

I. 180—215° (1 g); II. 215—225°; III. 225—230°
(II. und III. zusammen 3 g).

Bei einer nochmaligen Destillation der Fraktionen II und III ging die Hauptmenge des 2.2.4.5-Tetraäthyl-[tetrahydro-naphth- α,β -hydrindens] (VIII) bei 20 mm Druck von 220—222° über¹⁾.

0.1898 g Sbst.: 0.6143 g CO₂, 0.1997 g H₂O.
C₂₁H₃₂. Ber. C 88.66, H 11.34.
Gef. » 88.27, » 11.51.

Molekularrefraktion:

$$d_4^{27} = 0.9647, \quad n_D^{27} = 1.5365.$$

C₂₁H₃₂ 1/3. Ber. M 91.18. Gef. M 91.99 (Lorenz-Lorentz).

33. G. Vortmann: Ueber die Einwirkung von Jod auf alkalische Phenol-Lösung.

(Eingegangen am 16. November 1922.)

Vor mehr als 30 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit J. Messinger²⁾ einige Jodverbindungen von Phenolen beschrieben, welche durch Einwirkung von Jod auf alkalische Lösungen der letzteren entstanden waren. Durch verschiedene Umstände waren wir leider verhindert, die neue Reaktion zusammen weiter zu untersuchen, doch habe ich im Laufe der Jahre mit vielen durch meinen Beruf verursachten Unterbrechungen das Verhalten der Phenole und anderer Phenol-Hydroxyle enthaltender Verbindungen in alkalischer Lösung zu Jod weiter verfolgt. Von großer Wichtigkeit schien es mir jedoch zu sein, zunächst das Verhalten des eigentlichen Phenols gegen Jod eingehend zu untersuchen; ich gebe im Folgenden meine bisherigen Resultate bekannt, wobei ich mir vorbehalte, die entstandenen Körper noch weiter zu untersuchen und auch das Verhalten anderer Phenole und Phenol-Hydroxyle enthaltender Verbindungen in meine Untersuchungen einzubeziehen.

Das Verhalten der Phenole in alkalischer Lösung zu Jod wurde von Messinger und mir auch zur maÑanalytischen Bestimmung derselben benutzt³⁾.

¹⁾ Die Substanz, ein hellgelbes, klares, sehr viscoses Öl hatte die Tendenz, bei längerem Stehen in der Kälte zu einer weichen, wachsartigen Masse zu erstarren.

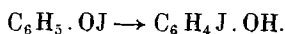
²⁾ B. 22, 2312 [1889].

³⁾ B. 23, 2753 [1890].

Inzwischen erschien eine Arbeit von J. Bougault¹⁾, welcher das bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Lösung von Salicylsäure in der Wärme erhaltene Jodprodukt, welches mit dem in gleicher Weise aus alkalischer Phenollösung erhaltenen Produkt identisch ist, zur gewichtsanalytischen Bestimmung verwendete. Bougault behauptete auch, daß der von Messinger und mir dargestellte, als »Dijod-phenol-jod« bezeichnete Körper gar nicht existiere und daher aus der Literatur zu streichen wäre; bei der Jodierung des Phenols in alkalischer Lösung soll nur das zuerst von Lautemann dargestellte, sog. »Lautemannsche Rot« (Tetrajod-diphenochinon) entstehen und der als »Dijod-phenol-jod« bezeichnete Körper soll ein Gemenge von Lautemannschem Rot und Trijod-phenol sein und noch eine geringe Menge eines, infolge der Jodierung in zu konzentrierter Lösung, noch unvollständig jodierten Zwischenprodukts enthalten.

Auch M. Wilkie²⁾, sowie W. H. Hunter und G. H. Woollett³⁾, welche sich in neuerer Zeit mit demselben Gegenstand beschäftigt haben, halten das »Dijod-phenol-jod« nur für ein Gemenge von Lautemannschem Rot und Trijod-phenol. Wenn es auch richtig ist, daß der von Messinger und mir durch Jodierung in der Wärme erhaltene Körper nicht einheitlich ist, so enthält derselbe dennoch einen Körper, welcher als Dijod-phenol-jod bezeichnet werden kann, und dessen Existenz, wie ich später noch zeigen werde, auch durch die Einwirkung von Brom auf alkalische Phenollösung, wobei ein ähnliches Produkt erhalten wird, wahrscheinlich gemacht wird.

Bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenol-Lösung tritt vermutlich das Jod, wie dies auch bei anderen Phenolderivaten beobachtet wurde, zunächst an die Stelle des Metallatoms in Phenolalkali unter Bildung eines jodoxylierten Phenols, worauf ein Austausch des Jods gegen ein Wasserstoffatom des Benzolkerns stattfindet:



Bei weiterer Einwirkung von Jod findet wieder derselbe Vorgang statt bis zur Bildung des 2.4.6-Trijod-phenols. Welche Jod-Verbindung entsteht, hängt auch bei großem Überschuß an Jod lediglich von der Menge des Alkalis ab. Die Jodierung erfolgt

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. [6] 28, 145 [1908].

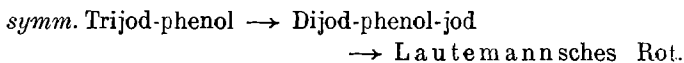
²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 30, 398 [1911].

³⁾ Am. Soc. 43, 131—159 [1921].

daher nicht durch das freie Jod, sondern durch das in der alkalischen Flüssigkeit sich bildende Hypojodit.

Enthält die Lösung auf 1 Mol. Phenol 1 Mol. Natriumhydroxyd, so entsteht nur ein Monojod-phenol, bei 2 Mol. Natriumhydroxyd ein Dijod-phenol und bei 3 Mol. ein Trijod-phenol; da nach Absättigung des Alkalis durch die bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoffsäure das überschüssige freie Jod nicht weiter einwirkt.

Sind mehr als 3 Mol. Natriumhydroxyd vorhanden, so entsteht kein höher jodiertes Produkt, sondern zunächst nur *symm.*-Trijod-phenol. Säuert man nach Zusatz der Jodlösung bald, d. h. nach höchstens 5 Min., an, so fällt das Trijod-phenol quantitativ aus und verändert sich in der sauren Flüssigkeit auch bei Anwesenheit von viel freiem Jod nicht mehr. Ist die Phenollösung nicht zu verdünnt, so entsteht schon vor dem Ansäuern, namentlich beim Schütteln, ein krystallinischer Niederschlag von Trijod-phenol. Säuert man jedoch die mit Jod im Überschuß versetzte Lösung nicht an und schüttelt von Zeit zu Zeit, so geht das weiße Trijod-phenol in einen dunkelbraunen, in Alkali unlöslichen amorphen Körper über. Die Zusammensetzung dieses braunen Körpers ist verschieden je nach der Dauer der Einwirkung der Alkali-hypo-jodit-Lösung und der Temperatur. Das *symm.*-Trijod-phenol geht zunächst in das tautomere Dijod-phenol-jod, und dieses allmählich in Tetra-jod-diphenochinon (Lautemannsches Rot) über:



Insofern hat Bougault vollkommen Recht, wenn er angibt, daß das Endprodukt der Jodierung des Phenols in alkalischer Lösung das Lautemannsche Rot ist; dies trifft aber nur zu, wenn bei Überschuß von Jod und Alkali in der Wärme jodiert wird. In kalter Flüssigkeit geht das Trijod-phenol auch bei langem Stehen nur etwa zur Hälfte in Lautemannsches Rot über.

Es ist auch leicht verständlich, daß der braune Niederschlag noch unzersetztes Trijod-phenol enthält, wenn man die Alkali-hypo-jodit-Lösung nicht lange genug mit demselben in Berührung gelassen hat; die Menge des bei der Reaktion gebildeten Lautemannschen Rots ergibt sich leicht aus der Menge der entstandenen Jodwasserstoffsäure (siehe die Versuche 1, 2, 3 am Schlusse der Arbeit.)

Die Bildung von 2.4.6-Trijod-phenol bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösungen in der Kälte läßt sich sehr

gut an Stelle der von Messinger und mir angegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzen. Man versetzt zu diesem Zweck die Phenollösung, welche auf 1 Mol. Phenol mindestens 4 Mol. Alkalihydroxyd enthält, mit überschüssiger Jodlösung und säuert nach 5 Min. mit verd. Schwefelsäure an, wobei Trijod-phenol ausfällt und der Überschuß an Jod in einem aliquoten Teil der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit bestimmt werden kann. Läßt man die mit Jodlösung versetzte Phenollösung länger stehen, so ist der Niederschlag mehr oder weniger braun, aber der Verbrauch an Jod wird dadurch nicht geändert.

