

wahrscheinlich in Folge der Reduction der schwefeligen Säure durch das Zinnchlorür.

8. Verhalten zu Zinnchlorid. Man erhält dieselben Producte, wie bei der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf Zinnchlorür. Der Niederschlag ist nahezu weiss und enthält Zinnsulfid und Zinnhydroxyd; das Filtrat enthält Schwefelsäure und Polythionsäure.

Es ergibt sich somit aus vorstehenden Versuchen, dass die freie Thioschwefelsäure gemäss der oben angeführten Gleichung zunächst in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt; letzterer wirkt bei Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen auf den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung ein. Bei Anwesenheit von Metallen, deren Sulfide in verdünnten Säuren nicht oder wenig löslich sind, wird entweder die schwefelige Säure durch den Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt oder ein Theil des noch unzersetzten Natriumthiosulfats in Tetra-, bezw. Pentathionat übergeführt.

Aachen, den 31. Juli 1889.

**429. J. Messinger und G. Vortmann: Ueber eine neue Körperklasse von jodirten Phenolen<sup>1)</sup>.**

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Erste Mittheilung.)

[Eingegangen am 15. August.]

Die Einwirkung von Jod auf Phenole ist bisher noch wenig untersucht worden; als wir das Verhalten derselben zu Jod und Alkali prüften, fanden wir, dass hierbei meist gefärbte, flockige Niederschläge entstanden. Dieses Verhalten zeigten alle Phenole und deren Derivate; Aether der Phenole gaben jedoch diese Reaction nicht. Die Fällung alkalischer Phenollösungen durch Jod ist meist eine vollständige und dürfte sich sehr wahrscheinlich auch zur quanti-

<sup>1)</sup> Die in Folgendem beschriebene Jodirungsmethode und alle nach derselben aus Phenolen und deren Derivaten dargestellten Präparate wurden von den »Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.« in Elberfeld zur Patentirung angemeldet. Das Thymolpräparat wird unter dem Namen »Annidalin« als Ersatzmittel des Jodoforms in Anwendung gebracht.

tativen Bestimmung von Phenolen eignen, was wir später noch eingehend zu prüfen beabsichtigen.

Unsere Untersuchung über diese neue Klasse von jodirten Phenolen ist noch nicht abgeschlossen, doch hat sich bereits soviel Material angesammelt, dass wir über die Darstellung und Eigenschaften derselben jetzt zu berichten für gut halten. Was die Constitution derselben aber anbetrifft, so theilen wir unsere Ansichten nur mit Vorbehalt mit, indem zur Begründung der letzteren noch weitere Versuche nothwendig sind.

### 1. Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenol.

Trägt man eine Lösung von Jod in Jodkalium in eine alkalische Phenollösung ein, so findet Trübung und Abscheidung eines gelblich-weißen, öligen Körpers statt, welcher unangenehm riecht und offenbar ein Gemenge von Monojodphenol und Phenol ist. Erwärmt man aber die alkalische Phenollösung mässig (auf 50—60°) und fügt einen gehörigen Ueberschuss von Jod hinzu (8 At. Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumhydroxyd gelöst), so fällt ein dunkelrother, nicht krystallinischer Niederschlag aus. Dieser lässt sich gut abfiltriren; er wurde mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem porösen Thon-teller getrocknet.

Zur Ermittlung der Jodmenge, welche das Phenol aufnimmt, wurde folgendermaassen verfahren:

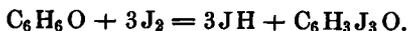
2 g Phenol wurden in Alkali (4 Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. Phenol) gelöst und die Lösung auf 200 ccm verdünnt; 10 ccm derselben wurden gelinde erwärmt und mit Jodlösung im Ueberschuss versetzt; nach dem Erkalten wurde angesäuert und der Ueberschuss an Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt.

10 ccm der Natriumthiosulfatlösung brauchten 9.27 ccm Jodlösung und 1 ccm der ersteren entsprach = 0.012676 g Jod.

