischen Substanzen (Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin) durch concentrirte Salpetersäure. Ist eine starke Säure, deren schön krystallisirende Salze beim Erhitzen wie durch Stoss heftig explodiren. Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in fast farblosen oder schwach gelben Blättern oder Prismen; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Sm.-P. 122° ; unzersetzt sublimirbar, auch explodirbar. Dient zu Schiesspräparaten und als gelber Farbstoff.

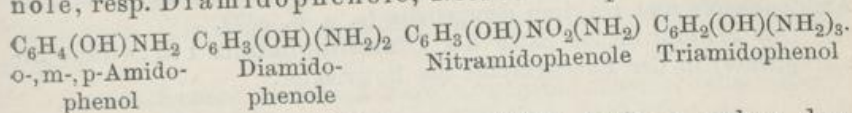
Phosphorpentachlorid giebt **Pikrylchlorid**, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches im Verhalten den Säurechloriden gleicht (s. S. 334). Mit vielen

Kohlenwasserstoffen (C_6H_6 , $C_{10}H_8$ etc.) entstehen schön krystallisirende additionelle Verbindungen.

Auch Isomere der Pikrinsäure sind bekannt.

Amidophenole.

Durch Reduction gehen die Nitrophenole in Amidophenole, resp. Diamidophenole, Nitroamidophenole etc. über:



Die *Amidophenole* (*Hofmann*, 1857) besitzen neben dem sauren Charakter der Phenole noch basische Eigenschaften, so dass sie mit Säuren Salze geben und auch als Phenole noch Salze und Derivate zu bilden vermögen (s. f. S. Anisidin); zugleich sind auch die Amidwasserstoffe in der verschiedenartigsten Weise (wie bei Anilin) austauschbar, zumal gegen Säureradiale.

Die **salzsauren** Amidophenole sind relativ luftbeständig und oft sublimationsfähig, die freien Basen (farblose Blättchen) hingegen werden, zumal in unreiner Form, sehr leicht schon an der Luft unter Schwarzfärbung und Verharzung oxydirt.

o-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, Sm.-P. 170^0 , liefert mit Säuren statt der normalen Derivate wie ein o-Diamin sog. „Anhydrobasen“, z. B. mit Ameisensäure das Methenyl-o-amidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} CH$ (Krystalle, unzersetzt siedend).

m-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, und **Diäthyl-m-amidophenol**, $C_6H_4(OH)[N(C_2H_5)_2]$, entstehen durch Schmelzen der m-Amidobenzolsulfosäure resp. ihres Diäthylderivates mit Alkali. Diäthyl-m-amidophenol dient zur Darstellung des rothen Farbstoffs Rhodamin.

p-Amidophenol, Sm.-P. 183^0 . Entsteht u. a. bei der Electrolyse des Nitrobenzols in conc. Schwefelsäure, sowie durch Umlagerung aus dem isomeren Phenylhydroxylamin (S. 387). Es ist leicht oxydirbar zu Chinon und wird durch Chlorkalk in Chinonchlorimid (s. d.) übergeführt. Dient in der Photographie als Entwickler („*Rodinal*“), desgl. sein Methylderivat, **Monomethyl-p-amidophenol** („*Metol*“).

Auch **Amidothiophenole**, $C_6H_4(SH)NH_2$, sind bekannt, von welchen die o-Verbindung wieder durch die leichte Bildung von *Anhydroverbindungen*, wie $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} CH$ (**Methenylamidothiophenol**, isomer Phenylsenföl), charakterisirt ist (*A. W. Hofmann*, B. 13, 1226).

Eine complicirtere Verbindung dieser Art ist der durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und nachherige Sulfurirung entstehende gelbe Baumwollfarbstoff, **Primulin**, welcher einer weiteren Diazotirung und Ueberführung in Azofarbstoffe auf und ausser der Faser fähig ist.

Die **Anisidine**, *Amidoanisol*, *Methoxyaniline*, $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$, und **Phenetidine**, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$, sind dem Anilin ähnliche Basen, welche in der Farbentechnik Verwendung finden (Azofarben).

Das **Acet-p-phenetidin**, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot (NH \cdot C_2H_3O)$, weisse Krystalle, findet unter dem Namen „*Phenacetin*“ als Antipyreticum und Neuralgicum medicinische Verwendung, desgleichen andere analog constituirte p-Amidophenolderivate (*Phenocoll*; *Salophen* [s. d.] etc.).

Die **Oxydiphenylamine**, $C_6H_5-NH-C_6H_4 \cdot OH$, sind phenylirte Amidophenole und reagiren demgemäss (s. a. S. 367).

