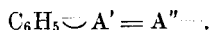


**688. Hugo Kauffmann und Immanuel Fritz:
Chromophore ohne Doppelbindung.**

(Eingegangen am 26. November 1908.)

1. Die Chromophore, an welchen bis jetzt die Anschauungen der Auxochromtheorie abgeleitet worden sind, kennzeichnen sich dadurch, daß sie eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. Zieht sich die Doppelbindung von einem Atom A' zu einem anderen A'' , so bietet im einfachsten Falle die Verkettung des Chromophors mit einem Benzolring folgendes Schema dar:



Üben A' und A'' ihre Maximalvalenz aus, so ist der Betrag an sog. freier Valenz bei A' abhängig von den Valenzmengen, welche zur Verknüpfung von A' mit dem Ringe verbraucht werden. Falls A' und A'' nicht Teile von Valenzen zu Nebenwirkungen abzugeben haben, muß auf Grund der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz die einfachste Beziehung herrschen: Der durch die punktierte Linie angedeutete Betrag an disponibler Valenz bei A'' ist gleich derjenigen Valenzmenge, welche bei A' durch den Bogen ausgedrückt wird. Der eine von uns hat die Brauchbarkeit dieses Gedankengangs für mehrere Chromophore, bei welchen A' und A'' Kohlenstoffatome bedeuten, erweisen können¹⁾.

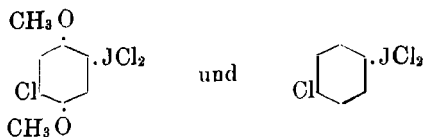
Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zu prüfen, ob sich die Anschauungen der Auxochromtheorie auch auf Chromophore ohne Doppelbindungen ausdehnen lassen. Zurzeit sind noch sehr wenige derartige Chromophore bekannt, so daß man nicht viel Auswahl hat. Es war uns nicht unwahrscheinlich, daß die einwertige Gruppe JCl_2 , welche in aromatischen Jodidchloriden zugegen ist, genügend chromophore Wirksamkeit entfalten könne. In der Tat haben sich unsere Vermutungen bestätigt.

2. Wir haben Jodidchloride hergestellt, die sich vom Hydrochinon-dimethyläther ableiten und gewannen auf diesem Wege stark farbige

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2341 [1907]. — Ist der Stickstoff Glied der chromophoren Kette, so ist auf Grund dieser Überlegungen schon zum voraus einzusehen, daß er, je nachdem er drei- oder fünfwertig funktioniert, die Verteilung der Valenzen ganz verschiedenartig beeinflusst. Bei maximaler Valenzbetätigung, d. h. wenn er fünfwertig ist, muß die Valenzverteilung analogen Gesichtspunkten gehorchen wie bei Kohlenstoff-Chromophoren. Im anderen Falle, d. h. wenn er dreiwertig ist, sind Komplikationen zu erwarten, die man vorerst nicht übersehen kann. Daß diese Überlegungen in den Tatsachen ihre Bestätigung finden, wird Kauffmann in einer anderen Arbeit nachzuweisen suchen.

Stoffe. Die Einwirkung von Chlor auf Jodhydrochinondimethyläther führte, selbst bei sehr kräftiger Abkühlung, sofort zu einem noch im Kern gechlorten Jodidchlorid; da indessen diese Verbindung von intensiver, etwa ziegelroter Farbe ist, so stört die Gegenwart des kernständigen Chlors die Beantwortung der gestellten Frage nur wenig.

Wir haben folgende Stoffe zu vergleichen:



Davon ist die methoxylhaltige Verbindung intensiv rot, die andere nur hellgelb. Das Methoxyl entfaltet also hier ebenso wie bei Chromophoren mit Doppelbindungen seine normale auxochrome Tätigkeit. Den Ort, welchen das Chlor im Kern einnimmt, haben wir noch nicht festgestellt und nur aus Analogiegründen vorläufig die Parastellung zum Jod angenommen. Dadurch wird aber die gefundene Antwort nicht weniger zuverlässig, denn die Chloride sämtlicher isomerer Chlorjodbenzole sind nur hellgelb¹⁾.

