

Von der Überlegung ausgehend, daß — gleichgültig, ob man nun die betreffende Rolle aus Silberblech herstellt oder eine entsprechende Spirale aus Silberdraht anwendet —, doch immer nur ein Teil der Oberfläche des Metalls zur Wirksamkeit gelangen kann, kam ich auf den Gedanken, für die Absorption des Halogens ein Silberdrahtnetz zu benutzen, bei welchem sich der erwähnte Übelstand nicht geltend machen kann.

Zweck der vorliegenden Notiz ist es, die Brauchbarkeit des neuen analytischen Hilfsmittels darzutun und zu zeigen, wie man sich ein für den in Rede stehenden Zweck vollkommen ausreichendes, nur versilbertes Metallgeflecht leicht und einfach selbst herstellen kann.

Man nimmt ein gewöhnliches Kupferdrahtnetz, das man sorgfältig reinigt und dann in eine Silbernitrat-Lösung hineinstellt, bis es sich gleichmäßig mit metallischem Silber überzogen hat. Hiernach wird die Spirale so lange in der Gebläseflamme erhitzt, bis der Überzug gerade zu schmelzen anfängt. Läßt man die Kupferspirale nur zur Hälfte in die Silberlösung eintauchen und behandelt sie dann vor dem Reduzieren in derselben Weise, wie oben beschrieben, weiter, so gewinnt man eine metallische Vorlage, die gleichzeitig als Silber- und als Kupferspirale wirkt³⁾.

Für das befriedigende Funktionieren der nach meinem Verfahren hergestellten Spiralen mögen die nachstehenden Analysenzahlen als Beleg dienen, die bei der Verbrennung zweier Substanzen mit 80.11 bzw. 85.90 % Brom erhalten wurden.

0.3053 g Subst.: 0.1178 g CO₂, 0.0265 g H₂O.
 C₆H₅O₃Br₇. Ber. C 10.51, H 0.73.
 Gef. » 10.52, » 0.97.

0.3359 g Subst.: 0.1166 g CO₂, 0.0150 g H₂O.
 C₅HO₂Br₇. Ber. C 9.20, H 0.15.
 Gef. » 9.47, » 0.50.

118. C. Loring Jackson und E. K. Bolton: Über Octojodchinhydron.

(Eingegangen am 16. Februar 1912.)

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von H. A. Torrey und W. H. Hunter über Jod-anil haben wir das Octojodchinhydron dargestellt.

Das erforderliche Jod-anil bereiteten wir uns nach der von den genannten Verfassern angegebenen Methode; obgleich unser Präparat schon bei 265° (unter Zersetzung) schmolz, war es, wie die folgende Analyse zeigt:

³⁾ Über Fälle, in welchen eine derartige Kombination zweckmäßig sein kann, vergl. z. B. Zincke und Kegel, B. 23, 246 [1890].

0.1927 g Sbst.: 0.2965 g AgJ.

$C_6O_2J_4$. Ber. J 83.01. Gef. J 83.16,

für unsere Zwecke doch genügend rein. Eine Lösung von 2 g dieser Substanz in 125 ccm Benzol, die mit 3 Tropfen Wasser vermischt war, sättigten wir mit Schwefeldioxyd und ließen sie dann in einer verkorkten Flasche stehen. Nach Verlauf von 3 Wochen war noch keine Veränderung wahrzunehmen, am Ende der vierten Woche hatten sich aber in erheblicher Menge große, glänzende, schwarze Krystalle ausgeschieden, in denen nach dem Ergebnis der Jod-Bestimmung:

0.2864 g Sbst.: 0.4370 g AgJ.

