

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. Glatz 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

Alkohole. Die sich in den ätherischen Ölen findenden Polysulfide, namentlich das Allyldisulfid der Alliumöle, verlieren einen Teil ihres Schwefels durch Reduktion, schon wenn man die Destillation der Pflanzenteile in kupfernen Gefäßen mit Wasserdämpfen vornimmt. So hatte WERTHEIM geglaubt, daß in diesen Ölen Allylsulfid vorkommt, während SEMMLER nachwies, daß es sich z. B. im ätherischen Öle des Knoblauchs um Allyldisulfid, -trisulfid usw. handelt.

Die Merkaptane lassen sich durch ganz gelinde Oxydation (z. B. Jod) in Disulfide überführen; zwei Moleküle Merkaptan geben dabei zwei Atome

Wasserstoff ab, z. B. $2\text{CH}_3\text{SH} + \text{O} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$. Bei stärkerer Oxydation

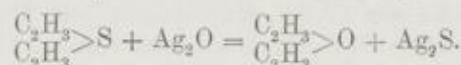
werden aus den Merkaptanen Sulfonsäuren gebildet z. B. $\text{CH}_3\text{SH} + 3\text{O} = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Schließlich vereinigen sich die Merkaptane mit Aldehyden bzw. Ketonen zu Merkaptalen und Merkaptolen, so z. B. $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{CH}_3\text{SH}$

$= \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{SCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{SCH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$. Ferner müssen wir im Gegensatz zu den Alko-

holen ihr charakteristisches Verhalten erwähnen, das sie gegen die Chloride der Schwermetalle zeigen, namentlich gegen Quecksilberchlorid; der Wasserstoff der Merkaptane ist im Gegensatz zum Wasserstoff der Alkohole ersetzbar z. B. durch Quecksilber; so haben wir: $2\text{CH}_3\text{SH} + \text{HgCl}_2$

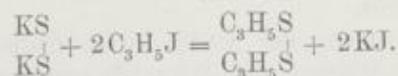
$= \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S} \\ | \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array} \text{Hg} + 2\text{HCl}$. Im Bärlauchöl (*Allium ursinum*) wurde ein Merkaptan aufgefunden, welches alle diese Reaktionen zeigt.

Die Thioäther besitzen ebenfalls vermöge ihres Schwefelgehalts von den Sauerstoffäthern abweichende Reaktionen. Weniger wichtig sind die in den ätherischen Ölen sich vorfindenden Thioäther gesättigter Alkyle, als besonders jene ungesättigter, so der Vinyl- und Allylgruppe. Ferner scheinen in der Natur fast nur Disulfide primär gebildet zu werden, die Reduktion zu Monosulfiden muß aber schon teilweise in der Pflanze vor sich zu gehen, so zum Vinylsulfid im Bärlauchöl. Bei der Oxydation durch Salpetersäure werden die Sulfide zu Sulfoxyden und Sulfonen oxydiert, jedoch ist darauf zu achten, daß bei Gegenwart von ungesättigten Alkylen die Oxydation leicht bei diesen einsetzen kann. Besonders charakteristisch für die Thioäther ist ihre Additionsfähigkeit, sie lagern z. B. direkt zwei Atome Br an; auch hier werden noch mehr Atome Br aufgenommen, wenn ein ungesättigtes Radikal vorhanden ist. Ferner lagern sich gewisse Metallsalze wie HgCl_2 , PtCl_4 , AuCl_3 usw. an. Mit Jodalkylen verbinden sie sich schließlich zu Sulfinjodiden. Auch ist zu erwähnen, daß der Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht werden kann. So kann man aus dem Vinylsulfid durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd Vinyloxyd erhalten,



Alle diese erwähnten Umsetzungen sind teils von WERTHEIM am Allylsulfid, teils von SEMMLER am Allyldisulfid bzw. Vinylsulfid studiert worden. —

Was die Synthese dieser Disulfide anlangt, so läßt sich z. B. das Allyl-
disulfid aus dem Kaliumdisulfid + Allyljodid darstellen nach der Gleichung:



IX. Blausäure und ihre Ester (Nitrile).

Von den stickstoffhaltigen Verbindungen unter den Bestandteilen der
ätherischen Öle nimmt zuerst die Blausäure unser Interesse in Anspruch.
Sie findet sich in freiem Zustande, sowie in Esterform in einigen ätherischen
Ölen, wenn auch nur in untergeordneter Menge. Die Blausäure schließt
sich in ihren chemischen Eigenschaften als Säure eng an die Halogen-
wasserstoffsäuren an; sie bildet bekanntlich ein unlösliches Silbersalz,
ist eine einbasische Säure usw. — Vermöge ihres Stickstoffgehalts läßt
sie sich wie die Nitrile reduzieren; so erhält man aus der Blausäure
selbst durch Reduktion Methylamin. Aus dem in vielen Cruciferen vor-
kommenden Phenylelessigsäurenitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ entsteht auf gleiche Weise
Phenyläthylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Es lassen sich die Nitrile genau so
wie die Aldehyde und Ketone als ungesättigte Verbindungen auffassen.
Während bei diesen der Sauerstoff mit zwei Valenzen an C gebunden
ist, erscheint in der Blausäure und den Nitrilen der Stickstoff mit
drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden; daher die leichte Addition von
Wasserstoff an Nitrile. Ferner vermögen sie sich mit den Elementen
des Wassers zu vereinigen; unter dem Einflusse konzentrierter Schwefel-
säure gehen sie in Säureamide über, z. B.: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CONH}_2$;
diese Reaktion kann ebenfalls nur dadurch erklärt werden, daß man die
Nitrile als ungesättigte Verbindungen ansieht. Die Amide nehmen ihrer-
seits durch weiteres Erhitzen mit Wasser auf 100° ein zweites Molekül
 H_2O auf und zerfallen dabei in Säure und Ammoniak: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 +$
 $\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$.

Zahlreichen derartigen Reaktionen werden wir bei den Derivaten
der Bestandteile ätherischer Öle begegnen. Noch leichter findet die
Spaltung der Nitrile in Säuren und Ammoniak statt, wenn sie ver-
seift, d. h. mit Alkalien in alkoholischer oder wäßriger Lösung ge-
kocht werden. Die Zeitdauer und Vollständigkeit der Verseifung der
Nitrile ist sehr verschieden; häufig bleibt dieselbe beim Amid stehen,
so daß dann nur ein Molekül Wasser angelagert wird. Namentlich
scheint eine benachbarte Doppelbindung zu bewirken, daß die Verseifung
unvollständiger und langsamer vor sich geht; so läßt sich Geranium-
säurenitril schon außerordentlich schwer verseifen, noch schwerer das
Nitril der Cyklogeraniumsäure. Häufig muß man tagelang am Rück-
flußkühler kochen; die Verseifung ist beendet, wenn die Ammoniak-
entwicklung aufhört. Schließlich kann jene dadurch beschleunigt werden,
daß man das Nitril mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr erhitzt. Außer
auf die Nitrilgruppe können alkoholisches Kali und andere Verseifungsmittel
auch auf das übrige Molekül einwirken. Steht z. B. der Nitrilgruppe eine