

$\alpha$ -Oxysäuren mit Bleisuperoxyd behandelt Keto-, Aldehyd- oder, durch weitere Oxydation letzterer, Säuregruppen. Bei der Ausführung der Reaktion setzt man am besten etwas Essigsäure oder wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, um die etwaige Bildung unlöslicher Bleisalze zu verhindern, die sich sonst der Reaktion entziehen. Auf diese Weise erhält man aus den  $\alpha$ -Oxysäuren der semicyclischen Terpene cyclische Ketone, z. B. das Camphenilon, die Fenchokampforone, das Sabinenketon; ferner wurde die Norpinsäure aus der  $\alpha$ -Oxypinsäure auf diese Weise dargestellt.

Laktone finden sich in ätherischen Ölen sehr selten; sie reagieren im allgemeinen wie die zugehörigen Säuren; charakteristisch für sie ist, daß sie beim Kochen mit Alkalien in die freien Säuren umgewandelt werden können, aus denen sie sich wiederum mehr oder weniger leicht zurückbilden.

### VI. Phenole.

Die wichtige Klasse der Phenole findet sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle häufig vertreten; ihre Eigenschaften sind jenen der Alkohole, namentlich der tertiären, sehr ähnlich; da sie aber andererseits saure Eigenschaften zeigen, so erfolgt die Besprechung der chemischen Reaktionen an dieser Stelle. Bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Phenole läßt sich eine vollständige Reduktion nur in saurer Lösung erzielen; so gelangt man mit Hilfe von Jodwasserstoff usw. vom Phenol zum Benzol. An die doppelten Bindungen des Benzolkerns der Phenole Wasserstoff anzulagern gelingt äußerst schwer, nur bei ganz gewissen Konstitutionsbedingungen scheint diese Reaktion sich ausführen zu lassen, wahrscheinlich spielen auch hierbei konjugierte doppelte Bindungen eine Rolle (vgl. Salicylsäuremethylester). Sind in dem Phenolmolekül noch andere Gruppen oder Elemente vorhanden, die sich reduzieren lassen, so treten alsdann diejenigen Gesetzmäßigkeiten ein, die wir bei der Reduktion dieser Verbindungen kennen lernten. So z. B. enthält das Isoeugenol eine Propenylgruppe, welche sich, da die doppelte Bindung sich in ihr in  $\alpha$ -,  $\beta$ -Stellung zum Kern befindet, durch Natrium und Alkohol reduzieren läßt. Ebenso verhalten sich natürlich auch halogenisierte Phenole; ihnen kann durch Natrium und Alkohol das Halogen vermittelt des naszierenden Wasserstoffs leicht entzogen werden. Liegen Ketophenole oder Aldehydphenole vor, so entstehen durch Reduktion Alkoholphenole usw.

Bei der Einwirkung der freien Halogene folgen die Phenole, die sich in den ätherischen Ölen finden, denselben Gesetzen wie die Phenole in der allgemeinen organischen Chemie. Die Substitution im Kern findet nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten statt, die von den Substituenten abhängen (vgl. Eugenol, Isoeugenol, Kresol usw.). In der Kälte geht der Substituent in den Kern, in der Wärme in die Seitenkette. — Hat das Phenol in der Seitenkette doppelte Bindungen, so wird das Halogen zuerst auch in der Kälte von denselben absorbiert. Auf diese Weise erhalten wir z. B. aus dem Isoeugenol ein Dibromid.

Bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phenole findet, wenn ungesättigte Seitenketten vorhanden sind, Addition statt.

— Auch unterchlorige Säure bzw. unterbromige Säure vermag sich an doppelte Bindungen der Seitenkette anzulagern, auch kann Chlorierung und Bromierung im Kern unter gewissen Umständen mit ihnen ausgeführt werden.

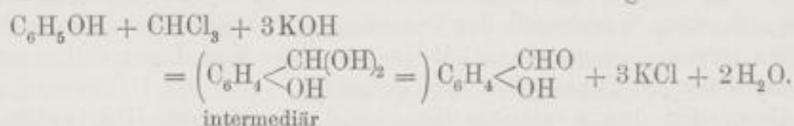
Von den zweiwertigen Metalloiden und ihren Verbindungen müssen wir besonders das Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure gegenüber Phenolen erwähnen; diese liefert, ebenso wie mit andern Benzolabkömmlingen, sog. Sulfonsäuren; dabei tritt ein Hydroxyl der Schwefelsäure mit einem Wasserstoff des Benzolkerns als Wasser aus und die Stelle des Wasserstoffs nimmt die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe ein. Von diesen Sulfonsäuren aus kann man zu Diphenolen usw. gelangen.

