

Mittheilungen.

350. C. Schall: Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium.

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind folgende Verfahren bekannt, um jodirte Phenole darzustellen:

1. Nach Hlasiwetz und Weselsky, wonach zu einer alkoholischen Phenollösung, welche Quecksilberoxyd enthält, Jod gegeben wird. (Diese Berichte II, 523.)

2. Kekulé's Römnersche Methode (Zeitschr. f. Chem. 1866, 662; 1868, 323). Man löst Phenol in Alkali, giebt Jodsäure, alsdann Jod hinzu und säuert an.

3. Nach Griess und Körner. Ersatz der Amidogruppe eines nitrirten Phenols durch Jod (*o*-Jodphenol, Nölting, Wrzesinsky, diese Berichte VIII, 820), oder der Amidogruppe eines Jodanilins durch Hydroxyl (*p*-Jodphenol, Griess, Zeitschr. für Chem. 1868, S. 427).

4. Jodiren vermittelt Chlorjod (Schützenberger und Lengenwald Jahresber. 1862, 413; Spaltung von jodirter Salicylsäure; Lautemann, Annalen 120, 315).

Im folgenden soll eine weitere, einfache Methode, Jodphenol darzustellen, beschrieben werden, welche auf die Einwirkung von trockenem Jod auf trockenes Phenolnatrium basirt.

20 g im Wasserstoffströme bei 300° C. vollkommen getrocknetes und alsdann unter Vermeidung der Anziehung von Feuchtigkeit feingeriebenes Phenolnatrium wurden in ca. 300 ccm vorher über P₂O₅ destillirtem¹⁾, schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff suspendirt. Hierauf wird nach und nach fein gepulvertes Jod, welches im Exsiccator über Schwefelsäure möglichst getrocknet worden ist, in kleinen Portionen zugefügt. Die ganze Operation wird im Kolben vorgenommen. Beim Eintragen des Jods muss stets tüchtig umgeschwenkt werden. Die im ersten Moment entstehende violette Farbe der Schwefelkohlenstoffjodlösung verschwindet anfangs rasch beim Umschwenken, später langsamer, zuletzt bleibt sie stationär. In diesem Moment waren stets ca. 45 g Jod verbraucht. Die Reaction, welche sich auch durch Erwärmung fühlbar macht, ist alsdann zu Ende.

Der Schwefelkohlenstoff wird nun von einem sich schnell absetzenden Niederschlage (der sich als Jodnatrium erwies) abfiltrirt,

¹⁾ Am besten geschieht das Zerreiben schnell oder unter einer Schicht von Schwefelkohlenstoff im geräumigen Mörser.

letzterer noch mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Das gesammte Filtrat hinterliess nach Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs 31.9 g eines jodhaltigen dunklen Oeles. In der Hoffnung, das stärker saure Jodphenol annähernd vom zurückgebildeten Phenol zu trennen, nahm man das Oel in Aether auf und schüttelte mit 5 g in Wasser gelöstem Kalihydrat aus. Der ausgezogene Aether hinterliess nach seiner Entfernung noch 8.8 g eines Liquidums, welches im Dampfstrom destillirt, nahezu vollständig und farblos überging. Einer Jodbestimmung zufolge enthielt dasselbe 51.2 pCt. Jod (Monojodphenol = 57.72 pCt.). Ausscheidung von Jod bei längerem Stehen am Sonnenlicht, sowie auf Zusatz von Chlor, Eisenreaktion, Geruch und Geschmack ergaben die Annahme eines Gemenges von Phenol und Monojodphenol. Die Hauptmenge des letzteren mochte in die Kalilösung übergegangen sein. Aus dieser gewann man nun durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether u. s. w. 27.6 g einer dunklen Flüssigkeit. Diese konnte isomere Jodphenole enthalten. Die Trennung derselben kann nach Lobanoff¹⁾ annähernd durch Destillation im Dampfstrom bewirkt werden. Die neue Substanz derselben unterworfen, lieferte zuerst 15.3 g eines ölig übergehenden Körpers²⁾. Alsdann gingen Krystalle über, welche abfiltrirt und getrocknet sammt den im Wasser gelösten Antheil 6.5 g wogen. Im Kolben hinterblieben 1.5 g eines dunklen, zähen Oeles.

