Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung der Phenole.

Von

H. Behrens.

1. Allgemeine Kennzeichen.

a) Alle Phenole können ohne Zersetzung verflüchtigt, destillirt oder sublimirt werden.

b) In Wasser sind schwer löslich die einwerthigen Phenole, leichter löslich die mehrwerthigen. Die Lösungen sind ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Alle Phenole werden leicht durch Kalium- und Natriumhydroxyd in Lösung gebracht und aus ihren Verbindungen mit Alkalien durch Kohlensäure und durch Ammoniumcarbonat abgeschieden. Ein ähnliches Verhalten zeigen Amidosäuren und Pyridin-carbonsäuren.

c) Mit Benzochinon in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol, Alkohol, Essigsäure) zusammengebracht, bilden die Phenole lebhaft gefärbte Additionsproducte (Chinhydrone), die sich überdies durch starken Polychroismus auszeichnen. Phenolen, die in der Hydroxylgruppe alkylirt sind, geht diese Eigenschaft ab. Die grösste Krystallisationsfähigkeit und Stabilität wird bei den Chinhydronen der p-Phenole angetroffen. Chinhydrone der m-Phenole krystallisiren weniger leicht, während bei der Bildung von Chinhydronen der o-Phenole die Neigung zu Condensation Störungen herbeiführen kann.

d) Mit Diazobenzensulfonsäure bilden alle Phenole, auch Anisol und Phenetol, in alkalischer Lösung gelb oder roth gefärbte Oxyazoverbindungen, löslich bei Gegenwart von Alkalien. Die Natriumverbindungen lassen sich durch Zusatz von Natriumchlorid krystallisirt abscheiden (aussalzen). Salzsäure bewirkt Abscheidung der schwerer löslichen und heller gefärbten Sulfonsäuren. Liegen feste Phenole vor, so bringe man Kryställchen derselben in eine dünne Schicht einer

alkalischen Lösung des Reagens. Nach diesem Verfahren lässt sich unter anderem eine empfindliche Mikroreaction für Tyrosin ausführen.

2. Gruppenkennzeichen.

a) Für die Unterscheidung einwerthiger von mehrwerthigen Phenolen wird in der Regel die grössere Oxydirbarkeit der letzteren herangezogen. Die Anwendung der allgemein empfohlenen ammoniakalischen Silberlösung erfordert einige Uebung, da dieselbe in der Wärme auch durch Phenol vollständig reducirt wird, und andererseits Resorcinol bei gewöhnlicher Temperatur darin kaum eine merkbare Veränderung hervorbringt.

Mit Chlorsilber und Ammoniak ist nichts zu machen, da das Chlorsilber auskrystallisirt, und Krystalle desselben sogar von Hydrochinon kaum angegriffen werden. Dagegen arbeitet es sich recht gut mit Chlorsilber und Natriumcarbonat. Das Chlorsilber wird durch die reducirende Wirkung von Phenolen nicht geschwärzt, sondern rostroth gefärbt. Mit Pyrogallol und Hydrochinon erfolgt die Färbung fast augenblicklich, mit Phloroglukol nach gelindem Erwärmen, mit Phenol tritt erst nach starkem Zusatz von Carbonat und anhaltendem Erwärmen eine schwache Röthung auf. Die Schwierigkeit liegt in der Unterscheidung der Kresole von Resorcinol, da m-Kresol und Resorcinol das Chlorsilber nahezu gleich stark angreifen. Dazu kommt, dass α -Naphtol bereits bei gewöhnlicher Temperatur stark reducirend wirkt.

Auf ammoniakalische Lösungen von Kaliumferridcyanid wirken alle Phenole reducirend. Arbeitet man hingegen mit saurer Lösung, wie dies auch für Aldehyde angegeben ist, so treten beträchtliche Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Phenole auf. Das Reagens stellt man her durch Auflösen von ein wenig Chinolinchlorhydrat in sehr verdünnter Salzsäure und Zusatz von so viel Kaliumferridcyanid, dass der Probetropfen blassgelb gefärbt erscheint. In einem solchen Tropfen bringen Pyrogallol, Katechol und Hydrochinon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich eine Veränderung hervor. Um Pyrogallol und Katechol bildet sich ein dunkler Fleck, während um Hydrochinon die Flüssigkeit entfärbt wird. Unter dem Mikroskop sieht man Kuboide und Kreuze des Chinolinferrocyanids entstehen (bis $80\ \mu$), daneben von Pyrogallol chokoladenfarbige spitze Rauten ($300\ \mu$), axial farblos, basal rothbraun (Purpurogallin?), von Katechol stark polarisirende, messinggelbe, rhomboidische Blättchen und Kreuze ($200\ \mu$), während aus