Auf 10 ccm Lösung = 0.1 g Phenol wurden gebraucht:

ccm Jodlösung	Zurücktitrirt mit Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verbrauchte Jodmenge	At. Jod auf 1 Mol. Phenol
85.8	28.4	0.81316	6.04
94.9	37.6	0.82102	6.09
85.3	27.5	0.81772	6.07
85.0	28.0	0.80746	6.00

Es wurden also auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod verbraucht, nach der Gleichung:



Die Zusammensetzung des erhaltenen Productes ergibt sich auch aus der Bestimmung des in demselben enthaltenen Jods.

I. 0.5956 g Substanz gaben nach Carius 0.8782 g Jodsilber = 79.70 pCt. Jod.

II. 0.3887 g Substanz wurden mit Aetzkalk geglüht; das Jod wurde nach Volhard auf maassanalytischem Wege bestimmt; verbraucht wurden 23.95 ccm Silberlösung (1 ccm = 0.012814 g Jod) = 78.95 pCt. Jod.

Obige Formel verlangt 80.66 pCt. Jod; ein vierfach jodirtes Phenol würde 84.9 pCt. Jod erfordern.

Der Körper ist violettroth gefärbt, vollkommen geruchlos, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol mit rother Farbe löslich, in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich. Beim Erhitzen für sich giebt er in höherer Temperatur Jod ab, er sintert bei 116° zusammen und schmilzt gegen 157° zu einer dunkelbraunen Masse unter Zersetzung. Beim Kochen mit Wasser erleidet er nur geringe Zersetzung, indem etwas Jod entweicht; bei der Destillation im Wasserdampfstrom verändert er die rothe Farbe fast gar nicht. Das Destillat enthält freies Jod; beim Stehen scheiden sich in geringer Menge nahezu weisse Nadeln eines bei 138—140° schmelzenden Körpers (vermuthlich Dijodphenol) ab.

Kocht man das rothe Jodphenol mit Kalilauge, so nimmt es eine blasseröthlich-weiße Farbe an und löst sich zum grössten Theile. Beim Ansäuern der filtrirten alkalischen Lösung fällt weisses, bei 154 bis 156° schmelzendes Trijodphenol aus; das Filtrat von letzterem ist frei von Jod.

Die Jodbestimmung im weissen, auf letztere Weise erhaltenen Präparat gab folgendes Resultat:

I. 0.5436 g mit Kalk geglüht u. s. w. brauchten 34.3 ccm Silberlösung = 80.8 pCt. Jod.

II. 0.1750 g mit Kalk geglüht gaben 0.2603 g Jodsilber = 80.36 pCt. Jod.

Das weisse Jodproduct ist mithin das bereits bekannte Trijodphenol, während der rothe Körper mit diesem isomer ist. Der in Kalilauge unlösliche Antheil bedarf noch weiterer Untersuchung; er ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich und wird erst durch kochende Schwefelsäure unter Jodabgabe zersetzt.

Was die Constitution des rothen Phenoljodids anbetrifft, so sind wir geneigt, dasselbe als Dijodphenoljod =  $C_6H_3J_2 \cdot OJ$  zu betrachten. Für diese Auffassung spricht die leichte Umwandlung desselben in Trijodphenol durch Kalilauge, ohne dass Jod austritt, ferner der theilweise Zerfall in Jod und Dijodphenol beim Kochen mit Wasser, wohl auch die amorphe Form, da alle im Benzolkern substituirten Halogenphenole, auch die von Zincke dargestellten Ketoverbindungen, gut krystallisirte Körper sind. Schliesslich spricht auch die violett-rothe Farbe desselben für ein Jodoxylderivat, da hier von einer blossen Jodaddition wohl nicht die Rede sein kann.

Wir wollen hier auch nicht unerwähnt lassen, dass der rothe Körper bei der Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung oder mit Natriumamalgam wieder in Phenol übergeführt wird.

## 2. Einwirkung von Jod und Alkali auf Kresole.

Alle drei Kresole geben, in Alkali gelöst, mit Jod ähnliche Verbindungen, wie das Phenol; die des Orthokresols ist braun, die des Meta- und Parakresols sind bräunlich-gelb gefärbt. Sie sind amorphe, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen; aus letzteren Lösungen hinterbleiben sie beim Verdampfen wieder in amorphem Zustande. Die Menge Jod, welche von 1 Mol. des betreffenden Kresols aufgenommen wird, wurde in derselben Weise, wie beim Phenol, ermittelt.

