

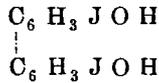
### 134. H. Kämmerer und E. Benzinger: Ueber Jodabkömmlinge der Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Industrieschule zu Nürnberg.]  
(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Trägt man in sehr verdünnte erwärmte alkalische Lösungen der Phenole mittelst Jodkalium gelöstes Jod bis zur Sättigung ein, so erhält man Niederschläge, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und ihrer charakteristischen Färbung unser Interesse erregten. Phenol selbst giebt einen rothen, Thymol einen schwach violett gefärbten Niederschlag, käufliches Creosot zuerst eine grünbraune, fluorescirende Lösung und schliesslich eine voluminöse, schmutzig braune Fällung. Wir untersuchten bisher vorzugsweise die Reactionsprodukte, welche unter den bezeichneten Verhältnissen Phenol und Jod geben und theilen in dieser ersten Mittheilung einige der von uns gewonnenen Resultate mit.

Um das Produkt der Einwirkung von Jod auf Phenol zu erhalten, fanden wir es zweckmässig, 300 Gr. krystallisirtes kohlen-saures Natrium in 1 Liter Wasser zu lösen, in die siedende Lösung 10 Gr. Phenol und alsdann so lange in Jodkalium gelöstes Jod einzutragen, bis ein Ueberschuss desselben sich durch den Geruch bemerklich macht. Man verbraucht dazu 70—75 Gr. Jod, zu deren Lösung ca. 45 Gr. Jodkalium, und verdünnt passend auf 600 Cc. Zur Entfernung des Jodüberschusses fügt man schliesslich der stets siedend erhaltenen Lösung noch 30 Gr. kohlen-saures Natrium zu und filtrirt. Der Niederschlag besitzt bei gelungener Operation eine intensiv rothbraune Farbe, während das Filtrat ungefärbt ist. Sollte dieses gefärbt sein, so fehlte es an kohlen-saurem Natrium und muss solches nachträglich zugesetzt werden. Wendet man nicht die angegebene Menge kohlen-saures Natrium an, so erhält man zuerst eine intensiv dunkelblau violette Lösung, aus welcher nach Zusatz von Soda und Jod der rothbraune Körper ausfällt. Uebersättigt man die blauviolette Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein scharlachrother Niederschlag, über den wir in einer folgenden Mittheilung berichten werden. Neben dieser erhält man gewöhnlich auch eine aus den Mutterlaugen mit Alkohol ausziehbare, weisse, krystallinische Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt und deren Jodgehalt von uns zu 57.09 pCt. gefunden wurde. Wir versuchten mit dem durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässrig alkoholischer Lösung entjodeten Produkte vergeblich durch Chlorwasser in ammoniakalischer Lösung oder durch Brom in wässriger Lösung eine der für Phenol so charakteristischen Reactionen zu erhalten. Da der Schmelzpunkt der jodhaltigen Verbindung viel höher liegt, als der eines der Monojodphenole und durch Behandlung mit Natriumamalgam kein Phenol, sondern

ein durch Säure fällbarer, farbloser Körper erhalten wird, glauben wir in der farblosen, jodhaltigen Verbindung ein Dijoddiphenylhydrochinon

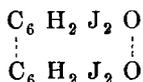


erblicken zu dürfen. Obige Formel verlangt 57.78 pCt. Jod. Durch Erwärmen mit kohlensaurem Natrium und Jod geht diese Verbindung sofort in die unlösliche rothbraune Verbindung über, zu der sie in naher genetischer Beziehung zu stehen scheint.

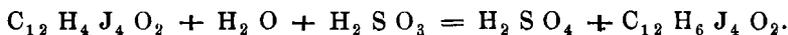
Den rothbraunen Niederschlag wäscht man zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und krystallisirt ihn wiederholt aus Schwefelkohlenstoff, indem er sich leicht mit intensiv rother Farbe löst. In Aether, Benzol, Chloroform löst er sich nicht auf. Beim Erhitzen für sich auf 200°, zersetzt sich die rothbraune Verbindung und geht in einen schmutzig braun gefärbten Körper über. Die Analysen der auf angegebene Weise gereinigten rothen Verbindung führten zu Resultaten, die mit den von Lautemann erhaltenen Zahlen bei Analyse des von ihm entdeckten, roth gefärbten Zersetzungsproduktes der Trijodsalicylsäure und des Trijodphenols ebenso gut übereinstimmen, wie die von Lautemann (Liebig's Annalen 120, 137) und später von Kekulé (Liebig's Annalen 131, 221) für diesen Körper angegebenen Eigenschaften, so dass wir die Identität beider Verbindungen nicht bezweifeln. Es sei hier bemerkt, dass nicht nur Salicylsäure, sondern auch Para- und Metaoxybenzoësäure bei gleicher Behandlung rothe, unlösliche Niederschläge geben, die in allen Eigenschaften dem aus Phenol erhaltenen gleichen. Lautemann drückte die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel  $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{J}_2 \text{O}$  aus, welche den Resultaten seiner, sowie unserer eigenen Analyse entspricht.