Unter den dreiwertigen Metalloiden und ihren Derivaten erscheinen als die wichtigsten die salpetrige Säure, die Salpetersäure und die Phosphorsäure. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure werden Nitrosophenole gebildet; auch kann  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NOCl}$  usw. an ungesättigte Phenole angelagert werden, bei denen sich die doppelte Bindung in der Seitenkette befindet. Bei der Salpetersäure haben wir wiederum die oxydierende Wirkung von andern Reaktionen zu unterscheiden. Die Oxydation greift das Molekül an den Seitenketten an, während der Kern als solcher erhalten bleibt. Gewöhnlich gehen die Oxydationen bei den alkyl- oder acylsubstituierten Phenolen bis an den Kern, so daß die Carboxylgruppe direkt mit demselben verbunden ist. Nur ist an dieser Stelle besonders zu betonen, daß sich die Phenole selbst sehr leicht weitgehend oxydieren, sei es, daß man mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert; es muß dies mit der Anwesenheit der Phenolgruppe zusammenhängen. Denn sobald dieselbe durch eine Alkyl- oder Acylgruppe geschützt wird, gelingt es leicht, diese Oxydation in gewünschter Weise zu regeln. Z. B. läßt sich Eugenol bzw. Isoeugenol schlecht zum Vanillin oxydieren, dagegen erhält man aus Benzyl- oder Acetyleneugenol in guter Ausbeute die entsprechenden substituierten Vanilline; aus dem Benzylvanillin läßt sich eigentümlicherweise durch Salzsäure, aus dem Acetylvanillin durch Verseifen das Vanillin darstellen. Wie das Eugenol, so verhalten sich auch andere Phenole bei der Oxydation.

Außer dieser oxydierenden Eigenschaft vermag die Salpetersäure auch substituierend einzuwirken; sie tritt mit Wasserstoff des Benzolkerns in Wechselwirkung und spaltet Wasser ab; auf diese Weise entstehen die sog. Nitrophenole. Die Nitrierung erfolgt, wie bei anderen Benzolderivaten, nach bekannten Gesetzen, auch können mehrere Nitrogruppen eintreten. Erleichtert wird die Nitrierung (d. h. die Wasserabspaltung), wenn man wasserentziehende Mittel wie konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt. Die so gebildeten Nitroverbindungen der Phenole lassen sich reduzieren; es entstehen aus ihnen ferner Diazo-, Azokörper, auch können Wasserstoffatome in ihnen durch Halogene ersetzt werden usw.

Der Kohlenstoff und seine anorganischen Derivate rufen keine für uns verwertbaren Einwirkungen auf die Phenole hervor. Anders die organischen Verbindungen. Während Kohlenwasserstoffe und Halogen-

substitutionsprodukte allein wenig reagieren, lassen sich aus Chloroform und den Phenolen wichtige Derivate gewinnen, wenn Alkalilaugen hinzugesetzt werden. Nach TIEMANN und REIMER entstehen aus Phenolen, Alkali und Chloroform beim Kochen Aldehyde; allerdings verläuft diese Reaktion verschieden sowohl in der Art der Substitution als auch in der Ausbeute, je nachdem Substituenten im Benzolkern des Phenols vorhanden sind. Gewöhnlich tritt die Aldehydgruppe in die unbesetzte Para-Stellung ein. Beim Phenol selbst verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

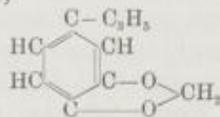


Neben dieser Reaktion tritt bei vielen alkylierten Phenolen eine Nebenreaktion ein, bei der cyclisch-hydrierte Ketone entstehen (vgl. AUWERS, B. 35, 465).

Bringt man Phenole mit Alkoholen zusammen, so reagieren diese nicht ohne weiteres unter Bildung von Phenoläthern; letztere entstehen vielmehr aus Halogenalkyl und Phenolaten (vgl. unten).

Ketone bzw. Aldehyde, Säuren usw. lassen sich wohl mit Phenol in Reaktion bringen, aber die dabei entstehenden Moleküle haben für vorliegenden Fall kein großes Interesse, ebenso die zahlreichen Derivate der stickstoffhaltigen Verbindungen, wie Blausäure, Cyansäure usw.; nur z. B. mit Carbanil geben die Phenole vielfach charakteristische Verbindungen.