Die Jodbestimmung der zuerst übergetriebenen, flüssigen Substanz ergab 58.37 pCt. (berechnet für Monojodphenol 57.72 pCt.). Um zu entscheiden, welches Isomere hier vorlag und ob nicht andere Isomeren beigemischt waren, wurde die Kalischmelze, wie sie Körner für Orthojodphenol angiebt, ausgeführt (Ann. d. Chem. CXXXIII, 215). Dieselbe geht glatt von statten. Der Aetherauszug der angesäuerten Schmelze wurde destillirt, das über 200° übergehende erstarrte krystallinisch und ergab, nachdem es aus Benzol umkrystallisirt und ein paar Tage im Exsiccator gestanden:

	Gefunden	Ber. für Dioxybenzol
C	65.39	65.44 pCt.
H	5.47	5.45 »

Der Schmelzpunkt von 104° C. sowie die charakteristische, grüne Eisenreaktion liessen an der Identität der Krystalle mit Brenzcatechin nicht zweifeln. Es gelang mir nicht, in den Benzoëmutterlaugen Resorcin oder Hydrochinon aufzufinden, auch eine Ausfällung des Brenzcatechins mit Bleiessig im Aetherauszug der Schmelze nach Körner, (Ann. d. Chem. CXXXVII, 216) ergab in den Filtraten vom Blei-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1251.

²⁾ Das im Destillatwasser gelöste und durch Aether ausgezogene betrug 5.2 g und wurde zum Gewicht des Ausgeschiedenen hinzugerechnet.

niederschlag keine Anwesenheit von Hydrochinon und Resorcin. Wenn aber die Temperatur der Schmelze über 200° C. gestiegen, so war sehr wohl Resorcinbildung nachzuweisen. Das durch Destillation im Dampfstrom erhaltene Monojodphenol erwies sich als Orthomonojodphenol.

Die Krystalle der zweiten mit Wasserdämpfen übergegangenen Fraktion schmolzen bei 48° C. und enthielten 66.33 pCt. Jod. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant bei einem Jodgehalt von 73.66 pCt. Die Substanz bestand aus weissen, atlasglänzenden, geruchlosen Krystallen, welche einen Stich ins Graue zeigten. Mässig concentrirte Salpetersäure scheidet in der Kälte kein Jod aus. Da Dijodphenol 73.4 pCt. Jod erfordert, so ist die neue Substanz als ein solches zu betrachten, zugleich aber durch ihren Schmelzpunkt verschieden von dem von Hlasiwetz und Weselsky dargestellten Dijodphenol (diese Berichte II, 524), welches bei 150° C. schmilzt. Die Mutterlaugen dieses Körpers enthalten kein höher jodirtes Phenol, da die nächste Krystallisation derselben bei der Analyse nur 70.33 pCt. Jod ergab. Die Lösung der Kalischmelze des neuen Dijodphenols zeigt beim Ansäuern Umschlag vom Dunkelbraunen ins Farblose, ähnlich frisch bereiteter pyrogallussaurer Alkalilösung. Die bei der Kalischmelze entstehende Verbindung soll noch genauer untersucht werden, und bin ich augenblicklich damit beschäftigt.

Der Rückstand im Destillationskolben wurde, in Alkohol gelöst, längere Zeit stehen gelassen. Die erhaltenen Krystalle abgepresst und nochmals aus wenig starkem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 149—151° C. Es waren 0.1014 g, welche 81.54 pCt. Jod enthielten (Trijodphenol = 80.72 pCt. Jod). Demnach scheint hier ein neues Trijodphenol vorzuliegen.

Zusammenfassung.

Aus 20 g Phenolnatrium 45 g Jod erhalten:	
Durch Kalilauge nicht ausgezogen . . .	8.8 g (Monojodphenol Phenol)
Durch Wasserdämpfe flüssig übergegangen	15.3 g (Orthojodphenol)
» » fest »	6.5 g (Orthomono- und Dijodphenol)
Im Destillationskolben zurückgeblieben	1.9 g (davon 0.1014 Trijodphenol)
	—
	32.5 g,

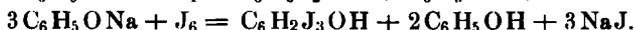
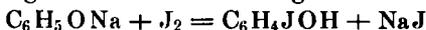
während das Gewicht des nach Entfernung des CS₂ zurückbleibenden Oels 31.9 g betrug. (Theoretische Ausbeute 35 g auf Monojodphenol berechnet.) Um zu sehen, ob die Temperatur eine wesentliche Rolle bei obigen Versuchen spielt, habe ich anstatt mit Schwefelkohlenstoff mit siedendem Toluol operirt, ohne wesentliche andere Resultate zu

erhalten. Von höher siedenden Kohlenwasserstoffen musste ich absehen, da diese in der Nähe ihres Siedepunktes von Jod angegriffen werden.

