ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXXI. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Constitution des Phenols;

von

Dr. Carl Weinhold in Freiberg.

Schon die verschiedenartigen Namen, welche im Laufe der Zeit für das Phenol in Gebrauch gekommen sind, deuten genugsam an, wie sehr man über die chemische Constitution dieses interessanten Körpers noch im Unklaren ist. Runge, als er (1834) bei seiner Untersuchung des Steinkohlentheeröls das Phenol entdeckte, hielt dasselbe, wegen seiner Verbindbarkeit mit den Alkalien, für eine Säure und ertheilte ihm den Namen „Carbolsäure“, welcher sich mit den später auftauchenden Bezeichnungen „Phenylsäure, phenylige Säure, Phensäure etc.“ bis in die Gegenwart im Gebrauch erhalten hat. Schon Laurent hingegen, welcher (1840) die Zusammensetzung des Phenols ermittelte und eine ausführliche Untersuchung desselben unternahm, sprach bereits die Ansicht aus, dass darin wahrscheinlich ein Oxyd (Phenyloxyd) analog dem Aethyl-oxyd im Alkohol, mit Wasser verbunden enthalten sein müsse. In der That sind auch die Aehnlichkeiten des Phenols mit den Alkoholen unverkennbar, weshalb sich auch sehr bald die Namen „Phenylalkohol, Phenyloxydhydrat etc.“ für dasselbe geltend machten. Jedoch auch diese Ansicht erweist sich nicht in allen Puncten stichhaltig und es hat bereits Kolbe (in seinem Lehrbuche

der organ. Chemie Bd. II. S. 670) darauf hingewiesen, dass viele Wahrscheinlichkeitsgründe vorliegen, nach denen das Phenol besser als Oxyphenylwasserstoff ($C^{12}H^5O^2$, H) zu betrachten sei. Für diese Ansicht nun glaube ich auch in meinen Beobachtungen, besonders über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenol, eine erhebliche Stütze gefunden zu haben und es sollen daher im Folgenden zunächst die bemerkenswerthesten Momente daraus hervorgehoben werden.

Bekanntlich lässt sich das Phenol mit englischer und nordhäuser Schwefelsäure leicht mischen, ohne dass dabei eine merkliche Einwirkung erfolgt, so dass durch Wasser beide wieder getrennt werden können. Erwärmt man aber obige Mischung auf $60-100^{\circ}C$. einige Zeit, so erfolgt, wie schon Laurent gezeigt hat, allmählig die Bildung einer sogenannten gepaarten Säure, der Phenyloxydschwefelsäure (Sulfophenissäure nach Laurent), deren Formel man gewöhnlich $HO, C^{12}H^5O, S^2O^6$ zu schreiben pflegt. Es ist diese Säure aber nicht das einzige Product jener Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenol. Je nach der Dauer der Erwärmung und der Concentration der Schwefelsäure in verschiedener Quantität wird dabei noch eine zweite, zweibasische Säure erzeugt, welche allerdings in freiem Zustande, wie auch in ihren Salzen eine solche Aehnlichkeit mit der Obigen zeigt, dass es leicht erklärlich ist, wie man sie bisher übersehen hat.

In reichlichster Menge erhält man diese zweite Säure, wenn man zu krystallisirtem Phenol, welches sich in einer von Eis umgebenen Vorlage befindet, wasserfreie Schwefelsäure destillirt und die so erhaltene, wachsartig erstarrte, röthliche Masse, welche in der Wärme leicht zu einer zähen, ölartigen Flüssigkeit schmilzt, einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Das Product besteht dann in der Regel der Hauptmasse nach aus der neuen Säure und enthält nebenbei noch Phenyloxydschwefelsäure und freie Schwefelsäure. Zur Trennung von diesen