Auf je 10 ccm Lösung = 0.1 g Kresol wurden verbraucht:

Kresol	ccm Jodlösung	Zurücktitrirt mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbrauchte Jodmenge	At. Jod auf 1 Mol. Kresol
<i>o</i>	72.5	37.5	0.477885	4.07
	77.25	40.9	0.498167	4.24
	81.7	47.3	0.47218	4.02
	74.6	39.0	0.48650	4.14
	76.25	41.6	0.47522	4.04
<i>m</i>	75.15	24.0	0.68387	5.82
	76.0	25.0	0.68235	5.81
	75.06	23.8	0.68526	5.83
	75.6	24.2	0.68729	5.85
<i>p</i>	100.45	56.9	0.59957	5.10
	100.38	57.0	0.59729	5.08

Das *o*-Kresol giebt also eine Dijodverbindung, das *m*-Kresol eine Tri- und das *p*-Kresol ein Gemenge einer Di- und einer Trijodverbindung. Die Jodbestimmung in den lufttrockenen Substanzen ergab folgende Resultate:

### *o* - Kresol.

0.4034 g Substanz, mit Kalk geglüht, brauchten bei der Titration 20.9 ccm Silberlösung = 66.38 pCt. Jod.

### *m* - Kresol.

0.4490 g Substanz, unter denselben Umständen, brauchten 26.5 ccm Silberlösung = 75.63 pCt. Jod.

### *p* - Kresol.

0.4793 g Substanz, ebenso behandelt, brauchten 25.1 ccm Silberlösung = 67.1 pCt. Jod.

Ein Trijodkresol würde verlangen 78.3 pCt. Jod, ein Dijodkresol würde verlangen 70.5 pCt. Jod.

Die Analysen zeigen eine Abweichung von der theoretisch berechneten Zahl, weil diese Körper beim Trocknen leicht etwas Jod abgeben. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, wie das Phenolderivat, unter Jodabgabe; die aus *o*-Kresol erhaltene Verbindung sintert bei 115° zusammen und schmilzt gegen 150°; die Metaverbindung schmilzt über 200° und die Paraverbindung sintert bei 74° und schmilzt bei 90°.

Beim Kochen mit Wasser geben sie Jod ab und verändern die Farbe nicht wesentlich; in kochender Kalilauge sind sie nicht löslich, sie verändern aber die Farbe in Schmutziggelbbraun.

### 3. Einwirkung von Jod und Alkali auf Thymol.

Wird eine alkalische Thymollösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt, so entsteht ein lebhaft braunroth gefärbter, flockiger Niederschlag; das Thymol geht hierbei in eine Dijodverbindung über, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist. 2 g Thymol wurden in Alkali gelöst (auf 1 Mol. Thymol 4 Mol. Kaliumhydroxyd); von der auf 200 ccm verdünnten Lösung wurden 10 ccm wie beim Phenol behandelt.

ccm Jodlösung	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbraucht Jod	At. Jod auf 1 Mol. Thymol
53.2	29.2	0.35721	4.2
41.3	16.6	0.35429	4.1
39.3	14.3	0.35607	4.2
39.6	14.6	0.35632	4.1

Dieses rothe Jodthymol giebt beim Erwärmen einen Theil seines Jodgehaltes ab; auch beim Aufbewahren in trockenem Zustande verliert es allmählich Jod und geht dabei in ein blassgelbes, ebenfalls jodhaltiges Product über. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit war es nicht möglich, bei der Analyse den einem Dijodthymol entsprechenden Procentgehalt an Jod zu finden, es wurde stets ein um mehrere Procente zu niedriges Resultat gefunden. Das rothe Jodthymol ist amorph und schmilzt unter Jodabgabe gegen 110°; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, in Aether und Chloroform leicht löslich. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt es als amorphe, rothe Masse. Beim Kochen mit Wasser giebt es Jod ab und geht in eine hellgelbe, ebenfalls amorphe Jodverbindung über. Die gleiche Zersetzung erleidet es beim Kochen mit wässriger Alkalilösung, beim Digeriren mit einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd, Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat.

