

## 472. Karl Metzeler: Ueber ein Jodderivat des Chinons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August)

Nachdem Chlor- und Bromderivate des Chinons und Hydrochinons aus Chinon selbst wie aus den verschiedensten anderen Körpern der aromatischen Reihe erhalten worden und hauptsächlich durch die eingehenden Arbeiten von Wöhler<sup>1)</sup>, Städeler<sup>2)</sup>, Graebe<sup>3)</sup>, Stenhouse<sup>4)</sup>, Hofmann<sup>5)</sup>, Wichelhaus<sup>6)</sup>, Sarauw<sup>7)</sup> und endlich von G. Schultz und S. Levy<sup>8)</sup> auf das genaueste erforscht sind, musste es merkwürdig erscheinen, dass von den Jodderivaten des Chinons bis jetzt kein einziges bekannt ist. Somit war es denn wünschenswerth, den Versuch zu machen, ob sich diese Lücke in der Kenntniss der Chinongruppe nicht ausfüllen liesse, und habe ich deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. v. Baeyer nachstehende Untersuchungen vorgenommen.

Zwar hat schon Wöhler in seinen oben erwähnten »Untersuchungen über die Chinongruppe« darauf hingewiesen, dass eine dem Monochlorhydrochinon analoge Verbindung durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinon nicht hervorgebracht werden kann. Ebenso blieb ein Versuch von G. Schultz und Levy<sup>9)</sup>, durch Jod und Jodsäure Jod in Chinon einzuführen, erfolglos; auch bei Gegenwart von Quecksilberoxyd trat Jod nicht ein.

In der Hoffnung, dass es doch gelingen würde, durch Einwirkung von Jodsäure allein auf Hydrochinon ein Jodchinon zu erhalten, liess ich eine angesäuerte Lösung von jodsaurem Kali auf Hydrochinon einwirken. Doch schied sich nur freies Jod ab, während das Hydrochinon zu Chinon oxydirt wurde. Nun versuchte ich die Einwirkung von Chlorjod, durch welche Schützenberger<sup>10)</sup> Trijodphenol, Stenhouse<sup>11)</sup> Trijodorcin erhalten hatten und welche Methode von

1) Ann. Chem. Pharm. 51, 145.

2) Ann. Chem. Pharm. 69, 300.

3) Ann. Chem. Pharm. 146, 1.

4) Ann. Chem. Pharm. 91, 307.

5) Ann. Chem. Pharm. 52, 55.

6) Diese Berichte XII, 1504.

7) Diese Berichte XIII, 209.

8) Ann. Chem. Pharm. 210.

9) Ann. Chem. Pharm. 210.

10) Jahresberichte 1865, 524.

11) Ann. Chem. Pharm 134, 212.

A. Michael und Norton<sup>1)</sup> mit grossem Vortheile zur Darstellung von Jodanilinen angewendet wurde. Nach Angabe von Michael und Norton liess ich Chlorjod mittelst eines Aspirators dampfförmig in eine wässrige Hydrochinonlösung eintreten. Doch konnte auch auf diese Weise kein Resultat erzielt werden. Chlorjod scheint einfach zerlegt zu werden; es scheidet sich freies Jod aus, während sich aus der Lösung Chinon ausäthern liess.

Ein günstiges Resultat wurde indessen durch Behandlung des Diacetylhydrochinons mit einer wässrigen Lösung von Jodsäure erzielt. Digerirt man einen Theil Diacetylhydrochinon mit einer durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten Lösung von vier Theilen jodsaurem Kali bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein anfangs bräunlicher, zuweilen schmutzig-grüner Niederschlag ab, der bei längerem Digeriren in goldgelbe Blättchen übergeht. Nach dem Erkalten wurde derselbe abfiltrirt und ein bis zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch die Substanz in Form von gelben Nadeln erhalten wurde. Der Körper ist nicht, wie man erwarten konnte, Tetrajodchinon, sondern Dijodchinon vom Schmelzpunkte 157—159° C. (uncorr.).

I. 0.1355 g der exsiccator-trockenen Substanz gaben 0.1765 g Jodsilber.

II. 0.2567 g gaben 0.3317 g Jodsilber.

III. 0.2256 g gaben 0.1668 g Kohlensäure und 0.0171 g Wasser.

Berechnet					
für $C_6J_4O_2$			für $C_6J_2H_2O_2$		
C <sub>6</sub>	72	11.76 pCt.	C <sub>6</sub>	72	20.00 pCt.
J <sub>4</sub>	508	83.00 »	J <sub>2</sub>	254	70.55 »
O <sub>2</sub>	32	5.24 »	H <sub>2</sub>	2	0.55 »
	612	100.00	O <sub>2</sub>	32	8.90 »
				360	100.00

Gefunden			
	I.	II.	III.
J	70.33	68.90	— pCt.
C	—	—	20.12 »
H	—	—	0.84 »
O	—	—	8.71 »

Der Vorgang dürfte wohl so zu erklären sein, dass zuerst zwei Wasserstoffatome des Diacetylhydrochinons durch Jod substituiert und dann erst die Acetylgruppen abgespalten werden, da Jodsäure auf Hydrochinon, wie ich oben gezeigt, nur oxydirend wirkt.

Um das Dijodchinon in die Hydroverbindung zu verwandeln, suspendirte ich dasselbe in Wasser, in dem es unlöslich ist, und leitete

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 107.

bis zur Sättigung schweflige Säure durch. Nach wenigen Stunden haben sich an Stelle der gelben Nadeln blassrothe, verfilzte Nadelchen abgesetzt, welche man durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle weiss erhalten kann. Die so erhaltenen feinen, seidenglänzenden Nadeln schmelzen bei  $142.5^{\circ}$  C. (uncorr.). Das Dijodhydrochinon ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Benzol. Durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure wird es zu Dijodchinon oxydirt. Da der Procentgehalt an Kohlenstoff, Jod und Wasserstoff zwischen dem Dijodchinon und Dijodhydrochinon nur um 0.2—0.4 pCt. differirt, habe ich zur Feststellung der Zusammensetzung der Hydroverbindung das Acetylderivat derselben dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Dijodhydrochinon mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler erwärmt; es löst sich darin ganz auf und erstarrt nach dem Erkalten zu einem gelblichen Krystallbrei, der aus Alkohol, wenn die Lösung concentrirt war, in rhombischen Täfelchen, wenn verdünnt, in feinen, farblosen Nadeln krystallisirte. Der Körper schmilzt bei  $148^{\circ}$  C. (uncorr.).

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_6J_2H_2(O \cdot C_2H_3O)_2$ .

I. 0.3407 g gaben exsiccator trocken 0.3576 g Jodsilber.

II. 0.2282 g gaben 0.2282 g Kohlensäure und 0.0396 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_{10}$	120	26.90	—	27.25 pCt.
$J_2$	254	56.95	56.70	— »
$H_8$	8	1.79	—	1.92 »
$O_4$	64	14.36	—	14.13 »
	446	100.00		100.00

Das Diacetyldijodhydrochinon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht dagegen in der Wärme.

Ich beabsichtige, noch zu versuchen, ob es gelingt, auch das Tetrajodchinon darzustellen und das Verhalten des Dijodchinons eingehender zu studiren.

München, den 4. August 1888.