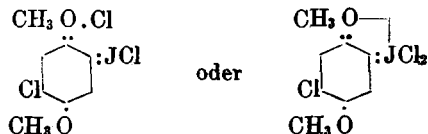
Es ist wahrscheinlich, daß ohne kernständiges Chloratom die Farbe der Jodidchloride des Hydrochinondimethyläthers am vertieftesten ist. Man kann leicht weitere Chloratome in den Kern einführen, und wenn das geschieht, wird mit jedem Chloratom die Farbe heller. Das Chlorid aus Dichlorjodhydrochinondimethyläther ist citronengelb und das aus dem Trichlorjodäther ist nur noch blaßgelb. Wir haben versucht, die Farbaufhellung colorimetrisch festzulegen, und zu diesem Zwecke Benzollösungen, die 0.05 g frisch hergestellten Jodidchlorids in 100 cem Flüssigkeit enthielten, mit einander verglichen. Die Lösung der Trichlorverbindung erwies sich als so wenig gefärbt, daß sie neben den anderen so gut wie farblos erschien und sich daher mit ihnen im Colorimeter nicht vergleichen ließ. Die Lösung der Dichlorverbindung²⁾ verlangte eine ungefähr 12-mal längere Schicht als die Lösung des Monochlorderivates. Es tritt somit sowohl an den festen Substanzen wie auch an ihren Benzollösungen, die farbaufhellende Wirkung der Chlorsubstitution scharf hervor.

3. Die Gegner der Auxochromtheorie werden versuchen, die intensive Farbe auf eine Umlagerung in ein Chinoid zurückzuführen.

¹⁾ C. Willgerodt, diese Berichte 26, 1532 und 1947 [1893].

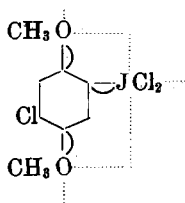
²⁾ Die Schichthöhe der Dichlorverbindung wurde konstant gehalten und zwar gleich 14 cm.

Nur bei Annahme vierwertigen Sauerstoffs, eventuell unter Zuhilfenahme fünfwertigen Jods gelingt eine Formulierung ihrer Auffassung:



Diese Formeln sehen aber nicht gerade wahrscheinlich aus, um so weniger, als die Substanzen die bekannten typischen Eigenschaften der Jodidchloride zeigen und nichts Auffälliges darbieten. Bei der Umsetzung mit Alkali erhält man leicht Jodosverbindungen.

Nach der Auxochromtheorie hat man die Zustände der Moleküle zu formulieren nach dem Schema:



wobei vorerst noch offenbleibt, ob die punktierten Linien, die vom Symbol JCl_2 auslaufen, vom Jod oder vom Chlor oder von beiden aus zu ziehen sind. Die untersuchten Jodidchloride fluorescieren nicht, und so sind vorläufig noch keine weiteren Anhaltspunkte vorhanden.

Im Laufe unserer Untersuchungen gewannen wir auch ein Chlorid des Dijodhydrochinondimethyläthers. Die Verbindung, welche die Zusammensetzung $(\text{CH}_3 \text{ O})_2 \text{C}_6\text{H}_2 (\text{JCl}_2)_2$ besitzt, ist orangefarben. Da das aus *p*-Dijodbenzol entstehende Chlorid, welchem es vermutlich entspricht, nur hellgelb ist¹⁾, so fände sich auch hier wieder die auxochrome Wirkung der beiden Methoxyyle.

Experimenteller Teil.

