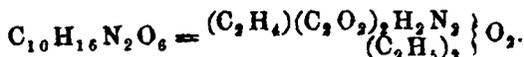


	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	42.10	43.65
Wasserstoff	5.26	5.67

Die in dem Filtrate des Aethylenoxamids enthaltene, in weissen Schuppen krystallisierende Substanz erwies sich bei der Analyse als aethylenoxaminsaurer Aethyläther.



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	46.15	45.70
Wasserstoff	6.15	6.15

Die Einwirkung des Aethyldiamins auf den Oxalsäureäther verläuft also genau wie es die Theorie voraussehen liess.

## 65. H. Wichelhaus: Ueber Oxydation des Phenols.

(Vorgetragen vom Verf.)

Obwohl mancherlei Veränderungen des Phenols bekannt sind, welche sich nur auf Oxydation desselben deuten lassen und obwohl die Färbung, welche dieser Körper auch im reinen Zustande bei längerem Stehen an der Luft erleidet, auffallend ist, nimmt man allgemein an, dass es keine eigentlichen „Oxydations-Produkte des Phenols“ gebe; ja man führt dies als wesentlichen Unterschied von den Alkoholen mit an.

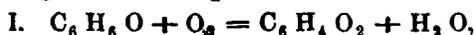
Bei dem Versuche, diese Widersprüche zu heben, bin ich zu Resultaten gekommen, die ein ziemlich weites Feld der Untersuchung eröffnen: eine vorläufige Mittheilung mag dasselbe etwas näher bezeichnen.

Als bestes Oxydations-Mittel hat sich mir Chromsäure bewährt. Wenn man wässrige Lösungen von Phenol und Chromsäure mischt, so scheiden sich bald braune Massen von Chromoxyden aus, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Um die Substanz zu erhalten, welche dabei entsteht, verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 30 grm. reines Phenol, in warmem Wasser gelöst, werden in einem grossen Kolben, der mit aufrecht stehendem Kühler versehen ist, mit 75 grm. Chromsäure versetzt, das Gemisch unter häufigem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht, und dann der Destillation unterworfen. Das übergelassene Wasser ist deutlich gelb gefärbt und giebt beim Schütteln mit Aether das Produkt ab, welches aus letz-

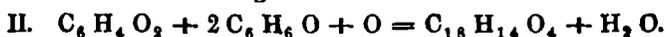
terem zunächst als dunkelrothe krystallinische Masse erhalten wird. Man braucht dann nur abzupressen und bei gelinder Wärme zu sublimiren, um prächtige rothe Nadeln zu erhalten, welche das ganze Gefäss durchsetzen und auf den breiteren Flächen grünen Reflex zeigen.

Dieselben besitzen einen schwachen stechenden Geruch, schmelzen bei  $71^{\circ}$ , sind sehr flüchtig und lösen sich bereits in kaltem Wasser; noch leichter in Alkohol, Aether u. s. w.

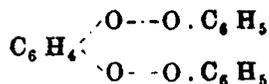
Die bisher ausgeführten Analysen haben Zahlen gegeben, welche zu der Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  führen; ich bin aber geneigt anzunehmen, dass der Wasserstoff zu hoch gefunden wurde und dass die wahre Formel  $C_{18}H_{14}O_4$  ist, weil sich dann die Entstehung der Substanz einfach durch folgende Gleichungen erklärt:



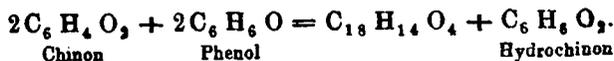
d. h. das erste Oxydations-Produkt des Phenols ist Chinon. Dies ist nicht zu bezweifeln, weil bei einzelnen Operationen in der That ungelbliche gelbe Nadeln mit dem Wasserdämpfen übergingen, die alle Reactionen des Chinons zeigten.



Das rothe Produkt wäre darnach als eine Verbindung von Chinon und Phenol zu betrachten, deren Constitution durch die Formel:

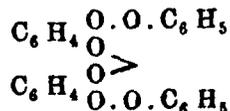


angedeutet wird. Um die Richtigkeit dieser zweiten Gleichung zu prüfen, war es geboten, die Reaction auf halbem Wege aufzunehmen, d. h. ein Gemisch von Phenol und Chinon zu oxydiren. Dabei zeigte sich, dass dieselbe Substanz gleich gebildet wird, wenn man Chinon mit einer Lösung von Phenol zusammen bringt, auch ohne besonderes Oxydations-Mittel: Die gelben Krystalle werden sofort roth und es geht der grösste Theil in Lösung, während sich pulverige, braune Substanzen ausscheiden: durch Schütteln der Lösung mit Aether und Sublimiren der erhaltenen Substanz erhält man wieder die rothen Nadeln mit genau übereinstimmenden Eigenschaften. Die daneben entstehenden Körper müssen Reductions-Produkte sein; wenn man der Einfachheit halber Hydrochinon in die Gleichung setzt, so ergibt sich:



Statt des Hydrochinons können natürlich auch weniger einfache Reductions-Produkte entstehen: grüne Färbungen, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung neben den rothen Krystallen auftraten, deuten

auf Chinhydron. Durch weiteres Sublimiren des Rückstandes wurden violett durchscheinende, goldglänzende Blättchen erhalten; man denkt an die Möglichkeit der Bildung einer Substanz von der Constitution:



— kurz, dies ist weiter zu eruiren. Jedenfalls sieht man, dass Phenol auf Chinon in eigenthümlicher Weise einwirkt und dass dabei dasselbe Produkt entsteht, wie bei Oxydation des Phenols.

Das Verhalten dieses Produktes steht nun mit der vorläufig angenommenen Formel und Constitution im besten Einklange; es mag daher gleich als Pheno-Chinon bezeichnet sein.

Das Pheno-Chinon wird durch Chromsäure in der Kälte nicht weiter verändert; es bildet keine Salze, noch sonst einfache Verbindungen.

Bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren tritt leicht Spaltung ein; ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Raume, z. B. beim Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen. Die durch solche Zersetzungen entstehenden Produkte sind Phenol und Chinon: im Anilin-Dampfe erhitzt, lieferte das Pheno-Chinon unter Harzbildung weisse Krystalle, die bei 39° schmolzen, also Phenol waren; bei Behandlung mit schwefliger Säure wurde Hydrochinon erhalten (Schmelzpunkt 165°)\*). Durch eingreifende Reactionen entstehen leicht Abkömmlinge des Phenols: so bei Einwirkung von Brom Bibromphenol, von Salpetersäure Binitrophenol.

Zur Hebung der letzten Zweifel bezüglich des Wasserstoff-Gehalts im Pheno-Chinon werden schon die Analogien beitragen, die zu erwarten sind; in der That ist die Anzahl der ähnlichen Verbindungen, die man durch Ausarbeitung des Themas „Phenole und Chinone“ erhalten wird, keine geringe. Was ferner im Besondern die mehrwerthigen Phenole anbelangt, so wird es von Interesse sein, deren Oxydation für sich allein vorzunehmen. Endlich regen diese Beobachtungen an, gewisse bereits bekannte Reactionen des Chinons zu wiederholen, ob sich dieselben nicht unter ähnliche Gesichtspunkte bringen lassen, so z. B. die Einwirkung von Chinon auf Anilin.

Um für diese Studien Zeit und Ruhe zu gewinnen, habe ich geglaubt, diese vorläufige Mittheilung machen zu dürfen.

\*) Dies ist der Schmelzpunkt, den Körner gefunden hat; im Lehrbuche von Kekulé ist ein irriger Schmelzpunkt: 177°,5 angegeben.