Gleichwohl können wir diese Formel nicht als den wirklichen Ausdruck der Molekulargrösse der rothen Verbindung gelten lassen. Wir glaubten schon aus der Färbung der Verbindung auf eine chinonartige Natur derselben schliessen zu dürfen, und erhitzen zur Prüfung dieser Ansicht unsere Substanz mit frisch bereiteter wässriger Lösung von schwefliger Säure im geschlossenen Robre, wobei, falls ein Chinon vorlag, Schwefelsäure entstehen musste. Es trat schon bei 100° nach 2 Stunden Entfärbung ein und die von dem unlöslichen, weissen, krystallinischen Zersetzungsprodukte getrennte Mutterlauge enthielt neben schwefliger Säure reichliche Mengen von Schwefelsäure, dagegen keine Jodwasserstoffsäure. Wir wiederholten den Versuch mit einer abgewogenen Substanzmenge, und ermittelten die Menge der gebildeten Schwefelsäure durch Wägung als Bariumsulfat. Wir erhielten auf 100 Theile der Substanz 14.23 Theile  $\text{H}_2 \text{S O}_4$ , während

0.5045 Gr. Substanz 0.5055 Gr. des farblosen Zersetzungsproduktes entsprechend 100.2 pCt. gaben. Wir konnten bis jetzt diese Zahlen nicht den nothwendigen Controlen unterziehen, glauben aber immerhin aus den Versuchen schliessen zu dürfen, dass die Substanz wirklich chinonartige Natur sei. Dieses vorausgesetzt müsste aber die Formel Lautemann's eine Verdoppelung zu  $C_{12} H_4 J_4 O_2$  erfahren, die einem Tetrajoddiphenylchinon



zukommt. Die Einwirkung der schwefligen Säure auf diesen Körper verläuft entsprechend folgender Formel



Die berechnete Menge  $H_2 S O_4$  würde nach dieser Annahme in guter Uebereinstimmung mit unserem Versuche 14.24 pCt., das Hydrochinon 100.2 pCt. der angewendeten Substanzmenge betragen.

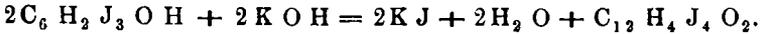
Diese Zahlen schliessen eine complicirtere Constitution mit mehr als zwei Benzolresten aus. Nimmt man an ein Körper von der Zusammensetzung  $C_6 H_2 J_2 O$  werde von schwefliger Säure unter Bildung Schwefelsäure in Dijodphenol übergeführt, so erforderte diese Umwandlung die Bildung der doppelten Menge Schwefelsäure nämlich 24.48 pCt. Ausserdem müsste das farblose Reductionsprodukt ein Dijodphenol sein. Der von uns erhaltene Körper besitzt jedoch keine Eigenschaften die ihn als eines der bekannten Dijodphenole erkennen oder eine neue Isomerie davon vermuthen liessen. Wir kommen in einer späteren Mittheilung auf derselben zurück.

Den analytischen Zahlenresultaten zufolge könnte der rothe Körper ebenso gut ein tetrajodirtes Diphenylchinon sein und wir müssen bemerken, dass der grössere Theil der von uns erhaltenen Zahlen sich noch leichter dieser Formel anpasst als der des Tetrajoddiphenylendioxydes, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

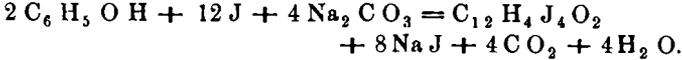
Berechnet für Tetrajod-diphenyl- dioxyd $C_{12} H_6 J_4 O_2$		Gefunden					Berechnet für Tetrajod-diphenyl- endioxyd $C_{12} H_4 J_4 O_2$	
		K. u. B.		Lautemann		Mittel- werthe		
		1	2	1	2			
$C_{12}$	20.86	20.49	20.32	20.90	20.60	20.58	20.93	$C_{12}$
$H_6$	0.87	0.91	1.02	0.75	0.90	0.89	0.58	$H_4$
$J_4$	73.63	73.19	73.43	—	73.50	73.50	73.82	$J_4$
$O_2$	4.64	5.41	5.23	—	5.10	5.10	4.67	$O_2$

Mit Annahme dieser Formel  $C_{12} H_6 J_4 O_2$  blieben indess die Entstehungsweisen des rothen Körpers aus Trijodphenol und Trijod-

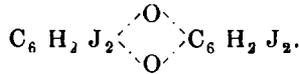
salicylsäure unter dem Einflusse von Alkalien unverständlich, während die von uns vorgeschlagene Formel damit gut übereinstimmt, wie folgendes Schema zeigt.