Als *Amidol* dienen Salze des **Diamidophenols** 1:2:4 (aus Din Nitrophenol) in der Photographie als Entwickler.

Phenolsulfosäuren.

Phenolsulfosäuren, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die o- und p-Säure entstehen aus Phenol und conc. Schwefelsäure, weit leichter als Benzolsulfosäure (schon bei mittlerer Temperatur); die o-Säure geht in der Wärme (selbst in wässriger Lösung) in die p-Säure über. Die m-Verbindung ist indirect aus m-Benzoldisulfosäure durch Kalischmelze darstellbar. Krystallisirende Substanzen.

Die o- und m-Verbindungen geben beim Schmelzen mit Kali o- und m-Dioxybenzol.

o-Phenolsulfosäure findet als „*Aseptol*“ oder „*Sozolsäure*“ (Antisepticum) Verwendung (B. 18, Ref. 506); desgleichen ist die **Dijod-p-phenolsulfosäure**, $C_6H_2 \cdot J_2(OH)(SO_3H)$, das „*Sozodol*“, ein dem Jodoform entsprechendes Antisepticum.

Phenol-di- und tri-sulfosäuren sind bekannt.

Homologe des Phenols.

Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, bilden völlig analoge Derivate und besitzen gleichfalls einen eigenthümlichen (die Kresole unangenehm fäcalartigen, die höheren Homologen einen schwächeren) Geruch und desinficirende Wirkung.

Vom Phenol sind sie hauptsächlich verschieden durch die Anwesenheit von Seitenketten, welche wie beim Toluol etc. Umwandlungen erleiden können. Zumal sind sie, wenn man sie in Form ihrer Alkyl- oder Acetyl-derivate oder als saure Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester verwendet, in der Art oxydirbar, dass die Seitenketten (Methylgruppen) in Carboxyl umgewandelt werden. Es entstehen dann Oxycarbonsäuren (s. d.). Die Kresole etc. selbst können durch Chromsäuremischung nicht oxydirt werden und werden durch Permanganat völlig zerstört.

Negative Substituenten, zumal in der o-Stellung befindliche, erschweren jene Oxydirbarkeit in saurer, erleichtern sie in alkalischer Lösung.

Die *Kresole*, $C_6H_4(CH_3)OH$, sind alle drei im Steinkohlentheer vorhanden, auch im Fichten- und Buchenholztheer enthalten und aus den entsprechenden Toluidinen darstellbar. Die o-Kresylschwefelsäure (analog Phenylschwefelsäure) ist im Pferdeharn, die Paraverbindung im Menschenharn aufgefunden worden.

Das *m-Kresol* stellt man zweckmässig aus Thymol (s. u.) durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und dann Kalihydrat dar.

Das *p-Kresol*, $C_6H_4(CH_3)OH$, ist ein Product der Eiweissfäulniss. Seine *Dinitroverbindung* ist ein goldgelber Farbstoff.

Rohes Kresol wird durch Zusatz von Harz- oder Oelseife wasserlöslich; die Präparate, *Creolin* bzw. *Lysol*, dienen als Antiseptica.

Thymol, $C_{10}H_{14}O(CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:3)$, findet sich neben Cymol und Thymen, $C_{10}H_{16}$ (s. Terpene), im Thymianöl (*Thymus Serpyllum*) und wird als Antisepticum verwendet.

Das *Carvacrol* ($CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:2$) (in *Origanum hirtum*) wird durch Erhitzen von Campher mit Jod, oder aus dem isomeren Carvon (siehe Terpene), durch glasige Phosphorsäure dargestellt.

Xylenol findet sich im Buchenholztheer-Kreosot.

Weitere homologe Phenole s. Tab. S. 391; auch *Aethyl-, Propyl- und Butylphenole* sind dargestellt. — Ein Jodderivat des *Isobutyl-o-kresols* ist das jodoformartig wirkende *Europhen*.

B. Zweiwerthige Phenole.

Durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl in das Benzol und seine Homologen entstehen die zweiwerthigen Phenole. Dieselben sind den einwerthigen in den meisten Beziehungen durchaus analog und von ihnen in derselben Weise unterschieden, wie die zweiwerthigen Alkohole von den einwerthigen. Sie entstehen auch völlig analog den einwerthigen Phenolen, zumal durch die Kalischmelze (S. 393). Die p-Dioxyverbindungen sind charakterisirt durch ihren nahen Zusammenhang mit den Chinonen (S. 405). Viele mehrwerthige Phenole sind starke Reductionsmittel.

a. *Dioxybenzole*. 1. *Brenzcatechin*, $C_6H_4(OH)_2$, 1:2, eine in kurzen, weissen, rhombischen Prismen krystallisirende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, ist zuerst durch Destillation von Catechin (*Mimosa Catechu*) dar-

gestellt worden und entsteht aus manchen Harzen wie aus der *o*-Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali. Es ist im Rübenzucker enthalten.