Ciamician und Dennstedt haben letzthin Jod auf Pyrrolkalium einwirken lassen (diese Berichte XV, 2583) und Tetraiodpyrrol erhalten. Sie stellen dafür die Gleichung auf



mit der Interpretation, dass die entstandene Jodwasserstoffsäure durch einen Theil des Pyrrolkaliums unschädlich gemacht werde. Wahrscheinlicher ist es, dass zuerst das Alkali eliminirt und das alsdann entstandene Jodoxybenzol, $C_6H_5.OJ$, wenn man es so nennen will, sich zu Jodphenol, $C_6H_4J.OH$, umlagert, wenigstens in Bezug auf Phenolnatrium. Dafür spricht, dass ich bei versuchter Jodirung von β -Naphtolnatrium einen in Natronlauge unlöslichen, äusserst leicht verharzenden Körper erhielt, den ich bis jetzt nicht rein darstellen konnte. Es entsteht also überhaupt keine Jodwasserstoffsäure bei obiger Jodirung und ergeben sich die Gleichungen:



Was nun aber die neue Reaktion besonders charakterisirt, ist das vorwiegende Auftreten von Orthomonojodphenol (über 50 pCt.). Das Dijodphenol scheint gegenüber dem von Weselsky und Hlasiwetz durch seinen niedrigen Schmelzpunkt und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen der Orthoreihe anzugehören. Es zeigt sich hier Analogie mit der bekannten Kolbe'schen Reaktion, bei der vorzugsweise Orthoverbindungen unter Anwendung von Phenolnatrium entstehen. Der Analogie folgend, dürfte es interessant sein, das Verhalten des Phenolkaliums gegen Jod zu prüfen.

Cyan wirkt als Dicyangas auf trocknes Phenolnatrium weder in der Kälte, wenn es in Schwefelkohlenstoff suspendirt, noch in der Wärme, d. h. unter siedendem Toluol befindlich, irgend bemerkenswerth ein. Damit im Zusammenhang wird Cyankaliumlösung durch siedendes Phenol theilweise zersetzt (Jahresber. für Chem. 1878, 114), so dass also, damit Umsetzung eintrete, das Haloïd unbedingt stärkere Affinität zum Alkali haben muss als das Phenol des Phenolnatriums. In dieser Richtung müsste die Einwirkung von Jod auf die Natronsalze verschieden starker, organischer Säuren studirt werden. Erwähnen möchte ich noch, dass ein Versuch Cyanphenoläther (aus Jodcyan und Phenolnatrium bereitet) in Toluol gelöst bei 200° C. umzulagern resultatlos verlief.

In Beziehung zur Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium steht schliesslich noch die Entdeckung Nölting's (Dissertation, Zürich 1875, 39), welcher sulfobenzoësaures Silber durch Brom in Metabrom-

sulfobenzoësäure überführte. Auch hierbei findet wohl eine Umlagerung des zuerst entstehenden sulfobenzolsauren Broms statt.

Die Anwendung der Jodreaktion auf Eosine als Phenolfarbstoffe hat zu Ergebnissen geführt und werde ich nächstens über Jodirung von Tetrabromfluoresceïn und Tetrajodfluoresceïn berichten.

Einwirkung von Chlor auf β -Naphtholnatrium.