Krystallen von Hydrochinon schwarze Nadeln und Stäbchen von Chinhydron hervorwachsen. Phloroglukol reducirt bei gewöhnlicher Temperatur langsam aber vollständig, unter Entfärbung der Flüssigkeit. Aehnlich wirkt Orcinol, welches grosse, knollige Durchkreuzungszwillinge hervorbringt und daneben ein rothes Oxydationsproduct liefert. Resorcinol bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine erhebliche Wirkung hervor. In der Wärme erfolgt vollständige Reduction, unter Bildung eines rothen Oxydationsproducts. Mit m-Kresol blieb auch nach wiederholtem Erwärmen die Reduction unvollständig, mit Phenol fiel sie so spärlich aus, dass sie Verunreinigung mit Kresolen zugeschrieben werden konnte. Die Xylenole und β -Naphтол verhielten sich auch in der Wärme indifferent, während α -Naphтол bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit eine starke Abscheidung von Krystallen des Chinolinferrocyanids herbeiführte.

Nach dem oben Angeführten können Reductionsproben mit Phenolen zu Irrungen führen, man wird also gut thun, in zweifelhaften Fällen eine Trennungsmethode (3a) heranzuziehen.

b) Die Naphtole verbinden sich mit Pikrinsäure und diese Verbindungen scheiden sich, wenn nicht allzu grosse Mengen von Homologen des Phenols zugegen sind, in orangefarbenen Nadeln ab, die durch Farbe und Dichroismus leicht von den gelben, nicht dichroitischen Nadeln überschüssig zugesetzter Pikrinsäure zu unterscheiden sind. Man erwärme mit Pikrinsäure und Wasser bis zu vollständiger Lösung; beim Erkalten krystallisiren dann die Pikrinsäureverbindungen der Naphtole aus. Weitere Einzelheiten siehe unter »Trennungsmethoden«.

c) Mehrwerthige Orthophenole sind gekennzeichnet durch ihr Verhalten zu Tetrachlorchinon, zu Bleiacetat und zu Calciumhydroxyd.

1. Wird Katechol oder Pyrogallol mit Chloranil zusammengeschmolzen oder in concentrirter Lösung damit erwärmt, so tritt eine schmutzig blaue oder rothbraune Färbung auf, je nachdem Wasser zugegen ist. Wird nun die Schmelze mit Essigsäure erwärmt, so verschwindet die Färbung und es krystallisiren farblose Stäbchen aus, in Grösse und Form Gypskryställchen gleichend, in Wasser fast unlöslich, die aus Essigsäure unzuokrystallisiren sind. Eine Unterscheidung zwischen Katechol und Pyrogallol ist auf diesem Wege nicht zu erreichen. Guajakol und Eugenol lösen Chloranil mit rothbrauner und violetter

Farbe, liefern aber bei weiterem Erwärmen mit Essigsäure keine Krystalle.