Die gelbe Jodverbindung zeigt gegen Lösungsmittel dasselbe Verhalten, wie der rothe Körper; er ist vollkommen geruchlos und schmilzt bei 165°. Beim Kochen mit Kalilauge löst er sich in geringer Menge

auf; versetzt man die filtrirte und erkaltete Lösung mit Jod, so fällt wieder rothes Jodthymol aus,

Die Jodbestimmung im gelben Präparat ergab folgendes Resultat:

I. 0.2968 g Substanz ergaben nach Carius 0.2495 g Jodsilber = 45.42 pCt. Jod.

II. 0.2810 g Substanz, ebenso behandelt, ergaben 0.2376 g Jodsilber = 45.70 pCt. Jod.

Was die Darstellung des rothen Thymoljodids anbelangt, so ist für genügenden Ueberschuss an Alkali zu sorgen. Es müssen auf 1 Mol. Thymol mindestens 2 Mol. Kaliumhydroxyd zugegen sein. Ist weniger Alkali vorhanden, so bekommt man Gemenge, indem mit dem rothen Körper gleichzeitig Thymol mitfällt. Solche Producte sind bedeutend leichter schmelzbar, so dass man mitunter bei zu wenig Alkali nur schmierige, sehr leicht zersetzbare Massen erhält. Destillirt man solche Schmieren im Wasserdampfstrom, so geht Thymol über; das zurückbleibende, noch immer harzige Product lässt sich durch Auskochen mit Kalilauge noch weiter vom Thymol befreien. Löst man den Rest in wenig Aether und versetzt diese Lösung mit Weingeist, so fällt das blassgelbe Jodthymol als nahezu weisser, flockiger Körper aus.

Das rothe Jodthymol behält, wenn es in richtiger Weise, d. h. mit genügendem Alkaliüberschuss bereitet wurde, im lufttrockenen Zustande seine Farbe mehrere Monate lang bei; wird es in feuchtem Zustande in ein verschlossenes Gefäss gebracht, so zersetzt es sich in sehr kurzer Zeit, mitunter innerhalb weniger Stunden, indem es unter Jodabgabe in das gelbe Product übergeht. Am Lichte giebt es ebenfalls Jod ab, die vom Lichte geschützten Theile verändern ihre Farbe nicht. Beim Liegen an freier Luft in einem dunklen Raume behält es seine Farbe mehrere Wochen nahezu unverändert bei.

Was die Natur dieser beiden Jodthymolpräparate anbelangt, so stehen beide jedenfalls in sehr naher Beziehung zu einander. Da aus dem gelben Körper bei der Reduction in alkalischer Lösung (mit Natriumamalgam oder Zinkstaub) kein Thymol regenerirt wird, sind wir geneigt, denselben als ein Dijodid eines Dithymols oder eines diesem letzteren nahestehenden Körpers aufzufassen. Säuert man nämlich nach beendigter Reduction die filtrirte alkalische Flüssigkeit an, so fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Ausfällen mit Wasser aus seiner alkoholischen Lösung rein erhalten werden kann. Er stellt weisse, blättrige Krystalle dar, die in Wasser nahezu unlöslich, in Alkalien und ebenso in Alkohol sehr leicht zu gelb gefärbten Flüssigkeiten löslich sind. Da wir in diesem Körper ein Dithymol vermutheten, stellten wir uns nach Dianin's<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 14, 135.

Vorschrift aus Thymol mittelst Eisenaunlösung das von ihm beschriebene Dithymol dar. Beide Präparate zeigen genau dieselben Eigenschaften, auch der Schmelzpunkt ist derselbe.

Dianin giebt jedoch für sein Präparat den Schmelzpunkt 165.50 an; der Schmelzpunkt unseres Präparates, wie auch des nach Dianin bereiteten lag bei 135°; auch gab die chemische Analyse unseres Körpers keine auf Dithymol stimmenden Zahlen.