4. Der Jod-hydrochinon-dimethyläther wurde schon von Ullmann und Loewenthal²⁾ hergestellt und zwar aus dem Aminohydrochinondimethyläther durch Diazotieren und nachheriges Behandeln mit Jodkalium. Anfänglich schlugen wir denselben Weg ein, gaben ihn aber bald wieder auf, da er ziemlich mühsam und die Ausbeute auf Hydrochinondimethyläther berechnet nur gering ist. Wir gingen dazu über, den Hydrochinondimethyläther direkt zu jodieren

¹⁾ C. Willgerodt, diese Berichte 27, 1793 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. 332, 69 [1904].

und arbeiteten schließlich folgendes Verfahren aus, das uns gute Resultate gab.

Man löst 50 g Hydrochinondimethyläther in 200 g Alkohol und gibt zu dieser Lösung abwechslungsweise in kleinen Mengen 100 g Jod und 75 g gesiebtes Quecksilberoxyd hinzu, und zwar so, daß mit einem neuen Zusatz von Jod so lange gewartet wird, bis die Mischung sich nahezu entfärbt hat. Das Gemisch wird in die Schüttelmaschine gebracht, jedoch von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt. Nach beendeter Reaktion saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach, verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die ätherische Lösung einigemal mit verdünnter Natronlauge und trocknet die Lösung mit calciniertem Glaubersalz. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bei der Vakuumdestillation ziemlich konstant bei 157° (10 mm) übergeht. Dieser Jodhydrochinonäther wird durch nochmalige Destillation weiter gereinigt und so als schwach gelbliches Öl gewonnen, das beim Abkühlen erstarrt und dann bei 23° schmilzt. Im Fraktioniergefäß bleibt eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Rückstandes, aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle der Dijodhydrochinondimethyläther erhalten werden kann.

Die Ausbeute an Monojodhydrochinondimethyläther beträgt durchschnittlich 86 g, d. h. rund 90% der Theorie. Zur Analyse wurde der Jodgehalt der Substanz ermittelt.

0.1673 g Sbst.: 0.1486 g AgJ.

$C_8H_9JO_2$. Ber. J 48.10. Gef. J 48.01.

Der Dijodhydrochinon-dimethyläther bildet, aus Alkohol krystallisiert, in welchem er in der Kälte sehr schwer löslich ist, Krystalle, die bei 171° schmelzen. In Benzol und Chloroform ist er leicht löslich, dagegen schwer in Ligroin und Äther.

0.1726 g Sbst.: 0.2076 g AgJ.

$C_8H_9J_2O_2$. Ber. J 65.13. Gef. J 65.03.

5. Versuche zwecks Herstellung des Chlorids des Monojodhydrochinon-dimethyläthers. In eine gut mit Schnee gekühlte Lösung von 5 g Jodkörper in 20 g Chloroform leitete man trocknes Chlor in langsamem Strome ein. Die durch Spuren von freiem Jod gefärbte Lösung verblaßte zuerst, färbte sich dann von neuem hellbraun und lieferte nach einiger Zeit einen roten Niederschlag, der sich bei weiterem Einleiten von Chlor rasch vermehrte. Zugleich machte sich eine nicht unbedeutende Salzsäure-Entwicklung bemerkbar. Der abgesaugte Niederschlag wurde zwischen Filtrierpapier abgepreßt, kurze Zeit liegen gelassen und dann sofort analysiert. Das Produkt erhielt 27.3% Chlor, während der Chlorgehalt der ge-

suchten Substanz nur 21.26% beträgt. Es war offenbar eine Kernchlorierung eingetreten, denn das gechlorte Jodidchlorid verlangt 28.7%.

Ein Versuch, der bei -15° durchgeführt wurde und bei dem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel diente, ergab das gleiche Produkt. Der Chlorgehalt war 26.73%. Wird weniger stark gekühlt, so geht der Chlorgehalt etwas in die Höhe; wir bekamen so Präparate mit 27.9% Chlor. Bei ungenügender Kühlung, wenn die Temperatur etwa auf $20-30^{\circ}$ anstieg, entstand überhaupt kein Jodidchlorid; die ganze Lösung erstarrte dann plötzlich, und nach dem Absaugen und Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Körpers erhielt man lange, bei 135° schmelzende Nadeln, die aus dem Trichlorjodhydrochinondimethyläther bestehen. Nach einer Reihe derartiger Versuche verzichteten wir auf die Gewinnung des im Kerne nicht chlorierten Jodidchlorids und gingen dazu über, das gechlorte Jodidchlorid möglichst rein herzustellen. Dazu mußte zuerst der Monochlorjodhydrochinondimethyläther bereitet werden. Diesen erhielten wir aus seinem Chlorid durch Reduktion.