Letzteren sättigt man zweckmässig das mit Wasser verdünnte Product in der Wärme vollständig mit kohlen-saurem Bleioxyde und filtrirt die Flüssigkeit möglichst rasch von dem schwefelsauren Bleioxyde ab. Beim Erkalten scheiden sich dann farblose, atlasglänzende in Wasser schwerlösliche Krystallschüppchen eines basischen Bleisalzes der zweiten Säure ab, während die Flüssigkeit wiederum eine schwach saure Reaction angenommen hat. Durch wiederholtes Sättigen in der Wärme und Erkaltenlassen erhält man so nach und nach eine Verbindung der neuen Säure als schwerlösliches basisches Bleioxydsalz völlig getrennt von der nur leichtlösliche Salze erzeugenden Phenyloxydschwefelsäure und es kann die Säure sodann mittelst Schwefelwasserstoff leicht in reinem Zustande dargestellt werden. — In wässriger Auflösung, wie man sie auf jene Weise erhält, stellt diese Säure eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von rein saurem Geschmack dar, welche sich ohne Zersetzung zu erleiden, in eine Röhre eingeschlossen, bis auf 180° C. erhitzen und durch Eindampfen concentriren lässt. In sehr concentrirtem Zustande längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, bildet sie allmählig farblose, seideglänzende, äusserst hygroskopische, nadelförmige Krystalle, welche aber schon wenig über 100° sich zersetzen. Von auffallend grosser Beständigkeit ist diese Säure aber bei Gegenwart von Basen. Weder ein Kochen mit überschüssigem Aetzkali, noch ein Erhitzen damit auf 180° wirkte verändernd auf dieselbe ein und es liess sich das Barytsalz bis auf 225° erhitzen ohne sich zu zersetzen. Ziemlich rasch bewirken dagegen Chlor, Salpetersäure, Phosphorchlorid etc. eine Zersetzung unter Bildung von Schwefelsäure. Die Salze dieser Säure sind fast sämmtlich in Wasser und häufig auch in Weingeist so ungemein leicht löslich, dass ihre Darstellung in krystallinischer Form sehr schwierig ist. Am leichtesten scheint, nächst dem schwerlöslichen basischen Bleisalze, das Barytsalz zu krystallisiren und es wurde dieses daher hauptsächlich zur Feststellung der Formel für die neue

Säure benutzt. Die Resultate der Analyse ergeben folgende Zahlen *):

Gefunden	Berechnet
C... = 15,43	15,62 = 12 C
H... = 1,04	0,87 = 4 H
S... = 13,54	13,88 = 4 S
BaO = 33,31	33,19 = 2 BaO
O... = 21,38	20,82 = 12 O
HO.. = 15,30	15,62 = 8 HO
100,00.	100,00.

Hieraus ergibt sich also die Zusammensetzung des Barytsalzes = $2 \text{ BaO}, \text{C}^{12}\text{H}^4\text{S}^4\text{O}^{12} + 8 \text{ aq.}$ Zieht man nun die Bildungsweise dieser Säure in Betracht, so ist nicht zu bezweifeln, dass ihre rationelle Formel folgende Gestalt haben muss:

und es käme ihr somit der Name

„Oxyphenylendisulfonsäure“

zu.

Da nun bei der Entstehung dieser Säure die Bildung der Phenyl oxydschwefelsäure, wie ich mich überzeugt habe, als vorausgehend angenommen werden kann, so ergibt sich auch für diese die Vermuthung einer ähnlichen Zusammensetzung, indem der Bildungsprocess beider sich am besten in folgender Weise veranschaulichen lässt.

Einzig in seiner Art würde dieser Vorgang dastehen,

*) Nähere Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Säure und ihrer Salze, nebst einer ausführlichen Darlegung der Analysen, werden demnächst in den Annalen der Chemie und Pharm. erscheinen.

wenn man hier die Ansicht festhalten wollte, dass das Phenol ein Alkohol sei. Dieser gemäss müsste die deshalb so genannte Phenyl oxydschwefelsäure als ein Analogon der Aetherschwefelsäure betrachtet werden, während doch schon ihre grosse Beständigkeit sich schwer mit dem Charakter der Aethersäuren vereinbaren lässt, noch weniger aber die Bildung jener zweibasischen Säure durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure. Dagegen findet die Entstehung beider Säuren eine höchst einfache und durch Analogien wohl unterstützte Erklärung, wenn man das Phenol als eine vom Benzol abgeleitete Oxyverbindung betrachtet; wenn man annimmt, dass es ein Benzol sei, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical Hydroxyl (HO^2) vertreten ist.

(Zweifelhaft ist es zur Zeit noch, ob man das extraradicale Wasserstoffatom oder ein Wasserstoffatom aus dem Radicale C^{12}H^5 durch HO^2 substituirt sich zu denken hat.)

Ein vergleichender Blick auf die Eigenschaften des Benzols und Phenols und auf deren Derivate rechtfertigt diese von Kolbe aufgestellte Hypothese vollkommen. Unter den Abkömmlingen des Benzols finden wir auch die den eben besprochenen Säuren analogen Glieder:

Es erscheint sonach die Phenyl oxydschwefelsäure als die der Salicylsäure entsprechende Sulfonsäure, ebenso wie die Phenylschwefelsäure als der Benzoëssäure, die Phenylendisulfonsäure der Phtal- oder Terephtalsäure correspondirend gedacht wird.

Für die Oxyphenylendisulfonsäure fehlt zur Zeit noch das entsprechende Glied, es ist aber vorauszusehen, dass es bald einmal gelingen wird, dasselbe in Form der Oxyphthalsäure darzustellen; bis dahin könnte hier die bereits bekannte Salicylschwefelsäure an deren Stelle fungiren:

(Bei dieser Gelegenheit sei noch hervorgehoben, dass durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf die Salicylsäure höchstwahrscheinlich gleichfalls Oxyphenylendisulfonsäure entstehen wird und dass sie auf diesem Wege möglicher Weise schon früher einmal von Duppa erhalten worden ist)*).

