

Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien

(II. Mittheilung)

von

Dr. Fritz Fuchs.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

In einer früheren Abhandlung¹ habe ich durch eine grössere Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Alkalihydrosulfiden auf die Phenole und Oxysäuren der aromatischen Reihe der (Phenol-) Hydroxylwasserstoff durch Metall (Na) nicht ersetzt wird. Ich habe bei diesen Versuchen Körper mit stark negativen Gruppen (Nitro und Halogen) ausgeschlossen. Es war nun von vornherein anzunehmen, dass die Alkohole und Oxysäuren der Fettreihe ein analoges Verhalten zeigen werden und dies umso mehr, als der Hydroxylwasserstoff der Alkohole eine viel weniger säureähnliche Natur besitzt, als jener der Phenole.

Das Verhalten der Alkohole gegen die Alkalihydrosulfide habe ich nicht untersucht, da, bei ihrem Verhalten gegen Lakmus und andere Indicatoren, jede Einwirkung auf Sulphydrat (nach Art von Säuren) ausgeschlossen erscheint.

Die Versuche mit Oxysäuren der Fettreihe bestätigen vollständig die Annahme, dass auch bei den Oxyfettsäuren nur der Säurewasserstoff auf Alkalisulphydrat substituierend einwirke. Die Bestimmungen wurden mit dem früher beschriebenen Apparate ausgeführt.

¹ Monatshefte für Chemie 1888, 1141—1147.

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für Carboxylwasserstoff	
Äpfelsäure	0·0507	$b = 750·4$ $t = 26^\circ \text{C.}$ $V = 15·3 \text{ cm}^3$	1·18	1·49	Prof. G. Goldschmidt
Äpfelsäure	0·0662	$b = 751$ $t = 26^\circ \text{C.}$ $V = 20·4 \text{ cm}^3$	1·20	1·49	"
Weinsäure	0·0576	$b = 752$ $t = 26^\circ \text{C.}$ $V = 16·6 \text{ cm}^3$	1·12	1·33	Sammlung
Weinsäure	0·0609	$b = 752$ $t = 26^\circ \text{C.}$ $V = 17·9 \text{ cm}^3$	1·18	1·33	"
Citronensäure	0·0595	$b = 751·4$ $t = 25·5 \text{ C.}$ $V = 19·5 \text{ cm}^3$	1·28	1·42	"
Citronensäure	0·0542	$b = 751·4$ $t = 25·5^\circ \text{C.}$ $V = 17·9 \text{ cm}^3$	1·29	1·42	"

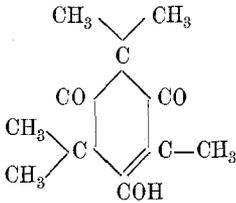
Bei diesen Versuchen habe ich, wie schon früher erwähnt, Körper mit Halogen- und Nitrogruppen ausgenommen, da ja durch Eintritt von Nitrogruppen selbst Körper, wie das Äthan, die nicht den geringsten Säurecharakter haben, vollständig die Eigenschaften von Säuren erlangen können.

Zu diesen Ausnahmen muss ich nun auch die Carbonylgruppe zählen. Versuche an Substanzen, die inzwischen von Herzig und Zeisel dargestellt wurden, liefern den Beweis, dass unter gewissen begünstigenden Umständen, durch den Eintritt von

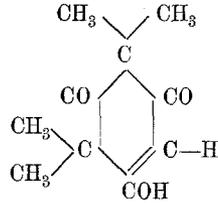
Carbonylgruppen, der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen könne.

Bestimmungen wurden gemacht beim Penta- und Tetramethylphloroglucin, sowie beim Tetraäthylphloroglucin.

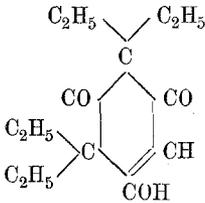
Nachstehende Formeln veranschaulichen die Constitution dieser Körper.



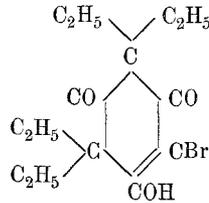
Pentamethylphloroglucin.



Tetramethylphloroglucin.



Tetraäthylphloroglucin.