30 g β -Naphtholnatrium wurden im Wasserstoffstrome getrocknet. Bei 250° C. schmilzt das Salz. Man darf daher nicht höher erhitzen. Die Bedingungen der Einwirkung waren wie bei dem Versuch mit Jod und Phenolnatrium. Chlor wird energisch von β -Naphtholnatrium absorbiert. Sowie deutliche Salzsäureentwicklung sich zeigt, hört man mit Einleiten des trocknen Chlors auf. Nach Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs wurde das restirende, bald krystallinisch erstarrende Oel in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde für sich im Siedekölbchen im Wasserstoffstrome destillirt, wobei starke Entwicklung von Salzsäuregas und Verschmierung eintrat. Die andere Hälfte im Dampfstrom lieferte als überggehendes Produkt erst eine in Blättchen, dann in Nadeln krystallisirende Substanz. Dieselbe wurde gesammelt, durch gelindes Erwärmen mit dem Destillatwasser von Spuren von Blättchen befreit. Sie schmolz bei 68° C. Chlorbestimmung ergab 20.34 pCt. Kohlenstoff (Monochlornaphtol = 19.88 pCt.). Geschmack und Geruch der neuen Verbindung ähneln schwach dem Orthojodphenol. Durch ihren Schmelzpunkt bestimmt unterschieden ist sie von dem von Claus und Zimmermann aufgefundenen bei 150° C. schmelzenden Monochlor- β -Naphtol (diese Berichte XV, 321, XV, 1484). Neben dem neuen Monochlor- β -Naphtol bleibt im Destillationskolben eine in Natronlauge unlösliche Substanz zurück, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Der Nachweis von gebildetem Chlornatrium berechtigt zur Gleichung:



Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf Phenolnatrium.

7 g Phenolnatrium, unter Schwefelkohlenstoff befindlich, wurden mit 6 g aus salpetersaurem Blei bereitetem, getrocknetem und in einer Kältemischung verflüssigtem Anhydrid zusammengebracht. Der Reaktionskolben wird zweckmässig gekühlt. Es erfolgt Wärmeentwicklung und Ausstossung von Nitrodämpfen. Nach einigem Stehenlassen und zeitweiligem Umschwenken wird der Schwefelkohlenstoff abfiltrirt und der Filterinhalt mit gleicher Flüssigkeit nachgewaschen. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs treibt man mit Wasserdämpfen über und erhält bei 45° C. schmelzendes Orthonitrophenol.

	Gefunden	Berechnet
C	51.06	51.8 pCt.
H	3.99	3.99 »

Im Destillationskolben befindet sich Paranitrophenol, und zwar im Zustande verhältnissmässiger Reinheit gegenüber der gewöhnlichen Nitrirungsmethode. Man zieht mit Aether aus, verdunstet, presst die nach Stehenlassen im Exsiccator erhaltenen Krystalle ab, die dann schon bei 114° C. schmelzen. Zur Analyse löste man heiss in Chloroform und versetzte vor dem Erkalten mit dem doppelten Volum Ligroïn.

	Gefunden	Berechnet
C	52.09	51.8 pCt.
H	3.89	3.59 »

Die Reaktion konnte nach der Gleichung stattgefunden haben:



Um das nebenbei gebildete Natriumnitrit nachzuweisen, wurde nach Ausziehen des Paranitrophenols die wässrige Lösung im Wasserbade vom Aether befreit, verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Alsdann musste sich auf Zusatz von Phenolalkali Nitrosophenol bilden, welches an der Liebermann'schen Reaktion erkannt werden konnte. In der That trat (nach Abfiltriren humusartiger Flocken, der Aetherauszug verdunstet und der Rückstand mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure versetzt) die Liebermann'sche Reaktion vollständig ein.

Zürich, Universitätslaboratorium, den 28. Juni 1883.

351. C. Schall: Dijodphenol aus Jod und Phenolnatrium.

(Eingegangen am 11. August.)

Zur vollständigen Gewinnung des Dijodphenols löst man den mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschenen, grösstentheils aus Jodnatrium bestehenden Rückstand in Wasser, zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure, zieht mit Aether aus und behandelt mit verdünnter Kalilauge, wodurch man nach Zerlegung der letzteren mit Säure ein Oel erhält, welches mit Wasserdampf destillirt noch eine ziemliche Menge Dijodphenol liefert.

Die aus Alkohol umkrystallisirte, den Schmelzpunkt 68° C. zeigende Substanz wurde mit Chloracetyl erwärmt. Es entsteht die Acetylverbindung, welche aus Eisessig in kleinen, säulenförmigen Kryställchen anschießt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$
C	25.12	24.74 pCt.
H	1.81	1.55 »

Die Substanz schmilzt bei 107° C. (uncorr.) und erstarrt bei 81° C.