$C_{12}H_2O_4J_8$. Ber. J 82.86. Gef. J 82.48,

Octojod-chinhydron, vielleicht aber auch Jod-anil oder Tetrajod-hydrochinon, vorliegen konnte. Der Umstand, daß sich die Krystalle aus einer in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrten Lösung von Jod-anil ausgeschieden hatten, deutete schon darauf hin, daß es sich um eine in kaltem Benzol viel weniger lösliche Verbindung als das Jod-anil selbst handelte, und ein direkter Vergleich des Verhaltens der drei in Betracht kommenden Stoffe gegenüber kaltem Benzol belehrte uns dann auch alsbald, daß von diesen drei Verbindungen das Jod-anil in kaltem Benzol am leichtesten löslich ist; das Tetrajod-hydrochinon wird von diesem Solvens zwar weniger leicht als Jod-anil, immerhin aber doch um sehr vieles leichter als die schwarzen Krystalle aufgenommen. Aus diesen Versuchen ergab sich bereits ein Hinweis darauf, daß die schwer löslichen Krystalle aus Octojod-chinhydron bestehen konnten, zumal auch die tiefe Färbung auf ein derartiges Vereinigungsprodukt der beiden anderen Verbindungen hindeutete. Die schwarzen Krystalle schmolzen (oder richtiger zersetzten sich) bei 190° , während das Jod-anil gelblich-braun erscheint und in der uns vorliegenden Probe bei 265° unter Zersetzung schmolz, und das Tetrajod-hydrochinon weiß ist und unter Zersetzung bei 258° schmilzt. Andererseits zeigte die Form oder genauer der Habitus der Krystalle aller drei Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit: Die schwarzen Krystalle bilden flache Prismen, an deren Enden man zwei sich unter sehr stumpfem Winkel schneidende Flächen bemerkt; das Jod-anil krystallisiert ebenfalls in flachen Prismen, die jedoch rechtwinklige Endflächen aufweisen, und das Tetrajod-hydrochinon scheidet sich in dünneren Prismen ab, die manchmal ebenfalls von zwei sich unter einem stumpfen Winkel treffenden Flächen begrenzt werden.

Ein Beweis dafür, daß in der schwarzen Substanz tatsächlich das vermutete Chinhydron vorlag, fand sich schließlich in der Beobachtung, daß wenn man diese Krystalle in einem heißen Gemisch von Benzol mit wenig Alkohol aufnimmt und die Lösung dann eindampft,

sich ein Gemenge von gelblich-braunem Jod-anil mit einer weißen Verbindung ergibt, die zweifellos Tetrajod-hydrochinon ist. Diese weiße Substanz konnte aus den schwarzen Krystallen auch dadurch gewonnen werden, daß man diese mit Natronlauge behandelte und die Lösung dann ansäuerte. Parallelversuche mit Jod-anil führten bei Anwendung von keinem der genannten Mittel zu dem weißen Produkt. Andererseits ist ein solcher Zerfall in Lösung von Torrey und Hardenberg¹⁾ als für Chinhydrone charakteristisch erkannt worden.

Wird eine Benzollösung von Tetrajod-hydrochinon mit einem Überschuß an Jod-anil (1 : 2 Moleküle) zusammengebracht, so erhält man beim Eindampfen wiederum — neben gelblich-braunem Jod-anil — die schwarzen Krystalle, ohne daß unverändertes Tetrajod-hydrochinon auch nur noch in Spuren nachweisbar wäre.

Aus allen diesen Beobachtungen glauben wir, mit voller Berechtigung den Schluß ziehen zu dürfen, daß die schwarze Verbindung das Octojod-chinhydrone, $C_6O_2J_4$, $C_6(OH)_2J_4$, darstellt. Ihre Entstehung ist auch deshalb von Interesse, weil bisher alle Versuche, die entsprechende Chlor- oder Bromverbindung zu gewinnen, fehlgeschlagen sind²⁾. Auch von uns selbst mit Chlor- und Brom-anil unter den Bedingungen, die uns das Octojod-chinhydrone geliefert hatten, ausgeführte Versuche ergaben lediglich Gemische der substituierten Chinone und Hydrochinone. M. M. Richter³⁾ erklärt diese Mißerfolge auf Grund seiner Oxonium-Theorie der Chinhydrone mit dem Hinweis darauf, daß der stark negative Charakter des Chlors und des Broms die Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen herabdrückt. Die Auffindung des Octojodderivats durch uns würde mit dieser Erklärung im Einklang stehen, da das Jod weniger stark negativ ist als die beiden anderen Halogene und dementsprechend auch die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Salzbildung nicht in gleich hohem Maße herabmindern sollte. Von diesem Gesichtspunkt aus stellt unsere Untersuchung mithin eine Bestätigung der Oxonium-Theorie der Chinhydrone dar.

Die Beschreibung einiger weiterer, von uns bereits hergestellter Derivate des Brom- und des Jod-anils soll erst dann veröffentlicht werden, wenn unsere Untersuchung zum Abschluß gelangt ist.

Harvard-Universität, 30. Januar 1912.

¹⁾ Am. 33, 167.

²⁾ Ling und Baker, Soc. 68, 1323; Meyer, B. 41, 2570 [1908]; Schlenk, A. 368, 287. — Das von Staedeler (A. 60, 329) beschriebene Produkt war zweifellos nichts anderes als Chlor-anil.

³⁾ B. 43, 3603 [1910].