Zu meinen Versuchen diente eine Lösung von 5 g Phenol und 15 g Natriumhydroxyd, welche auf 1 l verdünnt wurde; 20 ccm dieser Lösung entsprachen 0.1 g Phenol. 1 ccm der Thiosulfat-Lösung entsprach 0.01264 g Jod. Zu den Versuchen 1—5 wurde eine Jodlösung benutzt, von welcher 9.9 ccm = 10 ccm Thiosulfat-Lösung waren. Zu den Versuchen 6 und 7 wurde eine konz. Jodlösung genommen; im Versuch 6 wurden 50 ccm der letzteren auf 250 ccm verdünnt, 25 ccm dieser verd. Lösung verbrauchten 23.6 ccm der Thiosulfat-Lösung, 50 ccm der konz. Jodlösung entsprachen daher 236.0 ccm Thiosulfat-Lösung. Im Versuch 7 wurden 20.0 ccm der Jodlösung auf 200 ccm verdünnt, 20.0 ccm dieser verd. Lösung brauchten 11.1 ccm Thiosulfat-Lösung, mithin 100 ccm der konz. Jodlösung = 555.0 ccm Thiosulfat-Lösung (s. Tabelle II).

Tabelle I.

Lösung von 5 g Phenol in 105 ccm $\frac{1}{2}$ -NaOH zu 1 l; 20 ccm = 0.1 g Phenol;
1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Phenol.
1 ccm $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 1 ccm Jodlösung = 0.01276 g J.

Phenol g	Zugesetzt $\frac{1}{2}$ -NaOH ccm	Mol. NaOH für 1 Mol. Ph.	$\frac{1}{10}$ - Jodlösung ccm	Verdünnung ccm	Abfiltriert ccm	Verbraucht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Überschuß Jodlösung ccm	Verbraucht Jodlösung ccm	Atome Jod für 1 Mol. Phenol
0.1	—	1	50	250	100	11.05	27.63	22.37	2.11
0.1	—	1	50	200	100	14.4	28.8	21.2	2.00
0.1	2.2	2	50	250	100	2.8	7.00	43.0	4.06 ¹⁾
0.1	—	1	50	200	50	7.3	29.2	20.8	1.96
0.1	—	1	50	250	100	11.0	27.5	22.5	2.1
0.1	2.2	2	50	200	100	3.75	7.50	42.5	4.0 ¹⁾
0.1	2.2	2	50	250	100	2.6	6.50	43.5	4.1 ¹⁾

Wenn bei der Jodierung des Phenols mit großem Überschuß an Alkali gearbeitet wird, so daß alles Jod gebunden wird und noch viel freies Alkali vorhanden ist, so entsteht stets nur ein Di-

1. Das hierbei erhaltene Dijod-phenol schmilzt bei 135°.

jod-phenol, auch wenn die Menge des zugesetzten Jods mehr als genügend war, um ein Trijod-phenol zu bilden. Zerstört man das gebildete Hypojodit mit Natriumarsenit-Lösung und säuert an, so fällt ein weißer Niederschlag aus, welcher nach der verbrauchten Jodmenge ein Dijod-phenol sein muß. (Schmp. 68°.)

Tabelle II.

	Phenol- lösung ccm	$\frac{n}{10}$ - Jodlösung ccm	Trübung nach Minuten	Angesäuert nach Minuten	Farbe des Niederschlags	Verdünnung d. Flüssigkeit ccm	$\frac{n}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ für 50 ccm ccm	$\frac{n}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ entsprechend d. verbraucht. Jodmenge ccm	Atome Jod für 1 Mol. Phenol
1.	10	100	10	25	dunkelbraun	200	17.15	32.4	6.06
2.	20	150	10	60	»	250	17.55	63.75	5.97
3.	20	150	10	24	hellbraun	250	17.5	64.0	5.99
4.	20	150	10	20	»	250	17.5	64.0	5.99
5.	20	150	10	30	dunkelbraun	200	21.8	64.3	6.02
6.	50	100 ¹⁾	1	2	fast weiß	250	63.0	157.0	5.87
7.	50	100 ²⁾	3	15 ³⁾	braun	250	77.9	165.5	5.93

Zu den folgenden Versuchen (Tabelle III) diene eine Phenol-lösung, welche in 20 ccm 0.1 g Phenol enthielt; dieselbe wurde mit überschüssiger Natronlauge, dann mit Jodlösung versetzt; sodann wurde $\frac{n}{10}$ -Arsenitlösung zugesetzt, mit Essigsäure angesäuert und der Überschuß an arseniger Säure mit Jodlösung titriert.