 β -Bromtetraäthylphloroglucin.

Penta- und Tetramethylphloroglucin wirken auf das Sulfhydrat wie einbasische Säuren. Es steht diese Einwirkung im besten Einklange mit der von Herzig und Zeisel dieser Classe von Körpern zugeschriebenen Constitution. Sie liesse sich nicht erklären, wenn man statt der secundären (Carbonyle) primäre Radicale annehmen würde.

Das Tetraäthylphloroglucin wirkt nicht ein oder vielleicht so schwach und langsam, dass sich die Einwirkung der Beobachtung entzieht. Es lässt sich dieser Umstand damit erklären, dass das durch die Äthylgruppen bedeutend vergrösserte Moleculargewicht den Einfluss der Carbonyle derart abschwächt, dass eine Zersetzung des Hydrosulfids nicht mehr erfolgen kann.

Durch Eintritt eines Bromatoms in die β -Stellung wird das Tetraäthylphloroglucin wieder zur Einwirkung auf Hydrosulfid befähigt.

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet	
Pentamethylphloroglucin	0·0656	$b = 743\cdot2$ $t = 18^\circ \text{C.}$ $V = 7\cdot3 \text{ cm}^3$	0·43	0·51	Dr. A. Spitzer
Tetramethylphloroglucin	0·0810	$b = 747\cdot5$ $t = 22^\circ \text{C.}$ $V = 10\cdot6 \text{ cm}^3$	0·52	0·55	" " "
Tetramethylphloroglucin	0·0710	$b = 747\cdot5$ $t = 22^\circ \text{C.}$ $V = 8\cdot4 \text{ cm}^3$	0·47	0·55	" " "
Tetraäthylphloroglucin		wirkt nicht ein			Dr. S. Zeisel
β -Bromtetraäthylphloroglucin	0·0745	$b = 748\cdot5$ $t = 21^\circ \text{C.}$ $V = 6\cdot1 \text{ cm}^3$	0·37	0·31	" " "
β -Bromtetraäthylphloroglucin	0·0455	$b = 748\cdot5$ $t = 21^\circ \text{C.}$ $V = 3\cdot4 \text{ cm}^3$	0·29	0·31	" " "

Halogen- und nitrosubstituirte Phenole.

Bei der Untersuchung dieser Körperelasse habe ich mich von der Absicht leiten lassen, die Wirkung zu studiren, welche verschiedene negative Gruppen, durch Anzahl und Stellung, auf den Phenolhydroxylwasserstoff ausüben und im Zusammenhange damit möglicherweise Anhaltspunkte zu gewinnen, um aus dem Verhalten einer Substanz, auf die Stellung ihrer Seitenketten einen Rückschluss ziehen zu können.

Das Versuchsmaterial, das mir bis jetzt in dieser Richtung zur Verfügung steht, ist noch ein zu geringes, als dass ich allgemeine Schlüsse daraus ableiten könnte. Trotzdem bieten die Versuche schon jetzt so manches Bemerkenswerthe, was eine Publication derselben wünschenswerth erscheinen lässt.

Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V		Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
	gefunden	berechnet für ein Hydroxyl			
Bijodphenol	wirkt nicht ein				Prof. Lippmann
Dibromphenol OH : Br : Br 1 : 3 : 4 Schmelzpunkt 80° C.	" " "				Dr. F. Schiff
Tribromphenol	" " "				Prof. Goldschmidt
Tribromresorcin	0·1011	$b = 747\cdot9$ $t = 19^\circ \text{C.}$ $V = 7\cdot5 \text{ cm}^3$	0·30	0·28	Prof. Benedikt
Tribromresorcin	0·0126	$b = 746\cdot3$ $t = 19^\circ \text{C.}$ $V = 9\cdot2 \text{ cm}^3$	0·29	0·28	" "
Tribromresorcinmonomethyläther	wirkt nicht ein				" "
Tetrabromresorcin	0·1190	$b = 749\cdot9$ $t = 19\cdot5^\circ \text{C.}$ $V = 5\cdot1 \text{ cm}^3$	0·18	0·23	" "
Trichlorresorcin	0·1111	$b = 749\cdot9$ $t = 18\cdot5^\circ \text{C.}$ $V = 10\cdot8 \text{ cm}^3$	0·43	0·46	" "
Trichlorresorcin	0·0997	$b = 749\cdot9$ $t = 18\cdot5^\circ \text{C.}$ $V = 9\cdot5 \text{ cm}^3$	0·39	0·46	" "
Tribromphloroglucin	0·0924	wirkt ein ¹		" "	

¹ Die erhaltenen Cubikcentimeter stehen hinter den für ein Hydroxyl berechneten bedeutend zurück; das gebildete Salz scheint schwer löslich zu sein.

