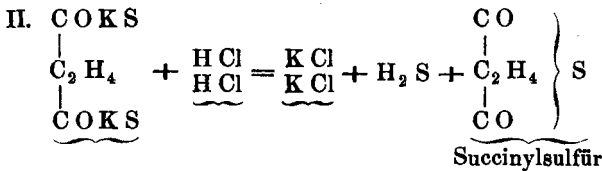
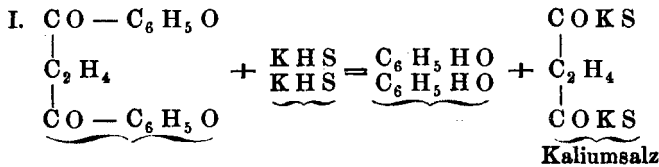


Man hat dann:



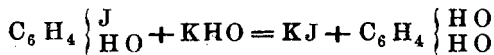
Die vorstehenden Reactionen auf die Oxalsäure ausgedehnt, müssten zu dem Sulfoxalyl oder dem Anhydrid einer Schwefeloxalsäure $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}$ führen, einer Verbindung, die dem Kohlenoxysulfid von Than analog constituirt wäre.

Ich bin im Begriff, Versuche in dieser Richtung auszuführen, und noch einige mehrbasische Säuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

178. H. Hlasiwetz und P. Weselsky: Ueber das Bijodphenol.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz in Wien.)

Es sind drei isomere Monojodphenole bekannt, die bei der Auswechslung des Jodes durch HO drei isomere Bihydroxylphenole liefern. Die Reaction vollzieht sich am Besten durch Schmelzen mit Kalihydrat.



In dieser Weise lieferte das Orthojodphenol Hydrochinon; das Parajodphenol Resorcin und das Metajodphenol Brenzcatechin. (Körner, Annal. der Chemie CXXXVII. pag. 215.)

Von den drei theoretisch möglichen Bijodphenolen ist bis jetzt bloß eines, und dieses noch ziemlich unvollkommen gekannt. Es entsteht nach Schützenberger und Sengenwald bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol, nachheriger Behandlung der braunen Masse mit Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Auskochen des niederfallenden Rohproductes mit Alkohol.

Consequenterweise müsste nun von den drei Bijodphenolen zu den drei isomeren Trihydroxylphenolen zu gelangen sein, von denen das eine die Pyrogallussäure, das andere das Phloroglucin sein könnte; das dritte wäre noch zu entdecken.

Um diese Frage durch den Versuch entscheiden zu können, haben wir zuerst eine andere Methode versucht, Jodsubstitutionsproducte des

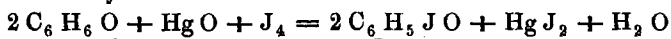
Phenols zu erzielen, und da diese das gewünschte Resultat gegeben hat, und wahrscheinlich einer grösseren Anwendung fähig ist, so beschreiben wir diese zunächst, und werden in einer späteren Mittheilung auf die Umwandlungsproducte der so gewonnenen jodirten Verbindungen näher eingehen.

Was zunächst das Phenol betrifft, so sind bis jetzt vier Verfahrensweisen befolgt, den Wasserstoff durch Jod zu ersetzen.

- 1) die Einwirkung von Jod und Jodsäure auf eine alkalische Lösung des Phenols (Kekulé, Körner);
- 2) die Zersetzung des Schwefelsäure-Diazo- und Paradiazojodbenzols durch siedendes Wasser (Griess und Körner);
- 3) die Einwirkung des Chlorjodes auf Phenol (Schützenberger und Sengenwald);
- 4) die Zersetzung der Jodsalicylsäure (Lautemann, Kekulé);

Von diesen Methoden ist die praktisch vortheilhafteste offenbar die erste, nach Beobachtungen von Kekulé durch Körner eingeführte*). In ihrem Wesen lässt sich auch die Reaction 3 und das bei der Jodirung der Salicylsäure von Lautemann angewendete Verfahren auf die Methode 1 zurückführen, Jod bei Gegenwart von Alkalien auf die zu substituierende Verbindung einwirken zu lassen.

Noch vortheilhafter und glatter aber schien der Vorgang verlaufen zu müssen, wenn das Jod bei Gegenwart eines leichter reducibaren Metalloxydes, dessen Jodür zudem unlöslich ist, auf die organische Verbindung reagirt, so dass man z. B. bei Anwendung von Quecksilberoxyd denselben ausdrücken könnte durch:



Nach unserer Erfahrung vollzieht sich der Process wirklich so, und zwar am besten, wenn man die Materialien in den theoretischen Verhältnissen bei Gegenwart von Weingeist auf einander wirken lässt. (Nur von Quecksilberoxyd wird etwas mehr gebraucht, als die Theorie verlangt.**)

Man operirt in einem Kolben und trägt in die alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Partien ein; von Quecksilberoxyd (auf nassem Wege dargestellt) immer so viel, dass die braune Flüssigkeit sich wieder entfärbt; nach beendigter Reaction die in kürzester Zeit unter Erwärmen der Flüssigkeit (die man durch Abkühlen des Gefässes etwas

*) L. c. 213.