Man stellt es dar aus seinem Monomethyläther, dem Guajacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (siehe Anisol, S. 396).

Brenzcatechin ist wie die meisten mehrwerthigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig; dieselbe wird an der Luft bald grün, dann schwarz. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, dann durch etwas Ammoniak violett (Reactionen der *o*-Dioxyverbindungen). Es besitzt reducirende Eigenschaften; so scheidet es aus Silbernitrat schon in der Kälte das Metall ab.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor entstehen Derivate des Pentamethylens, dann solche der Fettreihe (*Zincke-Küster*).

Guajacol, $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$, ist ein Bestandtheil des Buchenholztheers. Es wird aus Brenzcatechin durch Kochen mit Kali und methylschwefelsaurem Kali dargestellt, zeigt gleichfalls obige Eisenchloridreaction und besitzt reducirende Eigenschaften. Es wird als Expectorans medicinisch verwendet, desgl. sein Benzoyl ester („Benzosol“).

2. **Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$, 1:3 (*Hlasiwetz, Barth*, 1864), entsteht aus manchen Harzen (Galbanum, *Asa foetida*) durch schmelzendes Kali; auch aus *m*-Phenolsulfosäure, ferner aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus *m*- und *p*-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze. Auf letzterem Wege wird es technisch dargestellt. Entsteht auch durch Destillation von Brasilienholzextract. Weisse, rhombische Prismen oder Tafeln, die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silberlösung schon in der Kälte reduciren. Eisenchlorid giebt eine dunkelviolette Färbung. Es wirkt therapeutisch ähnlich, aber milder wie Carbolsäure.

Bildet mit salpetriger Säure Farbstoffe. — Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid wird es in Fluorescein übergeführt (s. Eosine) (*Reaction* auf *m*-Dioxybenzole) und daher im Grossen dargestellt. Diazoverbindungen führen es in Azofarbstoffe über (s. S. 383). Dabei kann die Azogruppe ($R-N_2-$) sowohl einmal (*Monoazofarbstoffe*) als auch zweimal (*primäre Disazofarbstoffe*) eintreten, ähnlich wie bei Metadaminen. Sein Trinitroderivat ist die **Styphninsäure**, $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, welche auch aus manchen Gummiharzen durch Salpetersäure gebildet wird.

3. **Hydrochinon**, $C_6H_4(OH)_2$ (1:4) (*Wöhler* 1844).

Entsteht durch Oxydation der Chinasäure; aus Arbutin (s. d.) durch Verseifung; aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.), etc.

Darstellung. Durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung, auch wohl durch Reduction von Chinon mit schwefliger

Säure
men, v
punkt
und an
Chinhy
E
graphi
D
chinon
b. I
1.
(Roccel
Kohlen
Kali, u
Interess
und Na
F
deren
Giebt r
ammon
C
farbsto
wird.
2
Sein M
sich in
ähnlich
grün f
3
c. I
 $C_6H_2(O$
Thym
d.
Eugen
Haupt
in das
e.
I
Resorc
schafft
meren
m-Di
Rückb
C
synth

Säure. Monokline Blättchen oder hexagonale, sublimirbare Prismen, von ziemlich gleicher Löslichkeit wie die Isomeren. Siedepunkt 285° . Ammoniak färbt rothbraun; Chromsäure, Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel führen es in Chinon (ev. auch in Chinhydrin, S. 406) über.

Es wirkt stark reducirend und findet daher in der Photographie als „Entwickler“ Verwendung; vgl. a. B. 25, R. 432.

Durch Bleiacetat wird Brenzcatechin weiss, Resorcin nicht, Hydrochinon nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt. Vgl. a. B. 28, R. 327.

b. *Dioxytoluole*, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (s. B. 15, 2995).

1. **Orcin**, $CH_3:2(OH) = 1:3:5$, findet sich in vielen Flechten (*Roccella tinctoria*, *Lecanora* etc.). Es entsteht aus Orsellinsäure durch Kohlensäure-Abspaltung wie durch Schmelzen von Aloëextract mit Kali, und ist auch aus Toluol synthetisch darstellbar (Ber. 15, 2992). Interessant ist seine Synthese aus Acetondicarbonsäureester (S. 256) und Natrium (B. 19, 1446).