2. Bleiacetat bringt in Lösungen von Katechol und Pyrogallol, auch wenn dieselben stark verdünnt sind, einen weissen Niederschlag hervor. Hat man einer verdünnten Lösung festes Bleiacetat zugesetzt und lässt die Fällung sich langsam ausbreiten, so krystallisirt das Pyrogallat im Umkreise des Niederschlages zu undurchsichtigen Stäbchen und Sternchen von $40\ \mu$. Bleikatecholat bildet einen pulverigen Niederschlag, bei sehr langsamer Abscheidung Knöllchen von $6\text{--}10\ \mu$. Es ist schwieriger löslich in Essigsäure als das flockige Pyrogallat. Durch Kochen der mit Wasser versetzten Lösungen können beide wieder abgeschieden werden, das Pyrogallat in Gestalt von Kryställchen, doch ist dies Verfahren weniger zu empfehlen als langsame Fällung. In concentrirten Lösungen von Phloroglukol und Orcinol bringt Bleiacetat nach langer Zeit Stäbchen hervor, die zu faserigen Knollen (bis $600\ \mu$) auswachsen können. Abweichende Angaben (unter anderem in Richter's organischer Chemie) sind auf Verwechslung von Bleiessig mit Bleiacetat zurückzuführen. Concentrirte Lösungen von Hydrochinon bleiben nach Zusatz von Bleiacetat ebenfalls lange Zeit übersättigt. Schliesslich scheiden sich farblose, schiefwinklige Prismen von $400\ \mu$ ab. In Lösungen von Resorcinol bringt Bleiacetat auch unter dem Eintrocknen keine merkbare Veränderung hervor. Lösungen von Guajakol und Eugenol in verdünntem Alkohol erleiden auf Zusatz von Bleiacetat eine geringe Trübung, die aber nicht bis zur Bildung eines wahrnehmbaren Niederschlages fortschreitet.

3. Calciumhydroxyd bringt in Lösungen von Katechol, Pyrogallol, Guajakol, Eugenol, aber ausserdem noch in Lösungen von Phloroglukol, Niederschläge hervor, die sich unter günstigen Verhältnissen zu charakteristischen Krystallen gestalten können. Am besten bringt man dünne Kalkmilch in eine warme concentrirte Lösung der Phenole. Katechol gibt sternförmig gruppirte, farblose Spiesse ($400\ \mu$), daneben, bei Ueberschuss des Reagens, blasse quadratische Blättchen ($60\ \mu$), meist abgerundet und zu grösseren quadratischen Aggregaten über einander geschoben. An der Luft nehmen diese Gebilde durch Oxydation eine grünliche Farbe an. Pyrogallol kann ähnliche Spiesse liefern, doch kommen dieselben nur ausnahmsweise zur Wahrnehmung, da sie ausserordentlich schnell zu violetten und braunen Körnern von Oxydationsproducten zerfallen. Guajakol (in verdünntem Alkohol) gibt

scharf begrenzte farblose Rauten ($50\ \mu$) mit einem spitzen Winkel von 80° , Eugenol Stäbchen, meist zu kleinen Sternen ($12\ \mu$) verwachsen. Phloroglukol gibt Stäbchen von $15\ \mu$, die im Gegensatz zu den vorher genannten durch Umkrystallisiren nicht zersetzt werden. Guajakol und Eugenol reagiren in Gegenwart von Phenol und m-Kresol besser mit Kalkmilch, als wenn sie für sich in Wasser gelöst sind, und liefern grössere Krystalle: Guajakol gestreckte Sechsecke von $100\ \mu$, Eugenol Nadeln von $40\ \mu$. Dagegen erhält man von Katechol in Gegenwart von Phenol keine Krystalle, sondern an Stelle derselben dunkelgrüne Flocken. Die Naphtole wirken unter allen Umständen störend auf die Reaction mit Calciumhydroxyd.

Einige Versuche mit Baryumhydroxyd fielen unbefriedigend aus. Katechol gab bei Ueberschuss des Reagens Staub, bei Ueberschuss der Substanz lanzettförmige Blättchen ($300\ \mu$). Guajakol gab Sternchen von $40\ \mu$, Eugenol Körnchen und sehr kleine undeutliche Sternchen.

d. Paraphenole sind sehr gut gekennzeichnet durch die Oxydation zu Chinonen oder, bei unzureichender Quantität des Oxydationsmittels, zu lebhaft gefärbten Chinhydronen. Oxydationsmittel stehen in reichlicher Auswahl zur Verfügung. Kaliumpermanganat und Ammoniumdichromat in saurer Lösung wirken augenblicklich, langsamer wirken Kaliumnitrit mit Salpetersäure, Kaliumferridcyanid und Ferrichlorid, letzteres, das übrigens Vorzüge besitzt, ist in vielen Fällen ausgeschlossen, wegen der dunklen Färbungen, welche es mit vielen Phenolen hervorbringt.