6. Monochlor-jod-hydrochinon-dimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{ClJ}$. Jodhydrochinondimethyläther wird in Chloroform gelöst und mit Chlor unter Kühlung in das rote Jodidchlorid verwandelt. Man verreibt das Produkt sofort mit Natronlauge (etwa 10-prozentig) und läßt das Gemisch unter öfterem Umrühren ungefähr 12 Stunden stehen. Hiernach wird die jetzt völlig entfärbte Masse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der entstandene Jodoskörper mit angesäuerter Jodkaliumlösung reduziert. Die neue Substanz wird abfiltriert und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der so gewonnene Monochlorjodhydrochinondimethyläther bildet rein weiße Nadeln, die bei 115° schmelzen und leicht löslich sind in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin.

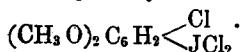
Man erhält die Substanz, doch in schlechterer Ausbeute, auch durch Auskochen des Jodoskörpers mit Wasser, bis der zurückbleibende ungelöste Teil nicht mehr mit angesäuerter Jodkaliumlösung reagiert. Sie kann ferner durch Kochen des Jodidchlorids mit Alkohol dargestellt werden.

0.1483 g Sbst.: 0.1880 g AgJ + AgCl, 0.1425 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{ClJO}_2$. Ber. J 42.54, Cl 11.89.

Gef. » 42.58, » 11.87.

Chlorid des Monochlor-jod-hydrochinon-dimethyläthers,



2 g Chlorjodhydrochinondimethyläther wurden in 10 g Chloroform gelöst, und in die mit Schnee gekühlte Lösung ein Chlorstrom

eingeleitet. Nach einiger Zeit schied sich das Jodidchlorid aus; es wurde abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt.

Das so entstandene krystallinisch glänzende, ziegelrote Pulver behält seine Farbe ziemlich lange bei, wenn es in sehr dünner Schicht zwischen Filtrierpapier aufbewahrt wird. Beim Aufbewahren in einem geschlossenen Gefäß dagegen zersetzt sich der Körper in wenigen Stunden, indem er allmählich fast weiß wird. Mit Hilfe eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabs lassen sich in dem Gefäße Salzsäuredämpfe nachweisen. Es scheint, daß die Salzsäure, die im geschlossenen Raume nicht entweichen kann, die Zersetzung befördert.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt das Jodidchlorid unter Aufschäumen zu einer Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten wieder fest wird. Es schmilzt ungenau bei 45—50° unter gleichzeitiger Zersetzung zu einer braunroten Flüssigkeit.

Schon bei ganz kurzem Liegenlassen scheint der Körper dem Analysenresultat zufolge etwas Chlor zu verlieren.

0.1513 g Sbst.: 0.2690 g AgJ + AgCl, 0.2316 g AgCl.

$C_8H_2Cl_3JO_3$. Ber. J 34.27, Cl 28.70

Gef. » 34.24, » 28.30.

Die Substanz löst sich in kaltem Alkohol mit gelber Farbe; in der Hitze tritt Entfärbung ein, und beim Abkühlen krystallisiert zurückgebildeter, weißer Monochlorjodhydrochinondimethyläther aus. Die meisten Medien lösen die Substanz mit gelber Farbe. Auffallend leicht ist sie in Pyridin löslich und zwar mit tiefgelber Farbe.