Farblose, sich leicht röthende Prismen von süßlichem Geschmack, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Gibt mit Phtalsäureanhydrid kein Fluorescein. Durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das

Orcein, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, der Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffes, der auch aus den genannten Flechten direct dargestellt wird. Hiermit verwandt ist der Lackmusfarbstoff.

2. **Homobrenzcatechin**, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, $CH_3:2(OH) = 1:3:4$. Sein Monomethyläther, das **Kreosol**, $C_6H_3(CH_3)(OH)(O.CH_3)$, findet sich im Buchenholztheer; es ist eine bei 220° siedende, dem Guajacol ähnliche und (als Derivat des Brenzcatechins) sich mit Eisenchlorid grün färbende Flüssigkeit.

3. Andere Isomere sind **Cresorcin**, **Toluhydrochinon** etc.

c. Homolog sind z. B. **Xylorcin** und **Betaorcin** (m-Dioxy-p-Xylol), $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, **Mesorcin**, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ (siehe Tab. S. 391); **Thymohydrochinon**, $C_{10}H_{14}O_2$ (in *Arnica montana* enthalten) etc.

d. Ein Derivat eines ungesättigten zweiwerthigen Phenols ist das **Eugenol**, $C_{10}H_{12}O_2$, gleich $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.CH:CH_2)$, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls. Geht durch alkoholisches Kali über in das isomere **Isoeugenol**, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CH_3)$.

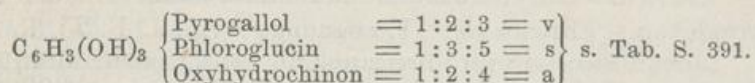
e. Von reducirten Benzolen leiten sich ab:

Dihydroresorcin, $C_6H_6O_2.H_2$, direct durch Reduction des Resorcins erhalten, farblose Prismen, Sm.-P. 105° , besitzt saure Eigenschaften und reagirt (ähnlich wie Phloroglucin, s. d.) nach zwei tautomeren Formeln: bald als m-Oxyketotetrahydrobenzol, bald als m-Diketoexamethylen (*Merling*, A. 278, 20). Uebergang in und Rückbildung aus γ -Acetobuttersäure s. S. 338.

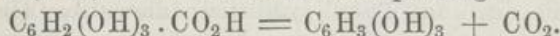
Chinit (1,4-Cyclohexandiol), *p*-**Dioxyexamethylen**, $C_6H_4(OH)_2.H_6$, synthetisch durch Reduction des *p*-Diketoexamethylens (S. 407) er-

halten. Existirt in zwei cistrans-isomeren Modificationen. Krystallinische Krusten, Sm.-P. 101⁰ und 139⁰. Geschmack erst süß, dann bitter. Chinit ist der einfachste Repräsentant der Inosit-Zuckergruppe (s. S. 405). Vom ihm aus ist eine Reihe von Derivaten des reducirten Benzols zugänglich. *Baeyer*, A. 278, 92.

C. Dreiwertige Phenole.



1. Das **Pyrogallol**, auch Pyrogallussäure genannt (*Scheele* 1786), ist das wichtigste dieser drei Isomeren. Es entsteht — abgesehen von synthetischen Reactionen — beim Erhitzen von *Gallussäure* (s. d.) unter Kohlensäureabspaltung:



Weisse Blättchen, Sm.-P. 132⁰, unzersetzt sublimirbar, in Wasser leicht löslich. Energisches Reductionsmittel, z. B. für Silbersalze; absorhirt in alkalischer Lösung lebhaft den Sauerstoff der Luft (Verwendung bei Gasanalysen, als „Entwickler“ in der Photographie u. s. f.). Die wässrige Lösung wird durch oxydirte Eisenvitriollösung blauschwarz, durch Jod purpurroth gefärbt.

Reagirt nicht mit Hydroxylamin (s. u. Phloroglucin).

Pyrogalloldimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ (*Hofmann*), ist im Buchenholztheer vorhanden, desgleichen die Dimethyläther der dem Pyrogallol homologen Verbindungen, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$ und $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})_3$.

2. Das **Phloroglucin** (*Hlasiwetz* 1855) entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze und des Resorcins mit Kali resp. Natron, ferner aus dem Phloretin (s. d.) durch Alkali, und aus seinem Tricarbonsäureester (s. d.) durch Schmelzen mit Kali (Abspaltung der Carboxylgruppen). Grosse verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimiren. Sm.-P. 218⁰. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolettfärbt.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung dient als Reagens auf Holzpapier, das sich damit violett färbt.