e) Zur Kennzeichnung der Metaphenole können ihre schwer löslichen und gut krystallisirenden Tribromverbindungen dienen, welche durch Zusatz von Bromwasser oder Brom in Salzsäure erhalten werden. Man vermeide ein Uebermaass des Reagens. Niederschläge, welche durch einen Ueberschuss von Brom gelb gefärbt sind, werden mit einem Tropfen Ameisensäure erwärmt, um sie auf Tribromverbindungen zurückzuführen. Verfilzte und klumpige Niederschläge werden durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol in Lösung gebracht; sie krystallisiren dann beim Erkalten. Die Tribromverbindungen des Phenols und der Naphtole, welche auch leicht krystallisiren, können, ohne Zersetzung zu erleiden, in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung zur Krystallisation gebracht werden, während die Bromverbindungen der mehrwerthigen Phenole hierbei in amorphe braune oder rothe Substanzen umgewandelt werden. Hydrochinon wird durch Bromwasser und durch Brom in Salzsäure zu-

nächst zu Chinon oxydirt, welches dann durch Aufnahme von Brom in Bromanil übergeführt wird. Verdünnte Lösungen von Katechol und Pyrogallol werden durch Brom gelb oder gelbbraun gefärbt ohne sich zu trüben. Werden sie hiernach eingeengt, so scheiden sich bräunliche öllähnliche Tropfen ab. Oelähnliche, nicht oder schwer krystallisirende Bromirungsproducte erhält man auch von Guajakol, Eugenol und den Kresolen, von den letzteren gelbe, von Eugenol bräunliche, von Guajakol rothbraune bis blutrothe Tröpfchen. Für Guajakol kann die Röthung bei dem Bromiren (und bei dem Nitriren) als Kennzeichen dienen; übrigens ist das Auftreten ölicher Bromirungsproducte oft sehr störend, weil sie das Auskrystallisiren der weiter oben genannten Bromverbindungen verzögern oder gänzlich hintanhaltend können.

3. Trennungsmethoden. Gruppentrennungen.

a) Durch Schütteln mit Wasser kann eine annähernde Trennung einwerthiger von mehrwerthigen Phenolen erzielt werden. Man hat hierbei in Betracht zu ziehen, dass concentrirte Lösungen von Resorcinol und Pyrogallol grosse Mengen von Phenolen und Kresolen aufzunehmen vermögen, und andererseits, dass Phenol im Verhältniss 1:15 von Wasser gelöst wird. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, löse man das Gemisch von Phenolen im dreifachen Volumen Benzol (ist Katechol zugegen, so nehme man Tetrachlorkohlenstoff), füge doppelt so viel Wasser zu und schüttele, bis sich eine milchige Flüssigkeit gebildet hat, deren Klärung nur wenig Zeit in Anspruch nimmt. Die einwerthigen Phenole werden von dem Benzol aufgenommen, die darin nicht oder schwer löslichen mehrwerthigen Phenole gehen in das Wasser über. Die wässrige Lösung wird durch Erwärmen von einem Gehalt an Phenol befreit, die Lösung in Benzol wird nochmals mit Wasser geschüttelt, welches ein wenig Katechol und Resorcinol aufnimmt. Sie kann neben einwerthigen Phenolen Phenoläther (Anisol, Phenetol, Guajakol, Eugenol) enthalten.

b) Abscheidung der mehrwerthigen Orthophenole. Nachdem die in a erhaltene wässrige Lösung durch Erwärmen von kleinen Mengen einwerthiger Phenole und von Benzol befreit ist, welches durch die mehrwerthigen Phenole in Lösung gebracht war, wird derselben Bleiacetat in Ueberschuss zugesetzt, wodurch Bleiverbindungen von Katechol und Pyrogallol gefällt werden. Lässt man die Fällung langsam fortschreiten, so gibt Pyrogallol sich schon hierbei durch das Ent-

stehen von Stäbchen zu erkennen ($40\ \mu$). Der Niederschlag ist leicht auszuwaschen, er wird hiernach mit Schwefelsäure zersetzt, die breiige Masse mit einem kleinen Ueberschuss von Calciumcarbonat verrührt und behutsam getrocknet, um sie danach der Sublimation zu unterwerfen. Aus dem Sublimat zieht Benzol das Katechol aus. Will man Verluste nach Möglichkeit vermeiden, so hat man die Sublimation zu umgehen, indem man aus der trockenen Masse zunächst mit Benzol das Katechol und danach mit Alkohol das Pyrogallol auszieht.