Es ist auffallend, dass die halogensubstituierten zweiatomigen Phenole immer nur mit einem Hydroxyl auf die NaSH-Lösung einwirken. Ich glaube hiefür zwei Erklärungen geben zu können, die sich jedoch nicht ausschliessen, sondern eher gegenseitig ergänzen.

I. Man nimmt an, dass nur die eine Hydroxylgruppe Säurecharakter enthält, die andere nicht oder nur in schwachem Maasse. Es spricht für diese Annahme das Verhalten des Monomethyläthers des Tribromresorcins. Das Tribromresorcin wirkt mit einem Hydroxyl auf NaSH ein, der Monomethyläther gar nicht. Nimmt man nun an, dass beide Hydroxylgruppen im Tribromresorcin gleich stark sauern Charakter haben, so ist nicht leicht einzusehen, warum der Monomethyläther nicht mit einem Hydroxyl einwirken sollte.

Nimmt man jedoch an, dass die beiden Hydroxylgruppen im Tribromresorcin verschieden sauern Charakter haben, so lässt sich dieses Verhalten des Monomethyläthers leicht erklären, denn es ist wahrscheinlich, dass gerade jene Hydroxylgruppe ätherificirt wurde, die den stärker sauern Charakter hat.

II. Vorausgesetzt, dass selbst beide Hydroxyle gleich stark saure Eigenschaften haben,¹ so wird durch den Eintritt von 1 Na in das Molekül auch das zweite Hydroxyl in seiner säureartigen Natur derart abgeschwächt, dass eine weitere Zersetzung des Hydrosulfids nicht mehr erfolgen kann.

Es spricht für diese Annahme die calorimetrische Untersuchung mehrbasischer Säuren, welche ergeben hat, dass die zweite und dritte Carboxylgruppe oft bedeutend kleinere Neutralisationswärmen aufweist als die erste.

Es werden wohl in den meisten Fällen die beiderseits geltend gemachten Umstände zusammenwirken. Es wird von vornherein das eine Hydroxyl bedeutend schwächeren Säurecharakter haben und dann durch Eintritt von 1 Na in das Molekül die Säurenatur dieser Hydroxylgruppe noch weiter abgeschwächt werden.

Bei der Untersuchung von nitrosubstituirten Phenolen macht ein Umstand in vielen Fällen eine quantitative Bestimmung

¹ Tetrabromresorcin.

unmöglich; es ist die Schwerlöslichkeit der gebildeten Natriumsalze in überschüssiger NaSH-Lösung. Nachstehend folgen die ausgeführten Bestimmungen.

	Einwirkung auf NaSH	Provenienz der Substanz
Orthonitrophenol	wirkt nicht ein	Sammlung Prof. v. Barth
Metanitrophenol	" " "	Dr. J. Herzig
Paranitrophenol	wirkt ein	" " "
Nitro Eugenol $C_3H_5 : OCH_3 : OH : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5	wirkt nicht ein	" " "
Monoäthylnitrohydrochinon $OHC_6H_3NO_2OC_2H_5$, Schmelzpunkt 83°, flüchtiges Product	" " "	Prof. Benedikt
Methylnitrohydrochinon $OHC_6H_3NO_2OCH_3$, Schmelzpunkt 33° C., flüchtiges Product	" " "	" "
Monäthylorcain, Nitroproduct $C_2H_5O - C_7H_5 - NO_2OH$		
α) Äther flüchtig, Schmelzpunkt 54° C.	" " "	" "
β) Äther nicht flüchtig, Schmelzpunkt 105° C.	" " "	" "

