

88. Henry A. Torrey und W. H. Hunter: Ueber die Einwirkung von Jodkalium auf Bromanil und Chloranil.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. Januar 1905.)

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass Chloratome in zahlreichen aliphatischen Verbindungen mit Hilfe gewisser anorganischer Bromide und Jodide gegen Brom und Jod ausgetauscht werden können. Auf gleichem Wege können auch Bromatome durch Jod ersetzt werden. Umgekehrte Reactionen ähnlicher Art lassen sich ferner unter Anwendung geeigneter Halogensalze durchführen¹⁾. Wir haben nun gefunden, dass eine analoge Reaction eintritt, wenn Bromanil in Aceton mit Jodkalium erhitzt wird. Nach dem Zusatz des Alkalisalzes nimmt die Lösung zunächst eine grüne Färbung an, die aber beim Erhitzen alsbald in eine rothe übergeht. Zur Vollendung der Umsetzung ist es nicht erforderlich, dass Bromanil und Jodkalium im Aceton völlig gelöst sind. Im Verlaufe der Reaction tritt etwas freies Jod auf. Nachdem man das Gemisch einige Zeit erhitzt hat, entfernt man noch ungelöstes Bromanil und Jodkalium durch Filtriren; beim Abkühlen scheidet das Filtrat dann ein krystallinisches Product ab, das man durch Umlösen aus Essigester rein erhalten kann, und zwar entweder in Gestalt röthlich-brauner Prismen oder goldbrauner Platten, die bei ungefähr 240° zu sublimiren beginnen und schliesslich bei etwa 255° schmelzen.

Die bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen, welche beweisen, dass ein Dibrom-dijod-benzochinon vorliegt.

0.2169 g Sbst.: 0.3537 g Halogensilber. — 0.2163 g Sbst.: 0.3526 g Halogensilber. — Unter der Annahme, dass Brom und Jod im Halogensilber in einer gleichen Anzahl von Molekülen AgBr und AgJ vorhanden sind, lassen sich die folgenden Werthe berechnen:

$C_6O_2Br_2J_2$. Ber. Br 30.90, J 49.02.
Gef. » 30.85, 30.84, » 48.94, 48.92.

Die Halogensilber-Niederschläge wurden dann weiter analysirt durch Lösen in Natriumthiosulfat und Fällen des Silbers als Sulfid mit Hilfe von Schwefelammonium:

0.3537 g Halogensilber: 0.2078 g $Ag_2S = 0.1809$ g Ag. — 0.3526 g Halogensilber: 0.2069 g $Ag_2S = 0.1801$ g Ag.

Ber. Ag 51.07. Gef. Ag 51.15, 51.09

Bei der Verbrennung lieferten: 0.2768 g Sbst.: 0.1446 g CO_2 , 0.0072 g H_2O . — 0.2338 g Sbst.: 0.1196 g CO_2 , 0.0032 g H_2O .

¹⁾ Brix, Ann. d. Chem. 225, 146; Köhnstein, Ann. d. Chem. 225, 171.

$C_6O_2Br_2J_2$. Ber. C 13.91, H 0.00.
Gef. » 14.25, 13.95, » 0.29, 0.15.

Das Dibrom-dijod-benzochinon ist löslich in Benzol, leichter in Toluol, aber sehr viel schwerer in Alkohol, Aether und Ligroin. Bestes Krystallisations- und Reinigungs-Mittel für die in Rede stehende Verbindung ist der Essigester, in welchem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich, in der Kälte dagegen sehr viel schwerer löslich ist. Auch heisses Aceton löst das Dibrom-dijod-benzochinon leicht. Mit heissem Aetznatron entsteht eine purpurfarbene Lösung.

Aehnlich wie andere Chinone¹⁾ bildet auch das Dibrom-dijod-benzochinon Additionsproducte mit Aminen. Wird ein grosser Ueberschuss von Diphenylamin zu einer Ligroin-Lösung des Chinons hinzugefügt, so scheiden sich schöne, schwarz-rothe Krystalle aus, die, getrocknet und zerrieben, ein grünes Pulver bilden.

Die Halogenbestimmung nach Carius zeigt, dass der Körper zweifellos durch Vereinigung molekularer Mengen der Componenten entstanden ist.

$C_6O_2Br_2J_2.(C_6H_5)_2NH$. Ber. Br 23.29, J 36.94.
Gef. » 23.32, » 36.99.

o-Toluidin ergab ein Product von ähnlichen Eigenschaften.

Das Dibrom-dijod-benzochinon lässt sich leicht zu einem farblosen Körper reduciren, der wahrscheinlich das entsprechende Hydrochinon ist. Mit wässriger Natriumphenolat-Lösung erhält man ein Phenoxyderivat. Anilin wirkt in ähnlichem Sinne ein. Alle diese Verbindungen werden zur Zeit eingehender untersucht.

In Aceton theilweise gelöstes Chloranil wird bereits in der Kälte von feingepulvertem Jodkalium leicht angegriffen; es entsteht eine grüne Substanz, welche Kalium enthält und beim Behandeln mit Wasser sofort zersetzt wird, und zwar unter Abscheidung einer hellgelben, unlöslichen Verbindung und Bildung einer purpurfarbenen Lösung. Bromanil liefert unter denselben Bedingungen ein ähnliches Derivat. Auch mit der näheren Untersuchung dieser Producte sind wir noch beschäftigt.

Harvard-University, 23. December 1904.

¹⁾ Jackson und Clarke, diese Berichte 37, 179 [1904].