Phloroglucin reagirt (analog dem Succinylbernsteinsäureester, s. d.) zum Theil wie ein Phenol der Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ [so giebt es Metallverbindungen und einen in Alkali unlöslichen Trimethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_3$], aber da es mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein **Trioxim**, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{N} \cdot \text{OH})_3$, liefert, so scheint es leicht die Atomgruppierung eines Ketons, $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CO}$, des *Triketohexamethylens* zu bilden, welche man im Gegensatz zur ersteren (der

tertiären) als *secundäre* (oder *Pseudo*-)Form bezeichnet. Vergl. S. 275 und S. 326; B. 19, 159, 2186; B. 23, 1272.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ergibt u. a. **Hexachlortriketoexamethylen**, $C_6Cl_6O_3$, welches in Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, ferner gechlortes Acetylaceton u. s. f. gespalten werden kann (*Zincke-Kegel*, B. 22, 1467; 23, 230).

Phloroglucit (Cyclohexantriol), $C_6H_3(OH)_3 \cdot H_6$, entsteht durch Reduction des Phloroglucins. Krystallisirt mit 2 Mol. Wasser; Sm.-P. 185° ; schmeckt süß. B. 27, 357.

3. Das **Oxyhydrochinon** entsteht durch Schmelzen von Hydrochinon mit Kali (B. 16, 1231). Es reagirt nicht mit Hydroxylamin.

D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole.

Ein **Tetraoxybenzol**, $C_6H_2(OH)_4$ (1:2:4:5), lässt sich aus Dinuroresorcin darstellen (B. 21, 2374). Graue, silberglänzende Blättchen vom Sm.-P. 215 bis 220° . Sein Chlorderivat, das **Dichlortetraoxybenzol**, $C_6Cl_2(OH)_4$, ist leicht oxydirbar zu Chloranilsäure, s. S. 408.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, bildet als Kalisalz das sogenannte **Kohlenoxydkalium**, $C_6O_6K_6$. Es krystallisirt in weissen, sehr leicht oxydirbaren Prismen und lässt sich in das Chinon (Trichinon) C_6O_6 (S. 408) überführen. Es ist synthetisch dargestellt worden (B. 18, 499, 1833).

Als *mehrwertige Phenole* des reducirten Benzols, z. B.

$C_6H(H_6)(OH)_5$, sind vielleicht zu betrachten der dem Mannit ähnliche **Quercit** (in Quercus), und der **Inosit**, *Phaseomannit*, $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$, eine zuckerähnliche Substanz, welche sich im thierischen Organismus (Herzmuskel), sowie in vielen Pflanzen (unreifen Bohnen, Erbsen, Linsen) findet. Grosse verwitternde Krystalle. Existirt in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inactiven Modification.

Auch der **Pinit**, $C_7H_{14}O_6$, eine zuckerartige, in Pinus Lambertiana vorkommende Verbindung gehört hierhin, da er durch Jodwasserstoff in Inosit und Jodmethyl gespalten wird.

E. Chinone und verwandte Verbindungen.

1. Chinone.

Chinon, $C_6H_4O_2$ (1838), entsteht durch Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von *Hydrochinon*. Es ist eine in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirende und sublimirende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz von charakteristisch stechendem, an Nusschalen erinnerndem Geruch. Ihm entspricht eine ganze Anzahl höherer Homologen etc. Auch diese sind (meist gelb) gefärbt, fest und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden Para-

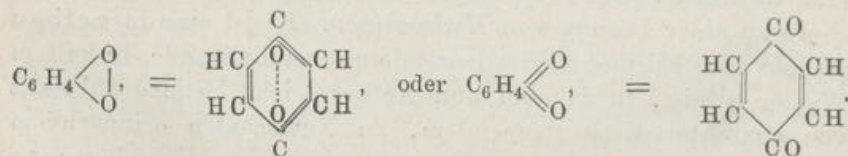
dioxyverbindungen oder auch höherwerthiger Phenole, welche je zwei Hydroxyle in Parastellung enthalten.

Die isomeren Dioxybenzole zeigen diese Chinonbildung nicht.

Das Chinon entsteht auch bei der Oxydation vieler Anilin- und Phenolderivate, welche der Parareihe angehören, wie von p-Amidophenol, Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure, ferner des Anilins selbst durch Chromsäure (Darstellungsmethode siehe B. 19, 1467). Es wurde zuerst aus Chinasäure (s. d.) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Sm.-P. 116°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht, doch nicht ohne starke Zersetzung flüchtig. Bräunt sich am Licht und färbt die Haut gelbbraun. Wird durch Reductionsmittel leicht reducirt zu Hydrochinon und kann daher oxydirend wirken.