**) E. Lippmann, der eine interessante Studie über die Einwirkung des Jod und Quecksilberoxyd auf Amylen gemacht hat (Zeitschrift für Chemie 1867, pag. 17), findet, dass durch dieselbe mehrere Jodhydrine gebildet werden, die sich auf eine vorausgehende Bildung von unterjodiger Säure zurückführen lassen.

Ob die Bildung dieses Zwischengliedes auch in unserem Falle angenommen werden müsste, mag dahin gestellt sein. Beweisen lässt sie sich nicht.

mässigt) verläuft, wird filtrirt und der Schlamm von Jodquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd mit Weingeist ausgewaschen.

Es muss gleich bemerkt werden, dass sich nach diesem Verfahren besonders leicht Bijodphenol bildet, und selbst wenn man mit den für das Monojodphenol berechneten Quantitäten der Materialien operirt, entsteht neben Monojodphenol, welches sich vornehmlich in dem weingeistigen Filtrat findet, eine gewisse Quantität Bijodphenol, welches als schwerer löslich bei dem abfiltrirten Jodquecksilber zurückbleibt, von welchem es durch Behandeln dieses Rückstandes mit ganz verdünntem Aetzkali oder besser noch Pottaschenlösung und Fällen des Filtrates mit Salzsäure gewonnen werden kann. Die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdestilliren des Weingeistes ein bräunliches Oel von dem penetranten haftenden Geruch des Monojodphenols, welches man, wie Körner*) angiebt, reinigen kann.

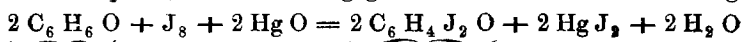
Es besteht, nach seiner Zersetzung mit Kalihydrat zu schliessen, vornehmlich aus Parajodphenol, welches Körner nur aus Paradijodbenzol darstellen konnte, daneben muss sich eine kleine Menge Metajodphenol gebildet haben, denn schmilzt man das Product mit Kalihydrat so lange, bis eine herausgenommene abgesättigte Probe keine Ausscheidung mehr giebt, und verfährt im Uebrigen in bekannter Weise, so erhält man ein Gemenge von viel Resorcin mit wenig Brenzcatechin, welches sich von dem ersteren durch Bleizuckerlösung abtrennen lässt. Das Resorcin, zuletzt durch Destillation gereinigt, wurde analysirt.

	$C_6 H_6 O_2$	Gefunden
C . . .	65.5	65.1
H . . .	5.5	5.7

Das Brenzcatechin konnte nur durch qualitative Reaction constatirt werden.

Bijodphenol.

Man operirt, wie vorhin angegeben, mit der von der Gleichung:



ausgedrückten Menge von Phenol und Jod, und erhält einen Theil des Productes in der alkoholischen Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des Alkohols bald krystallinisch erstarrt, während ein anderer beim Jodquecksilberrückstand hinterbleibt, woraus er durch Auskochen mit kohlenaurer Kalilösung und Fällung mit Salzsäure erhalten wird.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle werden von der dicken Mutterlauge durch Pressen befreit und von einer Quantität mitgelösten und krystallisirten Jodquecksilbers ebenso durch

*) L. c. 214.

Behandlung mit kohlenurem Kali getrennt. Endlich wird das vereinigte Rohproduct aus verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallirt.

Das Bijodphenol kann vollkommen farblos erhalten werden, hat jedoch meistens einen Stich ins Graue; die Krystalle aus verdünnter Lösung erhalten, sind weich, seidenglänzend, verfilzt. Sie besitzen einen schwachen aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie sind sublimirbar, werden erst bei hoher Temperatur zersetzt und schmelzen bei 150° C

Die Analysen von Producten verschiedener Bereitung bestätigten die Formel.

Das Bijodphenol kann mit concentrirtester wässeriger oder alkoholischer Aetzkalilösung stundenlang gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Schmilzt man es mit Kalihydrat in einer Silberschale so lange, bis herausgenommene Proben, in Wasser gelöst und mit einer Säure gesättigt, nicht mehr gefällt werden, behandelt dann die gelöste und abgesättigte Schmelze mit Aether und destillirt diesen ab, so hinterbleibt eine nicht bedeutende Menge eines dickflüssigen braunen Rückstandes, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war, und von dem wir heute nur angeben können, dass er sicher kein Phloroglucin, dagegen kleine Mengen Brenzcatechin enthält, neben einem dritten der Menge nach geringen Körper, welchen wir noch nicht in einem für die Analyse brauchbaren Zustand darstellen konnten, und von dem wir glauben, dass er nicht sowohl das reine Product der Reaction als vielmehr deren secundäres Zersetzungsproduct ist. Die Gegenwart der Pyrogallussäure bemühten wir uns vergebens festzustellen.

Mit demselben Resultate verläuft der Vorgang mit Bibromphenol, wie Hr. Reim im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

179. L. Barth: Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Erhitzt man toluolsulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Schmelze vereinzelte dunklere Punkte und Flecken, die sich rasch vermehren. Wenn man in diesem Stadium den Process unterbricht und die mit Schwefelsäure übersättigte Masse mit Aether auszieht, so hinterlässt derselbe nach dem Verdunsten eine dunkelbraune ölige Masse, in der nach einigen Stunden sich Krystallansätze zeigen. Destillirt man diese Masse für sich, so erhält man ein ziemlich farbloses Oel vom Geruche des Phenols, das mit Eisenchlorid eine inten-