Chlor-jodoso-hydrochinon-dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6H_2Cl$. JO. 3 g des eben beschriebenen Jodidchlorids werden mit wenig Natronlauge (10-prozentig) zu einem Brei verrieben und nach und nach, wenn die Masse nahezu fest geworden ist, mit weiterer Lauge, im ganzen mit 30 g, versetzt. Nach etwa 12 Stunden ist die Farbe verschwunden. Man verdünnt mit Wasser, filtriert ab, wäscht das Alkali gut aus und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure.

Der Jodoskörper stellt ein weißes, anscheinend amorphes Pulver dar, das bei 106° ungenau unter Zersetzung schmilzt. Durch Jodwasserstoffsäure wird er zum Chlorjodhydrochinondimethyläther reduziert.

0.1540 g Sbst.: 0.1889 AgJ + AgCl; 0.1429 g AgCl.

$C_8H_6ClJO_3$. Ber. J 41.32, Cl 11.29.

Gef. » 41.45, » 11.37.

7. Dichlor-jod-hydrochinon-dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6HCl_2J$. Wird das rote Jodidchlorid des Monochlorjodhydrochinondimethyläthers einige Tage in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt und das

nahezu weiß gewordene Produkt etwa 5-mal aus Alkohol krystallisiert, so erhält man rein weiße, wollige Krystalle, die bei 81° schmelzen und sich als Dichlorjodhydrochinondimethyläther entpuppen. Der Körper ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Weingeist, Äther und Ligroin schwer löslich.

0.1439 g Sbst.: 0.2265 g AgJ + AgCl, 0.1869 g AgCl.

$C_8H_7Cl_2JO_2$. Ber. J 38.14, Cl 21.30.

Gef. > 38.19 > 21.44.

Chlorid des Dichlor-jod-hydrochinon-dimethyläthers,
 $(CH_3O)_2C_6HCl_2.JCl_2$.

2 g des sorgfältig vom Monochlorkörper befreiten Dichlorjodhydrochinondimethyläthers wurden in 10 g Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit Chlor behandelt. Es schied sich eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt wurde.

Das so erhaltene Jodidchlorid stellt ein citronengelbes, krystallinisches Pulver dar, das bei etwa 130° zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmilzt. An der Luft ist es ziemlich beständig und läßt sich auch im verschlossenen Gefäß ohne merkliche Änderung seiner Farbe längere Zeit aufbewahren. Es löst sich in Chloroform, Benzol und Pyridin und zwar mit gelber Farbe. Die gelbe Lösung in Alkohol entfärbt sich beim Kochen, und der Geruch nach Chlor und nach Aldehyd tritt auf. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verliert die Substanz bald die gelbe Farbe und geht in Trichlorjodhydrochinondimethyläther über.

0.1367 g Sbst.: 0.2619 g AgJ + AgCl, 0.2272 g AgCl.

$C_8H_7Cl_4JO_2$. Ber. J 31.43, Cl 35.23.

Gef. > 31.27, > 35.19.

Dichlor-jodoso-hydrochinon-dimethyläther,
 $(CH_3O)_2C_6HCl_2.JO$.

0.5 g des Dichlorhydrochinondimethylätherjodidchlorids wurden mit ganz wenig Natronlauge gründlich verrieben und unter häufigem Umrühren im Laufe von 2 Tagen mit im ganzen 5 g 10-prozentiger Natronlauge behandelt. Da der Körper sich nur sehr schwer umsetzt, wurde die Mischung 5 Tage lang stehen gelassen; dann wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Substanz bildet ein weißes, amorph aussehendes Pulver, das bei ungefähr 70° unter Zersetzung schmilzt.

0.1335 g Sbst.: 0.2015 g AgJ + AgCl, 0.1667 g AgCl.

$C_8H_7Cl_3JO_3$. Ber. J 36.39, Cl 20.34.

Gef. » 36.17, » 20.78.

8. Trichlor-jod-hydrochinon-dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6Cl_3J$.

In eine Lösung von 5 g Jodhydrochinondimethyläther in 25 g Chloroform leitet man Chlor ein und kühlt dabei nur ganz wenig, so daß die Temperatur auf etwa 30° ansteigt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse, die abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen wird. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem der Körper in der Kälte nur wenig löslich ist, erhält man rein weiße, verfilzende Nadelchen, die bei 135° schmelzen.