Addirt in Chloroformlösung zwei bzw. vier Atome Brom unter Bildung eines Di- bzw. Tetrabromids ($C_6H_4O_2 \cdot Br_4$). Unter anderen Bedingungen wirken Brom und Chlor substituierend. Salzsäure bildet *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$. Mit primären Aminen entstehen schwer lösliche, krystallisirte, auch mit Phenolen (gefärbte) Verbindungen. Ist in Alkali löslich, die Lösung zersetzt sich schnell. Mit Hydrochinon bildet es eine directe additionelle Verbindung, $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, das *Chinhydron* (grüne, metallglänzende Prismen), welches auch als Zwischenproduct bei der Oxydation des Hydrochinons (s. S. 403) oder Reduction des Chinons resultirt.

Constitution. Das Chinon leitet sich vom Benzol durch Austausch zweier Wasserstoff- gegen zwei Sauerstoffatome ab. Diese letzteren nehmen wegen der nahen Beziehung des Chinons zum Hydrochinon die p-Stellung ein. Man kann zur Erklärung der Constitution des Chinons entweder annehmen, dass diese beiden Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffsperoxyd, H-O-O-H, an einander gebunden sind, so dass der Benzolkern unverändert bleibt, oder aber sich vorstellen, dass der letztere eine partielle Reduction erleide unter Bildung eines Derivats von C_6H_3 , eines „Diketo-dihydrobenzols“:



Nach ersterer Formel wären die Chinone *Superoxyde*, nach letzterer *Ketone*. Zu Gunsten der zweiten, von *Fittig* aufgestellten,

jetzt fast allgemein angenommenen Formel sprechen die Ueberführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in ein Oxim und ein Dioxim (s. u.), seine Fähigkeit, mit Brom Additionsproducte zu bilden, und seine Beziehungen zum analog constituirten Anthrachinon (s. d.). Vgl. B. 18, 568; Ann. 223, 170; J. pr. Ch. 42, 161.

Die S. 337 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters involvirt eine *Synthese* des Chinons. Die Succinylbernsteinsäure ist die Dicarbonsäure eines hypothetischen Dioxydihydrobenzols, $C_6H_4 \cdot H_2 \cdot (OH)_2$, und kann durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen in die Dicarbonsäure des Hydrochinons, $C_6H_4(OH)_2$, sowie weiter durch Brom in Bromanil (Tetrabromchinon) übergeführt werden. Siehe Ann. 211, 306; B. 16, 1411; B. 19, 429; B. 23, 1273.

Tetrahydrochinon, $C_6H_4 \cdot (O_2) \cdot H_4$, ist aus Succinylbernsteinsäureester durch Eliminirung der Carboxyle darstellbar, wobei es an Stelle des tautomeren hyp. Dioxydihydrobenzols (s. o.) erhalten wird. Es besitzt die Constitution eines *p*-Diketoexamethylens (Cyclohexandion),

$\begin{array}{c} CH_2-CO-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2-CO-CH_2 \end{array}$ Weisse Prismen; Sm.-P. 78°. Giebt bei der Reduction Chinit (S. 403). Vgl. B. 22, 2168; 23, 1272; A. 278, 90.

Chinonmonoxim, *Nitrosophenol*, $C_6H_5O_2N$, entsteht ausser durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon (s. o.), durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol (*Baeyer*, B. 7, 964) und beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge (s. S. 369). Farblose, sich leicht bräunende Nadeln oder grünbraune Blätter. Verpufft beim Erhitzen.

Bildet *Salze*, z. B. ein in rothen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, und Aether (A. 277, 85). Rothcs Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oxydirt zu *p*-Nitrophenol, Zinn und Salzsäure reduciren zu *p*-Amidophenol. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die *Liebermann'sche* Reaction.

Man schrieb ihm früher die Formel $C_6H_4(NO)(OH)$ zu; es ist indess eine *Isonitroso*verbindung, ein Oxim (s. S. 151) des Chinons, mit der Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot OH \\ \text{O} \end{array}$ (s. B. 17, 213, 801), wie aus seiner Bildung aus Chinon hervorgeht, und daraus, dass es weiter durch Hydroxylamin in

Chinondioxim, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot OH \\ \text{N} \cdot OH \end{array}$, übergeführt wird (B. 20, 613; 21, 428).

Sowohl von Chinon wie von Hydrochinon leiten sich gechlorte etc. Producte ab (s. o. Monochlorhydrochinon).