Tabelle III.

Phenol g	Natronlauge 10-proz. ccm	$\frac{n}{10}$ - Jodlösung ⁴⁾ ccm	$\frac{n}{10}$ -As ₂ O ₃ ⁵⁾ ccm	Verdünnung	Aliquoter Teil	$\frac{n}{10}$ - Jodlösung ccm	Jodlösung f. Überschuß an $\frac{n}{10}$ -As ₂ O ₃ ccm	Verbraucht $\frac{n}{10}$ - Jodlösung ccm	Atome Jod für 1 Mol. Phenol
0.1	10	100	75	—	—	—	16.2	43.9	4.15
0.1	10	70	40	300	100	3.0	9.0	40.44	4.07
0.1	10	70	40	250	100	4.0	10.0	41.44	4.14
0.1	10	70	40	300	—	—	8.2	39.64	3.98
0.1	10	70	40	250	100	3.2	8.0	39.44	3.96

Dieses Verhalten des Phenols ließe sich auch zu seiner quantitativen Bestimmung verwenden.

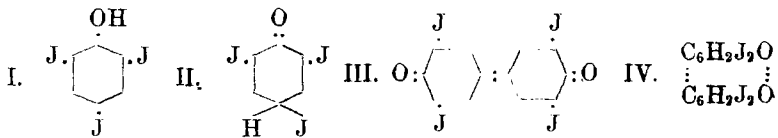
¹⁾ 25 ccm J = 118.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃.

²⁾ 10 ccm J = 55.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Na₂S₂O₃.

³⁾ 15 Minuten auf 70° erwärmt.

⁴⁾ 1 ccm Jodlösung = 0.01276 g J. ⁵⁾ 50 ccm $\frac{n}{10}$ -As₂O₃ = 48.2 $\frac{n}{10}$ -J.

Was nun den dunkelbraunen Körper anbetrifft, welcher bei längerer Einwirkung der Natriumhypoiodit-Lösung aus dem Trijod-phenol entsteht, so soll derselbe nach Bougault und auch nach Wilkie nichts anderes sein als Lautemannsches Rot, und das »Dijod-phenol-jod« wäre nur ein Gemenge von diesem und von unzersetztem Trijod-phenol. Wie ich oben schon erwähnte, ist die Zusammensetzung des braunen Körpers verschieden je nach der Darstellungsart; er kann, wenn man zu bald ansäuert, auch unverändertes Trijod-phenol enthalten und, wenn er in der Wärme dargestellt ist, zum größten Teile oder ganz aus Lautemannschem Rot bestehen. In der Kälte durch mehrstündige Einwirkung des Natriumhypoiodits dargestellt, enthält er noch einen Körper, welcher eben das Dijod-phenol-jod ist. Das Trijod-phenol (I) geht zuerst in das tautomere Dijod-phenol-jod (II) über, und dieses sodann unter Abspaltung von Jodwasserstoff in das Lautemannsche Rot oder Tetrajod-diphenochinon (III).



Wird der frisch bereitete braune Körper nach sorgfältigem Waschen mit Wasser auf einer porösen Tonplatte an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, so gibt er namentlich in den ersten Tagen erhebliche Mengen von Jod ab, so daß Filtrierpapier, mit welchem der Körper bedeckt wird, sich stark braun färbt. Diese Jodabgabe ist für alle in gleicher Weise aus anderen Phenolen dargestellten Jodprodukte charakteristisch, und deren medizinische Verwendung beruht eben auf dieser schwachen Jodabgabe. Letztere kann nicht dadurch erklärt werden, daß der Niederschlag freies Jod okkludiert oder adsorbiert enthält, da auch Präparate, welche mit Jodkalium-Lösung gewaschen wurden, diese Jodabgabe zeigen. Die Jodabgabe findet auch beim trocknen Präparate beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß selbst nach Jahren noch in geringem Maße statt. Dies ist auch der Grund, daß bei der Jodbestimmung stets zu niedrige Werte gefunden werden, abgesehen davon, daß das direkt erhaltene Produkt zum Teil schon in Lautemannsches Rot übergegangen ist. Behandelt man den braunen Körper mit Aceton, so geht das Dijod-phenol-jod mit gelbbrauner Farbe in Lösung, während das Lautemannsche Rot in Aceton so gut wie unlöslich ist. Nach dem Abfiltrieren kann man