c) Abscheidung und Nachweis von Hydrochinon. Aus der von den unlöslichen Bleiverbindungen (b) abfiltrirten Flüssigkeit wird mittelst Schwefelwasserstoffs oder mittelst Natriumsulfats das in Lösung gebliebene Blei entfernt. Hiernach wird vorsichtig abgedampft und aus dem Rückstand mit Benzol Resorcinol ausgezogen. Handelt es sich nur um Hydrochinon, so kann diese vorbereitende Arbeit unterbleiben, man kann sich alsdann damit begnügen, die bleihaltige Lösung abzdampfen und aus dem Rückstand das Hydrochinon mit einem Theil der Metaphenole durch Sublimation abzuscheiden. Hierbei kann Resorcinol der Wahrnehmung entgehen. Hat man dasselbe mit Benzol ausgezogen, so wird mit Alkohol Hydrochinon und Phloroglukol in Lösung gebracht.

Den Alkohol lässt man verdunsten und löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser. In diese Lösung oder eine entsprechende Lösung des eben erwähnten Sublimats bringt man eine reichliche Menge kleiner Kryställchen von Benzochinon, und zwar macht man diesen Versuch zunächst mit einem abgesonderten Probetröpfchen. Ist Hydrochinon in erheblicher Menge zugegen, so bedecken sich die Kryställchen von Benzochinon mit einem schwarzen Ueberzuge. Man sucht alsdann aus der gesamten Flüssigkeit das Hydrochinon so vollständig wie möglich durch Verrühren mit Kryställchen von Benzochinon zu entfernen. Völlige Entfärbung ist nicht zu erreichen, da Benzochinon und Chinhydron in Wasser nicht unlöslich sind, und beider Löslichkeit durch die Anwesenheit von Metaphenolen erhöht wird. Aus diesem Grunde kann man auch in die Lage kommen, auf die Anwendung der schönen Reaction mit α -Naphtochinon verzichten zu müssen, weil das Chinhydron von α -Naphtochinon mit Hydrochinon schwierig krystallisirt und durch die Metaphenole am Ausrystallisiren verhindert werden kann. Man darf nicht erwärmen, um die Reaction zu beschleunigen, oder um grössere Krystalle zu gewinnen, da man hierbei Gefahr laufen würde, unter Oxydation der

Metaphenole Benzochinon in Hydrochinon umzuwandeln. Grössere Krystalle kommen gegen das Ende der Fällung zum Vorschein, schiefwinklige Blättchen (500μ), mit spitzem Winkel von 61° , axial schwarz, basal chokoladebraun. Ist Resorcinol zugegen, so gehen beträchtliche Mengen davon in die Zusammensetzung der Krystalle ein, welche alsdann rechtwinkligen Umriss und eine mehr rothe Basisfarbe annehmen. Die Axenfarbe bleibt nach wie vor schwarz.

Ergibt die Vorprüfung mit Benzochinon nur Färbung, keine Abscheidung von Chinhydronkrystallen, so ist man genöthigt, einen Theil der Substanz zu opfern. Derselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure und Mangandioxyd destillirt, um das Hydrochinon zu Chinon zu oxydiren, welches sich in den ersten Tropfen des Destillats ansammelt. Sind dieselben gelblich gefärbt, so prüft man mit Hydrochinon, andernfalls mit einem Ueberschuss von Pyrogallol, welches nach einigem Abwarten Kryställchen von Purpurogallin (4 f) hervorbringt.

