

Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien

von

Fritz Fuchs.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k.
Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Ausser dem Wasserstoff der Säuregruppe hat auch der Wasserstoff der Phenolgruppe saure Eigenschaften und ist im Stande mit Basen salzartige Verbindungen zu liefern.

Ich habe das Verhalten der Phenole gegen die Sulphydrate der Alkalien an einer Reihe von Körpern untersucht und habe gefunden, dass die Hydroxylwasserstoffe der Phenole nicht substituirt werden, und dass hiebei weder die Anzahl der Hydroxylgruppen noch die Stellung derselben im Moleküle von Einfluss auf dieses Verhalten sind.

Substanz	Einwirkung auf KSH oder NaSH	Provenienz der Substanz
Phenol. cryst.	keine Einwirkung	
Pyrocatechin	" "	
Resorcin	" "	Sammlung des ersten chem. Universitäts- Laboratoriums
Pyrogallussäure	" "	Etti
Phloroglucin	" "	Sammlung
Oxyhydrochinon	" "	Prof. v. Barth

Substanz	Einwirkung auf KSH oder NaSH	Provenienz der Substanz
Katechin $C_{18}H_{10}(OH)_8$	keine Einwirkung	Etti
Kinoïn $C_{14}H_{12}O_6$ $C_6H_2(OH)_3CO-O-C_6H_4$ HO	" "	"

Dieses Verhalten der Phenole machte es wahrscheinlich, dass auch in Säuren, welche Phenolsäuren sind, nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe substituiert werde.

Die Untersuchungen, welche ich an einer grossen Reihe von Körpern in quantitativer Weise ausgeführt habe, beweisen: dass in Oxysäuren mögen dieselben ein oder mehrbasisch sein, nur der Wasserstoff der Säuregruppen substituiert werde, und dass weder die Anzahl noch die Stellung der Hydroxylgruppen im Benzolkerne von Einfluss auf dieses Verhalten sind.

Bei 100° C. getrocknet	gewogene Substanz	Druck	Temperatur	abgelesenes Volum	Procent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
					gefunden	berechnet für Carboxylwasserstoff	
Nr. 1 Orthoxybenzoesäure	0·0554 g	753·7	18 ° C.	8·9 cm ³	0·696	0·72	Sammlung
" 2 Metaoxybenzoesäure	0·0515	756·5	17·5	8·9	0·71	0·72	Prof. v. Barth
" 3 Metaoxybenzoesäure	0·0517	756·5	17	8·7	0·70	0·72	
" 4 Paraoxybenzoesäure	0·0624	754·7	18	10·9	0·715	0·72	"
" 5 Paraoxybenzoesäure	0·0585	754·7	18	9·95	0·70	0·72	"
" 6 Phloretinsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH} \end{matrix}$	0·0596	754·7	18·6	8·1	0·55	0·60	"
" 7 Phloretinsäure	0·0523	754·7	18·6	7·1	0·55	0·60	"
" 8 Paracumarsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} \end{matrix}$	0·0543	759·3	16·5	7·9	0·60	0·61	"
" 9 Thymoocyminsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$	0·0425	756·5	16·6	5·7	0·55	0·556	"
" 10 α Oxyisophthalsäure	0·0319	755·3	18·6	8·4	1·12	1·1	"

Bei 100° C. getrocknet	Gewogene Substanz	Druck	Temperatur	abgelesenes Volum	Procent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
					gefunden	berechnet für Carboxylwasserstoff	
Nr. 11 Oxyterephthalsäure	0.0415 g	755.3	18.6° C.	11 <i>cm</i> ³	1.08	1.1	Prof. v. Barth
" 12 Oxyterephthalsäure	0.0475	755.3	18.6	12.06	1.04	1.1	
" 13 Symm. Dioxybenzoesäure	0.0664	755.3	19	10	0.61	0.648	
" 14 Symm. Dioxybenzoesäure	0.0680	755.3	19.5	9.3	0.65	0.648	"
" 15 Protocatechusäure	0.0577	753.7	17.5	8.7	0.62	0.648	"
" 16 Protocatechusäure	0.0598	756.5	17.5	9.6	0.65	0.648	
" 17 Gallussäure	0.0553	754.3	16.5	7.3	0.54	0.58	Ethi
" 18 Gallussäure mit mit H ₂ O (nicht getrocknet.)	0.0543	752.5	16	6.85	0.517	0.53	
" 19 Gerbsäure aus einer slavonischen Fichte C ₁₆ H ₁₄ O ₉	0.1089	753.4	16	7.15	0.27	0.286	"
" 20 Eichemindegerbsäure aus <i>quercus pubescens</i> C ₂₀ H ₂₀ O ₉	0.076	754.6	17	4.3	0.23	0.247	

Es ist somit bewiesen, dass in allen aromatischen Körpern (die nicht nitro- oder halogensubstituiert sind) bei Einwirkung der Alkalisulphydrate nur der Wasserstoff der Säuregruppe durch Metall ersetzt werde.

Da die Alkohole in noch geringerem Maasse saure Eigenschaften zeigen, wie die Phenole, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch in Oxysäuren der Fettreihe bei Einwirkung der Alkalihydrosulfide nur der Carboxylwasserstoff substituiert werde; dass somit obiger Satz für alle organischen Körper Geltung habe. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.