durch Verdünnung des Filtrats mit viel Wasser und Zusatz von Kochsalz das Dijod-phenol-jod ausfällen. Nach dem Filtrieren und sorgfältigen Waschen mit Wasser erhält man es in Form kleiner unregelmäßig geförmter Schuppen von violettbrauner Farbe. Löst man das Dijod-phenol-jod in Aceton auf und schüttelt die Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung, so wird sie nicht sofort entfärbt, wie dies der Fall sein müßte, wenn freies oder adsorbiertes Jod vorhanden wäre, erst nach mehrstündigem Stehen entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung von Lautemannschem Rot. Ein Gemenge von Lautemannschem Rot und Trijod-phenol verhält sich ganz verschieden, vor allem ist ersteres hochrot gefärbt und nicht dunkelbraun, die Lösung in Aceton ist fast farblos und gibt mit Wasser und Kochsalz einen weißen Niederschlag von Trijod-phenol; ist außerdem etwas freies Jod vorhanden, so ist die Acetonlösung allerdings braun gefärbt, wird aber auf Zusatz von Thio-sulfat sofort entfärbt. Der in der Wärme bei etwa 70° dargestellte Körper, das »Dijod-phenol-jod« von Messinger und mir, enthält entsprechend mehr Lautemannsches Rot, als der in der Kälte bereite Körper, er gibt beim Liegen an der Luft ebenfalls geringe Mengen von Jod ab und löst sich auch teilweise mit gelbbrauner Farbe in Aceton auf, er enthält also ebenfalls außer Lautemannschem Rot das tautomere Dijod-phenol-jod und nicht das weiße *symm.* Trijod-phenol.

Das aus Acetonlösung gefällte Dijod-phenol-jod bildet, wie bereits erwähnt, kleine unregelmäßig geformte Blättchen oder Schuppen, eine Krystallform ist nicht erkennbar; die Farbe ist dunkelviolettblau; unter dem Mikroskop sehen die Blättchen reinviolett aus. In Wasser ist es unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol wenig mit brauner Farbe löslich, beim Erwärmen der Lösung findet Zersetzung statt unter Abscheidung von Lautemannschem Rot. In Chloroform und Benzol mit roter Farbe löslich. Der Schmp. liegt bei 122°.

Charakteristisch für das Dijod-phenol-jod ist, daß seine verd. Lösung in Aceton auf Zusatz von wenig Natriumthiosulfat-Lösung eine schön violette Färbung annimmt. Nach mehrstündigem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Lautemannschem Rot.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates verschiedener Darstellungen ergab folgende Resultate:

0.2018 g Sbst.: 0.2970 g AgJ. -- 0.2700 g Sbst.: 0.3908 g AgJ. --
0.1992 g Sbst.: 0.2917 g AgJ.

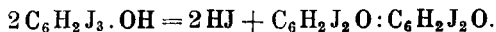
Ber. J 80.7. Gef. J 79.55, 78.20, 79.03.

Direkt dargestellte, nicht aus Aceton-Lösung gefällte Präparate ergaben 79.58, 79.78% Jod, zumeist aber zwischen 77 und 78%, und würden in diesem Falle einem Gemenge von gleichen Teilen Dijod-phenol-jod und Lautemannschem Rot entsprechen, für welches 77.8% Jod sich berechnen. Auch die Menge von Jodwasserstoff, welche bei ihrer Entstehung frei wird, wie auch die Menge von Jod, welche beim Erwärmen der frisch dargestellten Präparate abspalten, stehen damit im Einklang (s. die Versuche).

Über die Entstehung des Lautemannschen Rots.