Drei Präparate verschiedener Darstellungen ergaben:

- I. 0.2192 g Substanz gaben 0.6055 g Kohlensäure und 0.1748 g Wasser.
- II. 0.1640 g Substanz gaben 0.4552 g Kohlensäure.
- III. 0.1644 g Substanz gaben 0.4577 g Kohlensäure und 0.1250 g Wasser.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75.33	75.60	75.92 pCt.
Wasserstoff	8.86	—	8.44 »

Ein Dithymol würde 87.26 pCt. Kohlenstoff und 8.72 pCt. Wasserstoff verlangen. Die erhaltenen Zahlen würden besser auf ein Oxydithymol passen, welches 76.41 pCt. Kohlenstoff und 8.29 pCt. Wasserstoff erfordert. Mit der Zusammensetzung dieses Reductionsproductes würden auch die analytischen Ergebnisse des rothen Jodthymols besser übereinstimmen, denn, trotzdem die synthetischen Versuche ergaben, dass von 1 Mol. Thymol 4 At. Jod verbraucht, also wahrscheinlich 2 At. Jod aufgenommen wurden, ergab die chemische Analyse auch der frisch dargestellten rothen Präparate, welche nachweislich nicht erhebliche Mengen von Jod abgegeben hatten, immer zwischen 48 bis 52 pCt. Jod. Diese Menge würde  $1\frac{1}{2}$  At. Jod auf 1 Mol. Thymol, oder 3 At. Jod auf 1 Mol. Dithymol entsprechen. Es können beide Thymolverbindungen als Derivate des Dithymols betrachtet werden; das gelbe Präparat wäre möglicherweise wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien nach Zincke ein Diketodijodid des Dithymols, das rothe Präparat hingegen zum Theil Ketoverbindung, zum Theil Jodoxylderivat.

Was zunächst die Stellung der zwei Jodatome im gelben Körper anbetrifft, so müssen wir annehmen, dass beide Jodatome an derselben Stelle sich befinden, wie das Jod in dem von Willgerodt<sup>1)</sup> dargestellten Monojodthymol, da dieses, mit Alkali und Jod behandelt, unser rothes Jodthymol liefert. 1 Mol. des Willgerodt'schen Monojodthymols verbraucht hierbei 2 At. Jod.

Je 0.1 g Monojodthymol wurde in Kalilauge gelöst (2 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol.) und mit Jodlösung titirt; es wurden verbraucht:

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 446 (1888); 39, 289 (1889).

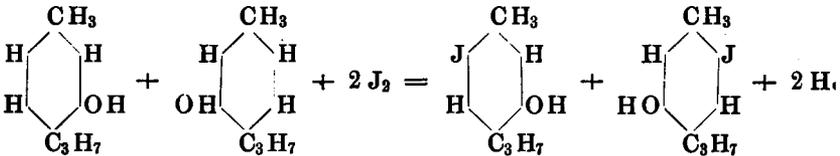
	ccm Jodlösung	ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verbraucht Jod	At. Jod auf 1 Mol. Substanz
1.	52.0	48.0	0.100267	2.10
2.	34.0	28.7	0.099506	2.00

Da der hierbei entstandene Körper mit unserem rothen Jodthymol vollkommen identisch ist, ergibt sich, dass 1 At. Jod im Thymolmolekül sowohl beim rothen, als auch beim gelben Präparat dieselbe Stellung einnimmt, wie im Willgerodt'schen Monojodthymol.

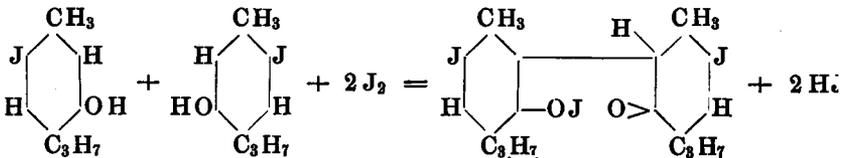
0.4671 g eines aus letzterem erhaltenen gelben Jodthymolpräparates lieferten 0.4084 g Jodsilber = 47.24 pCt. Jod.

Die Bildung des rothen Thymoljodids wäre mithin, unter Berücksichtigung des Vorhergehenden, in folgender Weise zu erklären:

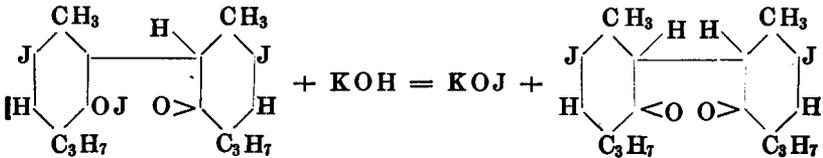
I.