Nachdem durch diese Betrachtungen die Annahme, dass das Phenol Oxybenzol sei, sich als eine sehr wahrscheinliche erwiesen hat, gilt es nun, noch einen Blick auf die übrigen Beweise und Consequenzen dieser Hypothese zu werfen. Der Kürze wegen soll dies durch Hinweis auf folgende Punkte geschehen:

1. Das Phenol lässt sich aus dem Benzol auf dieselbe Weise darstellen, wie man behufs der Bildung von Oxyverbindungen überhaupt zu verfahren pflegt. Denn wird Benzol in Nitrobenzol und dieses durch nascirenden Wasserstoff in Anilin umgewandelt, so kann daraus, wie Hofmann und Gerhardt gezeigt haben, durch Einwirkung von salpetriger Säure leicht Phenol erhalten werden.

Ebenso ist es Church gelungen, durch Behandlung von aus Benzol dargestelltem Phenylchlorür mit Aetzkali Phenol zu erzeugen:

2. Lässt man auf Phenol Kalium oder Natrium

*) S. Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 103. S. 346.

wirken, so wird Wasserstoff entbunden und das Alkalimetall tritt an dessen Stelle. (Eine bei den Oxyverbindungen häufig zu beobachtende Erscheinung.) Die so erzeugten Verbindungen geben alsdann bei der Behandlung mit Kohlensäure die Oxyphenylcarbonsäure (Salicylsäure), mit Jodmethyl das Oxyphenylmethyl (Anisol), mit Jodäthyl das Oxyphenyläthyl (Salithol), mit Jodamyl das Oxyphenylamyl (Phenamylol) etc. wie folgende Formeln veranschaulichen:

Da nun diese Oxyphenylmetalle sich identisch erweisen mit den Producten, welche durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat auf Phenol gebildet werden, so muss man annehmen, dass in diesem Falle ihre Bildung nachstehender Gleichung entsprechend vor sich gehen mag:

Hieraus folgt aber nun auch weiter, dass, wenn man den Wasserstoff des Phenols theilweise oder ganz durch Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure ersetzt, die so erzeugten Derivate (wenn sie den ursprünglichen Formeltypus beibehalten sollen) mit den Basen keine wirklichen Salze geben können. Sonach würde das pikrinsaure Kali z. B. als Trinitroxyphenylkalium ($\text{C}^{12}\text{H}^2(\text{NO}^4)^3\text{O}^2\text{K}$) anzusehen sein. Dies hat allerdings für den ersten Anblick etwas Befremdendes und man könnte durch den so entschieden sauren Charakter dieser Verbindungen leicht zu der Vermuthung kommen, dass durch die Einwirkung jener Agentien das Hydroxyl zerstört wurde und vielleicht Substitutionsproducte des Phenyl oxyds entstünden.

3. Bei der Behandlung des Phenols mit Phosphorchlorid tritt unter geeigneten Verhältnissen die Bildung von Chlorphenyl, Salzsäure und einer gewöhnlich als phosphorsaures Phenyl oxyd bezeichneten Verbindung auf, ohne dass, wie bei ähnlichen Processen, Phosphoroxchlorid gebildet wird. Betrachtet man nun den Verlauf dieses

Vorgangs nach den hier festgehaltenen Grundsätzen, so ergibt sich folgende Gleichung:

Es wäre sonach die in der Hauptmasse auftretende Verbindung als eine Phosphorsäure anzusehen, worin die drei extraradicalen Sauerstoffatome durch Oxyphenyl vertreten sind. In der That findet diese Annahme auch weitere Rechtfertigung. Behandelt man nämlich diese ihrer Natur nach indifferente Verbindung mit Kalihydrat, so erfolgt die Bildung von Phenol und dioxyphenylphosphorsaurem Kali:

Auf solche Weise wird nun auch der Umstand erklärlich, dass durch fortgesetzte Behandlung des sogenannten phosphorsauren Phenyl oxyds mit Kali, nie mehr als ein Atom Phenol eliminirt wird und dass, wenn man statt des Kalis Chlorkalium oder Cyankalium dazu bringt, kein Chlorphenyl und Cyanphenyl gebildet wird.

4. Noch sehr wichtige Stützpunkte findet endlich die Ansicht, dass im Phenol eine Hydroxylsubstitution anzunehmen sei, durch die an dasselbe sich eng anschliessende Oxyphensäure (Brenzkatechin) und Pyrogallussäure, in welchen man das Vorhandensein von Hydroxyl bereits von vielen Seiten annimmt.

Um Weiterschweifigkeiten zu vermeiden, beschränke ich mich jetzt auf das Angeführte, jedoch mit der Ueberzeugung, dass sich noch zahlreiche Verhältnisse in Betracht ziehen liessen, welche zur Bestätigung der hier festgehaltenen Ansicht dienen könnten.

Leipzig, im August 1866.