0.1484 g Sbst.: 0.2670 g AgJ + AgCl, 0.2302 g AgCl.

$C_8H_6Cl_3JO_2$. Ber. J 34.46, Cl 28.90.

Gef. » 34.42, » 28.74.

Trichlor-hydrochinon-dimethyläther-jodidchlorid, $(CH_3O)_2C_6Cl_3JCl_2$. Eine Lösung von 4 g Trichlorjodhydrochinondimethyläther in 20 g Chloroform wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit Chlor behandelt. Der entstehende gelbliche Niederschlag stellte nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Chloroform ein blaßgelbes, krystallinisches Pulver dar. Dieses Jodidchlorid schmilzt unter Zersetzung bei 125—130° zu einer gelben Flüssigkeit. Es ist sehr wenig löslich in Ligroin, etwas mehr in Äther, reichlicher in Benzol und Chloroform, leicht in Pyridin. Die erwärmten Lösungen scheiden beim Erkalten die Substanz wieder in unverändertem Zustande aus, ein Beweis seiner großen Beständigkeit. Die alkoholische Lösung entfärbt sich beim Kochen und setzt dann beim Abkühlen Trichlorjodhydrochinondimethyläther ab. Beim Aufbewahren der Substanz im verschlossenen Gefäß zeigte sich keine Änderung der Farbe, ein Umstand, der wiederum für die größere Beständigkeit spricht.

0.1422 g Sbst.: 0.3083 g AgJ + AgCl, 0.2787 g AgCl.

$C_8H_6Cl_3JO_2$. Ber. J 28.97, Cl 40.45.

Gef. » 28.88, » 40.39.

Jodoso-trichlor-hydrochinon-dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6Cl_3JO$. 1 g des eben besprochenen Jodidchlorids wurde mit 10 g Natronlauge verrieben, die Mischung im Dunkeln unter zeitweiligem Umrühren mehrere Tage stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, das Produkt abfiltriert, gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Das Präparat färbte sich nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator gelblich. Im frischen Zustande stellte es ein weißes amorphes Pulver dar, das bei 120—125° schmilzt.

0.1746 g Subst.: 0.3014 g AgJ + AgCl, 0.2599 g AgCl.

$C_8H_6Cl_2JO_2$. Ber. J 33.12, Cl 27.74.

Gef. » 32.96, » 27.59.

9. Di-jodidchlorid-hydrochinon-dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6H_2(JCl_2)_2$. 1 g Dijodhydrochinondimethyläther wurde in 15 g Chloroform aufgelöst und unter Eiskühlung mit Chlor behandelt. Es schied sich bald ein orange gefärbter Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Chloroform nachgewaschen wurde. Zwischen Filtrierpapier abgepreßt, stellt der Körper ein feurig orange gefärbtes, kristallinisches Pulver dar, das ungenau bei 50—60° unter Zersetzung schmilzt. In Chloroform ist es auch in der Hitze kaum löslich. Beim längeren Aufbewahren zwischen Filtrierpapier geht die Farbe in gelbbraun über.

Mit der Quecksilberlampe beleuchtet, zeigt auch dieser leuchtend orange gefärbte Körper, wie die anderen Jodidchloride, keinerlei Fluoreszenz. Im verschlossenen Glas zersetzt er sich unter Salzsäure-Entwicklung ziemlich rasch. Krystallisiert man das Zersetzungsprodukt aus Weingeist um, so erhält man schön ausgebildete, weiße Nadeln, die aus dem Dichlordijodhydrochinondimethyläther bestehen.

Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Dijodhydrochinondimethyläthers scheidet sich zuerst ein rötlich gefärbter Körper aus; durch weiteres Einleiten von Chlor hellt sich die Farbe wieder auf. Es scheint demnach, daß das Chlor anfänglich nur an ein einziges Jodatome tritt, also zuerst ein Jod-jodidchlorid sich bildet, das tiefer gefärbt ist. Aus Mangel an Material war es nicht möglich, die Reaktion weiter zu verfolgen.