Das Tetrajod-diphenochinon wurde zuerst von Lautemann erhalten durch Erhitzen von Trijod-phenol mit Natriumcarbonat oder beim Kochen desselben in Natriumcarbonat-Lösung; es entstand ein roter, in Alkali unlöslicher amorpher Körper, welcher als Lautemannsches Rot bezeichnet wurde. Nach Kämmerer und Benzinger erhält man es durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Phenol in Natriumcarbonat-Lösung und Kochen. Sie geben an, man solle 10 g Phenol und 300 g Natriumcarbonat in 1 l Wasser lösen und in diese Lösung in der Wärme eine Lösung von 70—75 g Jod und 45 g Jodkalium in 600 ccm Wasser eintragen. Entschieden ist die Jodmenge nach dieser Vorschrift zu gering, denn beim Kochen entweichen Mono- und Dijod-phenol. Zur Bildung von Lautemannschem Rot ist es jedenfalls notwendig, daß zuerst Trijod-phenol entsteht, und dazu wären für 10 g Phenol mindestens 81 g Jod erforderlich; außerdem ist noch ein Überschuß an Jod notwendig, denn das Trijod-phenol verändert sich für sich allein beim Erwärmen der alkalischen Lösung nicht. Arbeitet man nach obiger Vorschrift, so gibt das Filtrat vom roten Niederschlag beim Ansäuern einen weißen Niederschlag, welcher bei 110° schmilzt.

Der Übergang des 2.4.6-Trijod-phenols in Tetrajod-diphenochinon wird von Bougault, ferner auch von Wilkie in der Weise erklärt, daß 2 Mol. Trijod-phenol 2 Mol. Jodwasserstoff abspalten und sich zu Lautemannschem Rot vereinigen:



Bougault nimmt für das Tetrajod-diphenochinon die Formel IV an, Wilkie die Formel III. Wilkie hat tatsächlich nachgewiesen, daß für 1 Mol. Lautemannsches Rot 2 Mol. Jodwasserstoffsäure frei werden, und meine Versuche haben es auch bestätigt.

Betrachten wir die Reaktion näher, so muß es auffallen, daß bei derselben kein Jod verbraucht wird, trotzdem dieselbe durch das Jod in der alkalischen Lösung hervorgerufen wird. Letzteres oder vielmehr das Hypojodit wirkt hier nur »katalytisch«. Versucht man das Lautemannsche Rot durch Kochen einer Lösung von Trijod-phenol in Natriumcarbonat-Lösung darzustellen, so beobachtet man, daß dasselbe sich nur am Rande der Flüssigkeit bildet, wo sich festes Trijod-phenol-natrium abgeschieden hat, die Ausbeute an rotem Produkt ist aber gering. Offenbar findet hier die Bildung durch Einwirkung von Luft-Sauerstoff auf das abgeschiedene Salz in der Wärme statt.

Ich erwähnte schon oben, daß das Trijod-phenol nach seiner Ausfällung durch Säure durch das freie Jod keine Veränderung erleidet, sondern nur durch das in der alkalischen Lösung enthaltene Hypojodit. Versetzt man eine alkalische Lösung von Trijod-phenol mit Säure, bis das ausfallende Trijod-phenol sich eben noch auflöst, sodann mit einer frisch bereiteten Lösung von Jod in Natronlauge, welche kein freies Jod enthält, so entsteht in der Kälte sofort der dunkelbraune Niederschlag, ein Gemenge von mehr oder weniger Lautemannschem Rot und Dijod-phenol-jod, in der Wärme nur das erstere. Die Reaktion gelingt ebensogut mit anderen Oxydationsmitteln, wie Natriumhypochlorit und -bromit, mit Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpersulfat und Kaliumperjodat. Nach meiner Ansicht beruht diese Reaktion auf einer Oxydation; da es sich aber am Ende der Reaktion herausstellt, daß kein Jod verbraucht wurde, muß dieser Oxydation eine Jodabspaltung folgen, wodurch nach der Reaktion ebensoviel Hypojodit vorhanden ist, wie vor derselben. Diese auf Oxydation von Wasserstoff und Jodabspaltung beruhende »katalytische« Reaktion muß aber schon beim Übergang des *symm.* Trijod-phenols in das tautomere Dijod-phenol-jod erfolgen, da letzteres auch ohne Oxydationsmittel beim Erwärmen mit Alkalilösung für sich allein glatt Jodwasserstoff abspaltet und Lautemannsche Rot gibt (Versuch 4); es muß daher zur Bildung des letzteren erst die Überführung des Trijod-phenols in Dijod-phenol-jod stattfinden.