d) Um die Metaphenole als Bromverbindungen abscheiden zu können, muss man zuvor auf anderem Wege Bleiverbindungen und Hydrochinon entfernt haben. Aus dem Verdunstungsrückstand des Auszuges mit Benzol (3 c) wird durch Brom in Salzsäure Tribromresorcinol und Tribromresorcinol abgeschieden. Die Flüssigkeit kann durch kleine Mengen der Bromirungsproducte von Katechol und Hydrochinon gelb gefärbt sein. Aus der vom Chinhydron abfiltrirten wässerigen Lösung schlägt Brom Tribromphloroglukol nieder. Auch hier kann die Flüssigkeit bleibend gelb ausfallen und am Rande des Tropfens können Krystalle von Bromanil entstehen, schiefwinklige Stäbchen und Gitter, leicht von den Stäbchen und Sternen des Tribromphloroglukols zu unterscheiden. Bei den Fällungen mit Brom hat man das Reagens in kleinen Antheilen zuzusetzen, um einen Ueberschuss zu vermeiden. Ist ein Versehen vorgekommen, was man an bleibend gelber Färbung des Niederschlages erkennt, so muss dieser vor weiterer Verarbeitung mit einem Tropfen Ameisensäure erwärmt werden.

4. Erkennung der einzelnen Phenole.

a) Die nach 3 a erhaltene Lösung in Benzol oder Chlorkohlenstoff, welche neben einwerthigen Phenolen Phenoläther enthalten kann, wird in ein Destillirkölbchen gebracht, darin durch gelindes Erwärmen und Einblasen von Luft von dem Lösungsmittel befreit und der Rück-

stand, mit dem zehnfachen Volumen Wasser, fractionirter Destillation unterworfen.

b) Die ersten Tropfen des Destillats enthalten den grössten Theil des Anisols (Siedepunkt 152°), falls dieses zugegen ist. In den folgenden ist Phenetol (Siedepunkt 172°) mit Phenol (Siedepunkt 183°) angehäuft. Die Phenoläther, welche viel weniger löslich sind als Phenol, machen, ebenso wie die weniger löslichen Kresole, das Destillat milchig und können aus demselben durch Schütteln mit Benzen abgeschieden werden. Man schüttelt gelinde und kurze Zeit, nicht bis zur Bildung einer gleichförmigen Emulsion. Die Klärung erfolgt dann fast augenblicklich und es wird von dem Benzol nur wenig Phenol aufgenommen. Da die Bromirungsproducte der beiden Phenoläther nicht von Tribromphenol zu unterscheiden sind, ist man für deren Nachweis auf Nitrirung angewiesen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird Anisol violett gefärbt, Phenetol anfangs blaugrün, später rein blau. Diese farbigen Zwischenproducte sind ausserordentlich stabil, sie lösen sich in Säure von 1,5 specifischem Gewicht und können bei dem Abdampfen in nahezu unverminderter Menge als violette und blaue Tropfen wieder zum Vorschein kommen, indessen Phenol weiter zu blass gelber Pikrinsäure nitriert wird.

c) Mit dem Phenol (Siedepunkt 183°) gehen im weiteren Verlauf der Destillation die Kresole über (Siedepunkt o-Kresol 188° , p-Kresol 198° , m-Kresol 201°), die aus dem milchigen Destillat durch leichtes Schütteln mit einigen Tropfen Benzol abgeschieden, werden können, o- und p-Kresol (Löslichkeit 1 : 40 und 1 : 50) weniger vollständig als m-Kresol (Löslichkeit 1 : 200). Metakresol kann von Guajakol (Siedepunkt 201°) begleitet sein. Um dieses abzuschcheiden, setze man dem Destillat so viel Alkohol zu, dass Klärung erfolgt, verrühre mit ein wenig gebranntem Kalk, erwärme gelinde und lasse absitzen. Der Niederschlag wird einmal durch Decantiren mit Wasser gewaschen, mit Filtrirpapier abgesaugt und durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. In diesem Destillat kann das Guajakol durch die rothe Farbe seines öligen Bromirungsproducts und durch seine in rautenförmigen Blättchen krystallisirende Calciumverbindung (2 c 3) nachgewiesen werden.

Phenol liefert bei dem Bromiren leicht krystallisirendes Tribromphenol, lange dünne Nadeln, oft gebogen und zu schwimmendem Netzwerk verflochten. Es wird von verdünnter Salpetersäure angegriffen und kann durch anhaltendes Erwärmen damit in Trinitrophenol (Pikrin-

säure) übergeführt werden, leicht zu erkennen an dem schwer löslichen, leicht krystallisirenden Kaliumsalz. Man dampfe mit verdünnter Salpetersäure ab, bis der Rückstand sich ohne erhebliche Trübung in Wasser löst, enge die Lösung ein und übersättige sie mit Kaliumhydroxyd. Das Pikrat krystallisirt in hellgelben Spiessen und Blättchen, stark polarisirend, die Blättchen sind zwischen gekreuzten Nicols meist in auffälliger Weise bunt gefleckt.