Die einwertigen Metalle der Alkalien, wie Kalium und Natrium, wirken auf Phenole wie auf Alkohole ein; Wasserstoff der Hydroxylgruppe wird durch K, Na ersetzt und es bilden sich die Phenolate. Diese lassen sich mit Halogenalkylen verkuppeln, wobei die Alkyläther der Phenole entstehen. Die Äther sind indifferente Verbindungen und lassen sich unzersetzt über Natrium destillieren; sie finden sich häufig in der Natur (Anethol, Estragol usw.). Zwei benachbarte Phenolhydroxyle können ihre beiden Wasserstoffatome gegen die Methylengruppe austauschen, so daß Methylenäther entstehen, z. B. das Safrol,



welches sich auch synthetisch darstellen läßt; man vergleiche dasselbe. Außer in dem Safrol haben wir es z. B. auch noch im Myristicin und Apiol mit Methylenäthern von Phenolen zu tun.

Die Hydroxyde der Alkalien reagieren mit der Phenolgruppe selbst nur unter Bildung der Alkalisalze; auf Phenole, die eine Allylgruppe in der Seitenkette enthalten, wirken die Alkalien bei höherer Temperatur so ein, daß diese zur Propenylgruppe umgelagert wird. Zu diesem Zweck kann man die Phenole mit äthyl- oder amyalkoholischem Kali kochen, auch für sich in sehr konzentrierter alkalischer Lösung auf hohe Temperatur bringen, wobei die Umlagerungen stattfinden. — Die

Sulfide bzw. Hydrosulfide der Alkalien verhalten sich vielfach gegen Phenole derartig, daß sie die OH-Gruppe durch die SH-Gruppe ersetzen.

Über die Metalle der Kupfergruppe (Cu, Ag, Au) wäre zu bemerken, daß die freien Metalle bei höherer Temperatur auf die Phenole sauerstoffentziehend wirken.

Die Metalle der alkalischen Erden, ihre Sauerstoffverbindungen usw., sowie alle übrigen Metalle und ihre Derivate reagieren mit den Phenolen in keiner uns interessierenden Weise; nur vom Zink ist zu erwähnen, daß es den Phenolen im zugeschmolzenen Rohr Sauerstoff entzieht, wodurch Kohlenwasserstoffe gebildet werden können.

Über Isolierung von Phenolen vgl. HESSE D.R.P. 100418 — Charakteristisch sind ferner Nitrosophenole (Thymol, Carvacrol).

### VII. Phenoläther.

Unter den Bestandteilen ätherischer Öle finden sich mehrere Verbindungen, welche als Phenoläther angesehen werden müssen. Je nachdem der Benzolkern noch in weiterer Weise substituiert ist, werden diese Phenoläther den Substituenten entsprechend besondere Reaktionen zeigen. Die reinen Phenoläther lassen sich unzersetzt über metallischem Natrium destillieren und auf diese Weise von anderen Bestandteilen der ätherischen Öle trennen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß bei einem durch Allyl substituierten Phenoläther das Natrium (oder geringe Spuren Natriumhydroxyd, die sich eventuell aus wenig anwesendem Wasser bilden) bei der höheren Temperatur der Destillation Umlagerung der Allylgruppe in die Propenylgruppe bewirken kann; so läßt sich das Safrol teilweise in Isosafrol, das Myristicin in Isomyristicin überführen. Glatte geschieht diese Umwandlung, wie bereits bei den Phenolen angegeben, durch Erhitzen mit Alkalien bei höherer Temperatur. — Ist natürlich noch eine Phenolgruppe, oder eine Alkohol-, Keto- oder Aldehydgruppe als Substituent im Kern des Alkyläthers, so reagieren diese Seitenketten wie es bei den einzelnen dieser Gruppen angegeben ist. Besonders mag erwähnt werden, daß die Propenylgruppe, nicht so leicht die Allylgruppe, mit salpetriger Säure usw. reagiert. So entsteht aus dem Anethol ein Nitroso-Nitrit; dieses ist jedoch eine bimolekulare Verbindung, deren Konstitution in letzter Zeit vollständig aufgeklärt wurde (vgl. Anethol). — Über das Verhalten der Phenoläther bei der Destillation über Zinkstaub vgl. THOMS (Ar. 242, 95 [1904]). Über die wenigen in der Natur vorkommenden Chinone vgl. diese selbst.

### VIII. Merkaptane, Thioäther.

Als Bestandteile einiger ätherischer Öle sind Verbindungen aufgefunden worden, welche wir zu den Merkaptanen und Thioäthern rechnen müssen; sie entsprechen den Alkoholen und Äthern. Ihre chemischen Eigenschaften, vor allem ihre Umsetzungsfähigkeit mit anderen Molekülen, wird durch die Anwesenheit des Schwefels bedingt. Da die Merkaptane ihren Schwefel relativ leicht abgeben, so sind sie reduktionsfähiger, als die