Die Entstehung aus Phenol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

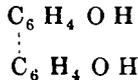


Man kann auch vorgängige Entstehung von Trijodphenol mit sofortiger Zersetzung dieses durch Alkalicarbonat annehmen, und erschiene dann die von uns aufgefundene Eutstehungsweise des rothen Körpers als eine Combination der Darstellung von Trijodphenol und seiner Zersetzung durch Alkalien. Die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{J}_4\text{O}_2$  kommt auch tetrajodirten ätherartigen Abkömmlingen des dihydroxylierten Benzols zu:



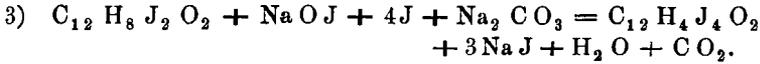
Diese noch unbekanntenen Verbindungen lassen jedoch eine Zersetzung durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure nicht erwarten.

Als eine weitere Stütze für unsere Auffassung der rothen Verbindung als Tetrajoddiphenylendioxyd dürfen wir ihr Auftreten bei der Zersetzung der Dijoddiphensäure durch gebrannten Kalk (G. Schultz, S. 217 dieses Jahrganges) bezeichnen; wobei gleichzeitig eine zweite Diphenylenverbindung, das Diphenylenketon, entsteht. Mit unserer Auffassung der rothen Verbindung steht endlich seine Entstehung aus dem farblosen, weissen Dijoddiphenylhydrochinon in gutem Einklange und falls sich unsere Ansichten durch unsere eingehenderen Untersuchungen bestätigen, erschiene als einfachstes Redactionsprodukt aus Phenol und unterjodigsuren Alkalien das Diphenylhydrochinon



das durch Abspaltung von je 1 Wasserstoffatom aus 2 Phenolmolekülen und Vereinigung der beiden Reste entstehen kann. Aus diesem würde durch Substitution von Jod das Dijoddiphenylhydrochinon und daraus endlich durch gleichzeitige Jodsubstitution und Oxydation der rothe Körper, das Tetrajoddiphenylendioxyd gebildet. Folgende Formelgleichungen drücken die Reactionen aus.

- 1)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOJ} = \text{NaJ} + \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- 2)  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 4\text{J} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{J}_2\text{O}_2 + 2\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$



Möglicherweise gelingt es, die noch fehlenden Glieder dieser Gruppe bei Verarbeitung grösserer Mengen, womit wir beschäftigt sind, zu isoliren.

### 135. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Jahresperiode und Tagesperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte VII, 1706) den Beweis beigebracht, dass die atmosphärische Luft das Wasserstoffhyperoxyd in Dampfform enthält. Zu einer regelmässigen, quantitativen Bestimmung desselben würde es jedenfalls am besten sein, bestimmte Volume Luft durch titrirte Lösungen zu leiten, die eine solche zulassen. Allein meine Bemühungen, eine derartige Methode, die Anspruch auf Exactheit machen könnte, auszuarbeiten, sind bisher nicht mit Erfolg gekrönt worden. Ich musste daher bei dem Verfahren bleiben, welches früher von mir beschrieben ist, und welches darin besteht, dass ich künstlichen Thau oder Reif bereite, in ihnen das Wasserstoffhyperoxyd calorimetrisch bestimme, und aus dem gefundenen Gehalt unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Lufttemperatur und der Spannkraft des Wasserdampfes nach der S. 1707 meiner ersten Mittheilung gegebenen Gleichung das Gewicht oder Volum von dampfförmigem Hyperoxyd in einem gegebenen Volum Luft berechne. Dieses Verfahren giebt hinreichend genaue Resultate, so lange der Zustand der Atmosphäre erlaubt künstlichen Thau zu bereiten, also für den hiesigen Ort in der Zeit vom Mai bis September. Wegen der sehr geringen absoluten Feuchtigkeit der Luft in den Monaten Januar bis März ist künstlicher Reif während dieser Zeit nur mit den kräftigsten Kältemischungen zu erzielen, und zur Erlangung von zur genaueren Untersuchung ausreichenden Mengen Reif sind so bedeutende Massen von Kältemischungen erforderlich, dass ich darauf verzichten musste meine Untersuchungen auf diese Zeit des Jahres auszudehnen. Im October, November, December und April genügt meistens eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, auch lässt sich der Gehalt von Hyperoxyd im erhaltenen Reif in den meisten Fällen noch quantitativ bestimmen, allein da es mir nicht möglich wurde für Reif eine Kühlfläche von bestimmter und gleichmässiger Temperatur herzustellen, so