Die Bromirungsproducte der Kresole erscheinen als gelbliche Tröpfchen, die sehr träge, oft erst nach Stunden, krystallisiren. Das Nitriren der Kresole wird durch das Entstehen theerähnlicher Zwischenproducte erschwert. Will man die Nitrirung durch Kochen mit verdünnter Säure erzwingen, so kann viel Oxalsäure gebildet werden, die weiterhin, als Kaliumbioxalat, Anlass zu Irrthum geben kann. Um auf kürzestem Wege zum Ziel zu gelangen, löse man die Kresole in dem anderthalbfachen Volumen Essigsäure, setze in kleinen Antheilen eben so viel concentrirte Salpetersäure zu und erwärme gelinde bis zum Aufhören der Reaction. Der Abdampfungsrückstand wird mit Wasser und Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht und diese bis zum Entstehen einer Randkruste eingeengt. Am leichtesten krystallisirt das Dinitro-o-Kresolat, in orangegelben Spiessen, später, dasselbe umsäumend, kommen dunkelrothe Körner des Dinitro-p-Kresolats zum Vorschein. Das Trinitro-m-Kresolat bleibt in der braunen Mutterlauge gelöst, die auf Zusatz einer starken Säure Trinitro-m-Kresol als weisses, langsam zu Nadelchen krystallisirendes Pulver fallen lässt.

d) Wenn der grösste Theil der Kresole übergegangen ist, nimmt die milchige Trübung des Destillats ab und es stellen sich Krystallfitter von Xylenolen (Siedepunkt 208° – 222°) und Pseudocumenol (Siedepunkt 240°) ein, mit kleinen Mengen von Naphtolen (Siedepunkt von α -Naphtol 280° , von β -Naphtol 294°). Mit Xylenolen und Cumenol können Thymol (Siedepunkt 230°) und Eugenol (Siedepunkt 247°) übergehen und bewirken, dass das Destillat sein milchiges Ansehen behält. Eugenol ist mit gebranntem Kalk abzuscheiden, in derselben Weise wie Guajakol, und als Calciumverbindung nachzuweisen. Thymol ist als Thymochinon nachzuweisen. Das Destillat wird mit Benzol ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand der Benzollösung mit dem gleichen Volumen Chromsäure und verdünnter Essigsäure gelinde erwärmt und das Reactionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure und Benzol geschüttelt. Die Emulsion trennt sich bei gelindem Erwärmen. Von der gelbrothen

Lösung in Benzol bringt man einen Tropfen zu einer Lösung von Hydrochinon in verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure, den Rest lässt man verdunsten und gewinnt aus dem Rückstande durch Sublimation ein gereinigtes Product, um auch dieses mit Hydrochinon und verdünnter Essigsäure zu prüfen. Unter dem Abdunsten krystallisirt das Thymochinhydrin in rechtwinkligen und trapezförmigen Tafeln (300μ), axial dunkelroth, basal blass gelb. Naphtole sind bei dieser Reaction störend.

Zeigen sich Krystallfittern in dem Destillat, so hat man Aussicht, o-Xylenol, p-Xylenol und Pseudocumenol durch Aussäen zur Krystallisation bringen und bestimmen zu können. Man löse in Natronlauge, enge ein, fälle mit Ammoniumcarbonat und impfe am Rande des milchigen Tropfens mit Körnchen der gesuchten Substanz. Von o-Xylenol erhält man dicke monokline Prismen (150μ), von p-Xylenol und Pseudocumenol Nadeln und Stäbchen von $600\text{--}800\mu$, alle optisch negativ, mit gerader Auslöschung. Thymol, Eugenol und m-Xylenol können die Krystallbildung verhindern. Nitriren ist nur für p-Xylenol von Bedeutung. Man verdünnt die Probe mit Nitrobenzol, vertheilt diese Lösung zu Tröpfchen (durch Zusatz von Alkohol) und bringt auf diese concentrirte Schwefelsäure, die mit 5 % concentrirter Salpetersäure versetzt ist. Die Tröpfchen nehmen darin eine schöne und lange andauernde blaugrüne Farbe an. Durch Kresole wird diese Reaction verdeckt. Pseudocumenol gibt in Essigsäure mit α -Naphtochinon ein Chinhydrin, das in Form und optischen Eigenschaften dem Thymochinon-Hydrochinon gleicht.