Das Analysenergebnis zeigt, daß bei der Herstellung des Jodidchlorids des Dijodkörpers unter genügender Kühlung kein Chlor in den Kern geht.

0.1257 g Subst.: 0.2465 g AgJ + AgCl, 0.2030 g AgCl.

$C_8H_6Cl_4J_2O_2$. Ber. J 47.85, Cl 26.69.

Gef. » 47.91, » 26.57.

Dijodoso-hydrochinon-dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6H_2(JO)_2$. 0.6 g des nach der eben erwähnten Methode gewonnenen Dijodidchlorids wurden erst mit wenig und schließlich im ganzen mit 6 g Natronlauge (10-prozentig) verrieben. Nach 12-stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und nach sorgfältigem Auswaschen des Alkalis das Produkt über Schwefelsäure getrocknet. Der so erhaltene Jodosokörper stellt ein gelbliches Pulver dar, das in Alkohol erst beim Kochen und unter Zersetzung sich löst.

0.1414 g Subst.: 0.1574 g AgJ + AgCl, 0.0613 g AgCl.

$C_8H_6J_2O_4$. Ber. J 60.19. Gef. J 60.18.

Aus der Analyse geht hervor, daß der Körper chlorfrei ist.

10. Dichlor-dijod-hydrochinon-dimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{J}_2$. Das orangefarbene Dijodidchlorid wandelt sich im Laufe eines Tages beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäß in eine heller farbige Substanz um. Dieses Zersetzungsprodukt liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiße Nadeln, die bei 131° schmelzen und als Dichlordijodhydrochinondimethyläther aufzufassen sind. In Chloroform, Benzol und heißem Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

0.1402 g Sbst.: 0.2304 g AgJ + AgCl, 0.1746 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{J}_2\text{O}_2$. Ber. J 55.33, Cl 15.46.

Gef. » 55.24, » 15.38.

Die Verbindung geht bei der Behandlung mit Chlor in ein neues Jodidchlorid über, das hellerfarbig zu sein scheint als das entsprechende, im Kern nicht chlorierte Jodidchlorid. Leider verhinderte Mangel an Material bis jetzt die nähere Untersuchung.

689. Hugo Kauffmann: Fluorescenz des hydrochinon-disulfosauren Kaliums.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Wenn ich nochmals wegen der Fluorescenz des hydrochinondisulfosauren Kaliums das Wort ergreife¹⁾, so geschieht das nur deswegen, um auf die Hauptsache bei dieser Erscheinung aufmerksam zu machen. Von Anfang an schob ich die äußerst intensive prächtige Fluorescenz der alkalischen Lösung in den Vordergrund. Diese Fluorescenz wurde von Hrn. Prof. Hantzsch zuerst als von Verunreinigungen herrührend erklärt und nachher, als ich das Unzutreffende dieser Ansicht nachwies, überhaupt nicht mehr erwähnt. Infolgedessen könnte sich die Meinung entwickeln, als ob diese Fluorescenz gar nicht bestände. Ich bitte die verehrlichen Fachgenossen, sich selbst von dieser sehr schönen Erscheinung zu überzeugen, und glaube, sie aufs neue zu Vorlesungszwecken empfehlen zu dürfen.

Was die Fluorescenz der mit etwas Essigsäure versetzten Lösung betrifft, so muß ich auch hier meine sämtlichen Angaben aufrecht erhalten. Die Fluorescenz steht keineswegs an der Grenze der Wahrnehmbarkeit, sie ist in einem ganz gewöhnlichen Reagensrohr ohne irgendwelche Vorrichtung sichtbar. Ich schreibe »gewöhnliches Reagensrohr«, und zwar deswegen, weil dieses aus sehr dünnem Glas

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 41, 1214 [1908].