II.



und die Umwandlung des rothen Jodthymols in das gelbe könnte in folgender Weise erklärt werden:



Quantitativ ausgeführte Versuche ergaben, dass bei der Umwandlung des rothen Körpers in den gelben nahezu 1 Atom Jod auf 1 Mol. der Verbindung austritt.

I. 2.1225 g rothes Präparat wurden mit Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumjodat (um etwaige Bildung von Jodwasserstoff zu erkennen) und verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destillirt; das Destillat wurde mit Natriumthiosulfatlösung titirt. Hierbei wurden 0.2624 g = 12.36 pCt. Jod gefunden.

II. 2.4495 g rothes Präparat wurden mit 40.2 ccm  $\frac{n}{4}$  Kalilauge gekocht; die Flüssigkeit wurde filtrirt und der Ueberschuss an Kalilauge mit  $\frac{n}{2}$  Schwefelsäure zurücktitrirt. Es wurden verbraucht 3.8 ccm der Säure. Da 10 ccm der letzteren 20.3 ccm der  $\frac{n}{4}$  Kalilauge neutralisirten, ergibt sich die ausgetretene Jodmenge zu 12.33 pCt. Jod. Nach obiger Gleichung sollten 18 pCt. Jod ausgetreten sein, in Anbetracht des Umstandes aber, dass der rothe Körper nicht in ganz unzersetztem Zustande abgewogen werden konnte, sprechen die erhaltenen Zahlen immer noch genügend für die angegebene Umsetzungs-gleichung.

Das von Willgerodt beschriebene Monojodthymol haben wir nach unserer Methode nicht erhalten können; bei Zugabe von Jod zu einer alkalischen Thymollösung entsteht, selbst wenn das Thymol in grossem Ueberschuss vorhanden ist, schon bei Zusatz des ersten Tropfens der Jodlösung ein rother Niederschlag.

Das mit dem Thymol isomere Carvacrol giebt mit Jodlösung und Alkali einen gelben Niederschlag, der aber nicht weiter untersucht wurde.

#### 4. Einwirkung von Jod und Alkali auf Resorcin.

Eine alkalische Resorcinlösung giebt mit Jodkalium nach einigem Stehen oder tüchtigem Umschütteln einen violettrothen Niederschlag, der sich als das Kaliumsalz eines Dijodresorcinjods erwies.

I. 0.3436 g Substanz lieferten 0.4612 g Jodsilber = 72.49 pCt. Jod.

II. 0.3126 g Substanz lieferten 0.4202 g Jodsilber = 72.48 pCt. Jod.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung:



Säuert man die Lösung, aus welcher sich dieser Körper abgeschieden hat, an oder digerirt man letzteren mit einer verdünnten Säure, so erhält man einen etwas heller roth gefärbten Niederschlag, welcher das freie Dijodresorcinjod ist. Dieses löst sich in den wässrigen Lösungen der Alkalien, auch in Alkohol und Aether leicht auf und zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die übrigen Verbindungen dieser Körperklasse.

#### 5. Einwirkung von Jod und Alkali auf Guajacol.

Guajacol giebt einen kaffeebraunen Niederschlag, der, im trockenen Zustande erhitzt, bei 100° zusammensintert und bei 125—130° zu einer braunrothen Masse schmilzt. Beim Kochen mit Wasser giebt das Jodguajacolderivat etwas Jod ab; es löst sich beim Kochen mit Kali-

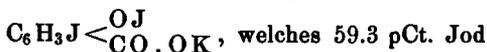
lange auf und diese Lösung giebt auf Säurezusatz einen in Form rothbrauner Flocken ausfallenden Niederschlag. Die Analyse des Jod-gujacolderivates ergab folgende Zahlen:

0.4496 g Substanz, mit Kalk geglüht, brauchten bei der Titration 20.9 ccm Silberlösung = 59.5 pCt. Jod.

Eine Monojodverbindung würde 50.8 pCt., eine Dijodverbindung 67.5 pCt. Jod verlangen.