Chloranil, *Tetrachlorchinon*, $C_6Cl_4O_2$, gelbe, glänzende Blättchen, wird durch Chlorirung von Chinon und auch bei der Oxydation sehr vieler organischer Substanzen, z. B. des Phenols

mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten. Geht durch Reduc-
tion in das farblose Tetrachlorhydrochinon über und wirkt
als Oxydationsmittel, führt z. B. Dimethylanilin in ein Methyl-
violett über. Durch verdünnte Kalilauge wird es in chloranil-
saurer Kali, $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, übergeführt (dunkelrothe
Nadeln), welchem auch eine analoge Nitroverbindung, nitranil-
saurer Kali, $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$, correspondirt. Letzteres Salz
ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chloranil und Chloranilsäure
entstehen eine Reihe complicirter chlorhaltiger Producte der Hexa-
und Pentamethylenreihe, schliesslich gechlorte Fettkörper. Tabellarische
Uebersicht: *Hantzsch*, B. 22, 2841; s. ferner B. 25, 827, 842.

Homologe des Chinons sind: **Toluchinon**, $C_6H_3(O_2)(CH_3)$; **Xylo-
chinon**, $C_6H_2(O_2)(CH_3)_2$; **Thymochinon**, $C_6H_2(O_2)(CH_3)(C_3H_7)$ etc.
Mehrere derselben sind synthetisch darstellbar durch Condensation von
1,2-Diketonen. So giebt das Diacetyl, S. 230, unter dem Einfluss von
Alkali Xylochinon (B. 21, 1411).

Das dem Tetraoxybenzol (S. 405) entsprechende **Dioxychinon**,
 $C_6H_2(O_2)(OH)_2$, bildet dunkelgelbe Nadeln (B. 21, 2374). Es ist die
Muttersubstanz der Chlor- und Nitranilsäure (s. o.).

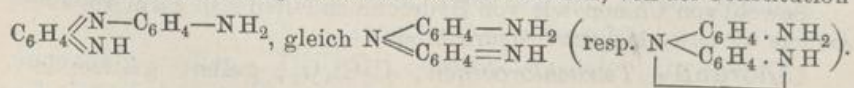
Aus dem Hexaoxybenzol (S. 405) sind darstellbar **Tetraoxy-
chinon**, $C_6(O_2)(OH)_4$, **Dioxydichinoyl**, $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2 =$ *Rhodi-
zonsäure*, endlich **Trichinoyl**, $C_6(O_2)(O_2)(O_2) [+ 8 H_2O]$. Bei den
beiden letzteren Verbindungen ist die Chinonbildung innerhalb des
Molecüls mehrfach erfolgt. Siehe B. 18, 499, 1833; 23, 3136 etc.

2. Indamine und Indophenole; Chinonimide.

Als *Indamine* bezeichnet man nach *Nietzki* unbeständige, durch
Mineralsäure leicht zersetzbare (meist grüne bis blaue) Farbstoffe, welche
durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, z. B. Dimethyl-
anilin, oder durch Zusammenoxydiren von p-Diaminen mit (Mon-)
Aminen in der Kälte entstehen. — Der einfachste Repräsentant ist das

Indamin, *Phenylblau*, $C_{12}H_{11}N_3$.

Es entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und
p-Phenylendiamin und geht durch Reducation in p-Diamidodi-
phenylamin, $NH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ (S. 357), über. Es steht daher
zu letzterem in gleicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon, und
ist als ein substituirtes „Chinondiimid“ aufzufassen, von der Constitution



Das einfachste Chinondiimid, $C_6H_4(NH)_2$, ist unbekannt, hingegen
existiren Salze eines Chinondiimids, welches dem p-Amidodimethyl-

anilin entspricht. Auf der Bildung seines salzsauren Salzes, wohl $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \llcorner N(CH_3)_2 Cl \\ \llcorner NH \end{smallmatrix}$, beruht die fuchsinrothe Färbung verdünnter neutraler Amidodimethylanilinlösungen durch Eisenchlorid; mit Aminen condensirt es sich zu Indaminen, so mit Dimethylanilin zu

„Dimethylphenylengrün“, *Tetramethylindaminchlorid*, $C_{16}H_{19}N_3$ auch direct aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin darzustellen. Giebt bei der Reduction Tetramethyl-di-p-diamidodiphenylamin, $NH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (S. 357). — Die Indamine sind wichtige Zwischenglieder bei der Safranin-, Methylenblau-etc.-fabrikation.