e) In der letzten Fraction des Destillats und dem Destillationsrückstand können die Naphtole in solchem Maasse angehäuft sein, dass sie (zumal β -Naphtol) auskrystallisiren und dann leicht an ihrer Krystallform (Mikrochemische Analyse Heft I, Seite 27) erkannt werden. Von der Abscheidung mittelst Pikrinsäure ist bereits unter 2 b die Rede gewesen. Kann man Zeit daran wenden, so genügt es, feste Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur zuzusetzen. Naphtolpikrate lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Natriumcarbonat zieht Pikrinsäure aus und lässt die Naphtole zurück, welche durch Schütteln mit Benzen gesammelt werden können. Aus dem Verdunstungsrückstand der Benzollösung zieht Tetrachlorkohlenstoff vorwiegend α -Naphtol aus, das mit α -Naphtochinon ein charakteristisches Chinhydrin liefert, am besten als lanzetförmige Blättchen (bis 800μ) durch Zusatz von Wasser

zur Lösung in Essigsäure abzuscheiden. Axenfarbe blutroth, Basisfarbe gelblich, fast verschwindend. Das zurückgebliebene β -Naphtol wird durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Ammoniumcarbonat zur Krystallisation gebracht.

f) Aus ihren Bleiverbindungen (3 b) werden Katechol und Pyrogallol durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. Die breiige Masse wird mit einem Uebermaass von Calciumcarbonat verrührt, und nach dem Trocknen das Katechol mit Benzol, das Pyrogallol mit Alkohol ausgezogen. Für den Nachweis des Pyrogallols kann auf 2 c 2 verwiesen werden, für den Nachweis des Katechols auf 2 c 3. Bei kleinen Mengen von Katechol hüte man sich vor einem Ueberschuss an Kalk. Kleine Mengen von Pyrogallol können als Purpurogallin nachgewiesen werden. Man setzt zu dem Ende der Lösung in Wasser ein Tröpfchen einer Lösung von Benzochinon in Alkohol zu. Nach einigen Minuten haben sich besenförmig gespaltene Stäbchen (60μ) von Purpurogallin gebildet, basal dunkelbraun, axial gelbbraun. Ein Ueberschuss des Reagens ist auch hier zu vermeiden. Für den Nachweis von Hydrochinon kann auf 3 c verwiesen werden.

g) Nach dem unter 3 c und 3 d beschriebenen Verfahren hat man zwei Niederschläge von Bromverbindungen erhalten. In dem einen kann sich Tribromorcinol neben Tribromresorcinol befinden, der andere besteht aus Tribromphloroglukol mit einer untergeordneten Beimengung von Bromanil. Behufs weiterer Untersuchung wird der Niederschlag von Tribromorcinol und Tribromresorcinol in möglichst wenig Alkohol gelöst, durch Zusatz von Wasser ausgefällt und durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisirt in der Regel zuerst das Tribromorcinol in sauber ausgebildeten, schiefwinkeligen Stäbchen von 50μ , später erscheint Tribromresorcinol in Nadeln, die eine Länge von 2 mm erreichen können und oft zu Büscheln vereinigt sind. Verfährt man ebenso mit dem Niederschlage von Tribromphloroglukol, so liefert dieses Stäbchen, welche auf den ersten Blick denen des Tribromorcinols ähnlich sehen. Sie sind aber mindestens fünfmal so lang ($300\text{--}400 \mu$) und oft zu Sternen verwachsen. Geht die Krystallbildung langsam vor sich, so entstehen statt unregelmässiger Sterne Krystallskelette, sehr regelmässig gebaute Axenkreuze mit Winkeln von 90° und 45° . Man sieht die Krystalle dieser Bromirungsproducte am besten zwischen gekreuzten Nicols.

Delft, 27. December 1902.