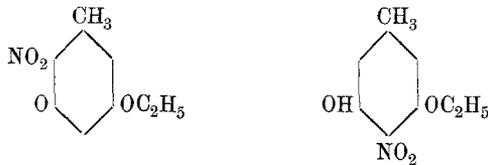
	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für ein Hydroxyl	
Nitrobrenzkatechin, flüchtig	0·0642	$b = 744\cdot1$ $t = 21^\circ \text{C.}$ $V = 8\cdot9 \text{ cm}^3$	0·61	0·69	Prof. Benedikt
Nitrobrenzkatechin, flüchtig	0·0662	$b = 746\cdot8$ $t = 20\cdot5 \text{ C.}$ $V = 9 \text{ cm}^3$	0·54	0·64	
Mononitro- äthylpyrogallol (Stellung un- bekannt)		wirkt nicht ein			" "
Dinitroresorcinmonoäthyl- äther	0·0818	$b = 747\cdot4$ $t = 22^\circ \text{C.}$ $V = 6\cdot3 \text{ cm}^3$	0·30	0·43	" "
Dinitroguajakol aus Guajac- säure		wirkt nicht ein			Dr. J. Herzig
Dinitrohydro- chinon $\text{OH:NO}_2:\text{OH:NO}_2$ $= 1:2:4:6$	0·0955	$b = 739$ $t = 14^\circ \text{C.}$ $V = 8\cdot6 \text{ cm}^3$	0·38	0·50	Prof. R. Nietzki
Pikrinsäure		wirkt anfangs stürmisch ein, infolge Unlöslichkeit des Natriumsalzes in NaSH hört die Einwirkung sehr bald auf			Sammlung

Das Verhalten der drei isomeren Nitrophenole zeigt, dass bei Eintritt von einer Nitrogruppe in ein Phenol nur die Parastellung zum Hydroxyl eine Einwirkung auf NaSH ermöglicht. Hiermit steht in vollem Einklang das Verhalten des

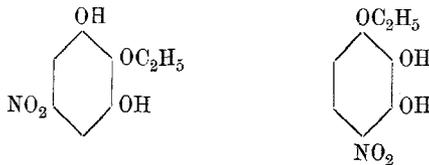
Nitroaugenols; es steht bei diesem die Nitrogruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung und es erfolgt keine Einwirkung auf NaSH.

Bei den untersuchten Monoäthyl- und Monomethyläthern des Nitrohydrochinons ist (schon durch die Stellung der beiden Hydroxyle) ebenfalls die Parastellung der Nitrogruppe ausgeschlossen und es erfolgt dementsprechend keine Einwirkung auf NaSH.

Der Monomethyläther des Orcins liefert beim Nitriren zwei verschiedene Nitroproducte. Nach dem Vorhergesagten erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe in beiden Modificationen zur Hydroxylgruppe nicht in Parastellung stehe. Es wäre demnach den beiden Isomeren nachstehende Structur zuzuschreiben:



Das Mononitroäthylpyrogallol wirkt ebenfalls nicht auf NaSH ein. Es muss daraus geschlossen werden, dass keine der beiden freien Hydroxylgruppen zur Nitrogruppe in der Parastellung stehe und es ist dementsprechend diesem Körper eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln zuzuschreiben.



Ebenso ist es wahrscheinlich, dass dem Nitrobrenzkatechin (flüchtig) die Stellung $\text{OH} : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 = 1 : 2 : 5$ zukomme.

Aus den Versuchen mit zwei und mehrfach nitrierten Phenolen kann ich bis jetzt noch keinen Rückschluss auf die Stellung der Nitrogruppen ziehen, da sich die Verhältnisse hier viel compli-

cirter gestalten und das Versuchsmaterial in dieser Richtung noch ein zu geringes ist.

Ich richte endlich an die geehrten Herren Fachgenossen, welche im Besitze von substituirten Phenolen und Oxysäuren sind, die höfliche Bitte, mir die Fortführung dieser Untersuchung durch Zusendung kleiner Quantitäten solcher Verbindungen zu erleichtern.

Gleichzeitig spreche ich jenen Herren, die schon jetzt durch Überlassen von Substanzen meine Untersuchungen gefördert haben, den besten Dank aus.