## 6. Einwirkung von Jod und Alkali auf Oxybenzoëssäuren.

Alle drei Oxybenzoëssäuren geben auf Zusatz von Jod zu deren alkalischen Lösungen gefärbte Jodverbindungen, von welchen jedoch vorläufig nur jene der *o*- und *m*-Oxybenzoëssäure untersucht wurden; erstere bildet einen schon aus alkalischer Lösung ausfallenden, dunkelrothen, pulverigen Niederschlag, welcher das Alkalisalz einer Dijodsalicylsäure folgender Zusammensetzung ist:



enthalten soll.

I. 0.3318 g Substanz, mit Kalk geglüht, brauchten bei der Titration 15.8 ccm Silberlösung = 61.01 pCt. Jod.

II. 0.3207 g Substanz, auf gleiche Weise behandelt, brauchten 14.95 ccm Silberlösung = 59.73 pCt. Jod.

III. 0.2599 g Substanz gaben nach Carius 0.3425 g Jodsilber = 60.56 pCt. Jod.

Das Jodderivat der Salicylsäure lässt sich aus dem Kaliumsalz durch Digeriren mit Säuren als lebhaft rothes Pulver erhalten; beim Kochen mit Kalilauge verhält es sich ähnlich, wie das Dijodphenoljod: es geht zum grössten Theil in Lösung. Säuert man letztere an, so fällt eine weisse krystallinische Verbindung nieder, welche Jod enthält und gegen 165° schmilzt, daher sehr wahrscheinlich die bereits bekannte Dijodsalicylsäure ist.

Meta-Oxybenzoëssäure giebt erst beim Ansäuern der alkalischen, mit Jod versetzten Lösung einen Niederschlag; derselbe besitzt eine kaffeebraune Farbe.

0.6883 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk etc. 1.0127 g Jodsilber = 79.5 pCt. Jod. Ein Trijod-*m*-oxybenzoëssäurejod von der Formel



Para-Oxybenzoëssäure giebt schon in alkalischer Lösung einen blassrothen Niederschlag; beim Ansäuern fällt eine blassgelb gefärbte Jodverbindung aus.

## 7. Einwirkung von Jod und Alkali auf Naphtole.

Sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Naphtol geben nach unserer Jodirungsmethode gefärbte, amorphe Niederschläge; die Verbindung des  $\alpha$ -Naphtols ist dunkelviolett, jene des  $\beta$ -Naphtols gelblichgrün gefärbt; letztere sintert bei  $78^{\circ}$  zusammen und schmilzt bei  $100^{\circ}$ . Es ist nicht unwahrscheinlich, dass beide Jodproducte Derivate der entsprechenden Dinaphtole sind. Die Analysen ergaben keine guten Resultate, indem im  $\beta$ -Naphtolderivat nur 40.7 pCt. Jod gefunden wurden, während ein Naphtoljod 47.0 pCt. Jod verlangt. Aus den synthetischen Versuchen hingegen ergibt sich, dass stets mehr Jod verbraucht wird, als zur Bildung eines Monojodproducts nothwendig ist.

Die weitere Untersuchung dieser Jodverbindungen möchten wir uns gern vorbehalten.

Aachen, den 31. Juli 1889.

**430. Martin Freund und Siegbert Lachmann:  
Zur Kenntniss des Hydrastins (VI).**

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Juni von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hat der Eine von uns das Verhalten des Hydrastinins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung untersucht und dabei gefunden, dass das Hydrastinin



unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das Oxyhydrastinin



und sich dieses dann in eine einbasische Säure, die Hydrastininsäure verwandelt. Für letztere Verbindung war damals auf Grund einer Reihe von Elementaranalysen die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$  aufgestellt worden. Eigenthümlich war das Verhalten, welches die neue Säure beim Erhitzen mit starker Kalilauge zeigte; es trat dabei zuerst vollständige Lösung ein, bald aber schied sich eine kleine Menge eines Oeles ab, welches, in der Flüssigkeit suspendirt, dieselbe trübte und beim Abkühlen erstarrte. Die feste Masse wurde mechanisch aus der Flüssigkeit entfernt und erwies sich nach der Reinigung als Oxy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1158.