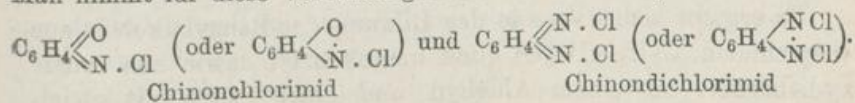
Auch sauerstoffhaltige Verbindungen, Indophenole (*Witt*), leiten sich durch Austausch von NH_2 resp. $N(CH_3)_2$ gegen OH (Erwärmen mit Alkali) hiervon ab, z. B. das Phenolblau (*Indoanilin*), $N \begin{smallmatrix} \llcorner C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \llcorner C_6H_4 : O \end{smallmatrix}$, welches durch Oxydation von Amidodimethylanilin plus Phenol entsteht. Sein mittelst Naphtol (s. d.) hergestelltes Analogon, das α -Naphtolblau, bildet einen blauen, technisch verwendeten Farbstoff.

Indophenol, *Chinonphenolimid*, $N \begin{smallmatrix} \llcorner C_6H_4 \cdot OH \\ \llcorner C_6H_4 : O \end{smallmatrix}$, ein phenolartiger, in Alkohol roth, in Alkali blau löslicher Farbstoff, entsteht u. a. durch Oxydation von p-Amidophenol plus Phenol. Seine Leukoverbindung ist das Di-p-dioxydiphenylamin, $NH(C_6H_4 \cdot OH)_2$, welches die Eigenschaften des Diphenylamins und eines Phenols in sich vereinigt (B. 16, 2843; 18, 2912).

3. Chinonchlorimide.

Verwandt mit den Chinonimiden sind die Chinonchlorimide, welche aus den salzsauren p-Amidophenolen bzw. p-Phenylendiaminen durch Oxydation mit Chlorkalk resultiren.

Das Chinonchlorimid, $C_6H_4(O)(N \cdot Cl)$, entsteht aus p-Amidophenol, das Chinondichlorimid, $C_6H_4(N \cdot Cl)_2$, aus p-Phenylendiamin. Ersteres bildet goldgelbe, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle; es wird durch Reduction in Amidophenol zurückverwandelt, beim Kochen mit Wasser in Chinon übergeführt. Letzteres verhält sich analog. Man nimmt für diese Verbindungen die *Constitutionsformeln* an:



4. Chinonanile und Anilidochinone.

Bei gewissen Chinonen vermögen aromatische Basen, zumal Anilin, derart einzuwirken, dass unter Mitwirkung eines Oxyda-

tionsprocesses die Gruppe $(\text{NHC}_6\text{H}_5)'$ an Stelle von Kernwasserstoff einmal oder zweimal eintritt. Es entstehen so „Anilidochinone“, meist roth oder dunkel gefärbte, krystallisirende Verbindungen. Andererseits kann auch der Chinonsauerstoff gegen den Rest $(\text{NC}_6\text{H}_5)''$ ersetzt werden, wodurch den Chinonimiden (s. o.) entsprechende „Chinonanile“ entstehen.

Beide Umwandlungen sind repräsentirt z. B. im

Azophenin oder *Dianilidochinondianil*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)'_2(\text{NC}_6\text{H}_5)''_2$. Entsteht aus Anilin (plus salzsaurem Anilin) besonders durch Erhitzen mit Azo-, Amidoazo- oder Nitroverbindungen (B. 21, 676; 20, 2659). Letztere Verbindungen wirken hierbei wie p-Diamine plus Sauerstoff (O. Fischer, Hepp, B. 25, 2731). Rothe Blättchen. Liefert bei weiterem Erhitzen mit Anilin Indulinfarbstoffe (A. 262, 247).

XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

A. Aromatische Alkohole.

Während die Phenole zwar in ihren Eigenschaften an die (tertiären) Alkohole der Fettreihe erinnern, aber von ihnen in manchen Punkten abweichen, sind auch wirkliche aromatische Alkohole bekannt, d. h. Verbindungen, welche vollkommenen Alkoholcharakter besitzen. Der wichtigste unter ihnen ist der (primäre) Benzylalkohol, $\text{C}_7\text{H}_7\text{.OH}$. Derselbe ist isomer mit den Kresolen. Diese Isomerie erklärt sich durch eine andere Stellung des Hydroxyls im Molecül. Während die Kresole das Hydroxyl, wie alle Phenole, an den Benzolrest gebunden enthalten, befindet es sich im Benzylalkohol in der Seitenkette:

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{.OH}$, Kresole; $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{.OH}$, Benzylalkohol.

Es ergiebt sich dies aus der Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$ (und umgekehrt), sowie aus seiner Oxydirbarkeit zu einem Aldehyd und einer Säure mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die gleichfalls Monoderivate des Benzols sind:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{.OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO.OH}$
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure
(Benzolmethylol)	(Benzolmethylal)	(Benzolcarbonsäure)