Wie bei der Bildung von Mono-, Di- und Trijod-phenol das Jod, oder richtiger gesagt, das Jodatom des Hypojodits auf dem Wege über die Hydroxylgruppe in den Kern tritt, so erfolgt auch hier vermutlich zunächst Substitution des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Jod, hierauf Wanderung desselben in die *para*-Stellung unter Bildung eines Ketojodids, sodann Wiederabspaltung eines Jodatoms

unter Austausch gegen Wasserstoff und Regenerierung von Alkali-hypoiodit:

1. $C_6H_2J_3 \cdot OH + Na OJ = C_6H_2J_3 \cdot OJ + Na OH,$
2. $C_6H_2J_3 \cdot OJ \rightarrow C_6H_2J_2 (:O):J_2,$
3. $C_6H_2J_2 (:O):J_2 + Na OH = C_6H_2J_2 :O:JH + Na OJ.$

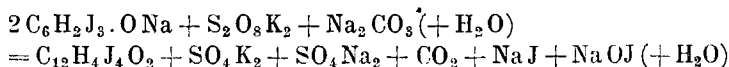
Bei dieser Reaktion entsteht aus dem Trijod-phenol zunächst als leicht zersetzbares Übergangsprodukt ein Ketojodid, welches in geringer Menge auch im rohen Dijod-phenol-jod enthalten ist, wie es durch Einwirkung von Jodlösung auf alkalische Phenollösung in der Kälte erhalten wird; dasselbe ist wohl auch die Ursache, daß das rohe Produkt beim Liegen an der Luft und beim Aufbewahren geringe Mengen von Jod abgibt. Das aus Acetonlösung gefällte Dijod-phenol-jod ist weit beständiger, doch gibt es auch geringe Mengen von Jod ab. Bei der Überführung des Trijod-phenols in Lautemannsches Rot durch Erwärmen der alkalischen Lösung nach Zugabe von Jod gehen die Zwischenreaktionen unbemerkt vor sich, und die frei werdende Jodwasserstoffsäure verbraucht für 1 Mol. Trijod-phenol genau 1 Mol. Natriumhydroxyd bzw. für 1 Mol. Phenol genau 4 Mol. Natriumhydroxyd (siehe Versuch 5).

Das als Zwischenprodukt entstehende Ketojodid würde vollkommen dem bei Einwirkung von Brom auf Phenol entstehenden Tribrom-phenol-brom entsprechen, welches auch leicht Brom abspaltet und in Tribrom-phenol übergeht. Tatsächlich beobachtet man auch beim rohen Dijod-phenol-jod, wenn man dieses mit Natronlauge erwärmt, daß aus dem Filtrate beim Ansäuern sich Jod und Trijod-phenol in geringer Menge abscheiden (siehe Versuche 6, 7, 8).

Auch beim Kochen mit Wasser allein gibt das rohe Produkt geringe Mengen von Jod ab. Das Ketojodid könnte mit dem Wasser unter Bildung von unterjodiger Säure reagieren, welche mit der aus dem Dijod-phenol-jod frei werdenden Jodwasserstoffsäure unter Bildung von freiem Jod reagiert.

Oxydiert man das Trijod-phenol in alkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat, so ist für 2 Mol. Trijod-phenol genau 1 Mol. Persulfat = 1 At. Sauerstoff erforderlich; die vom braunen Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit ist gelb gefärbt und gibt auf Zusatz von Säure nur Ausscheidung von Jod, aber keinen Niederschlag; hatte man zu wenig Persulfat genommen, so entsteht beim Ansäuern des Filtrats ein weißer Niederschlag von unverändertem Trijod-phenol, bei zu viel Persulfat findet namentlich in der Wärme weiter-

gehende Zersetzung statt, und der Niederschlag wird mißfarbig. Als Alkali ist hier Natriumcarbonat zu nehmen, da Alkalihydroxyd in der Wärme auch teilweise Zersetzung bewirken kann. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



(siehe Versuch 9).

Auch bei dieser Reaktion entsteht in der Kälte ein schwarzbrauner Niederschlag, der neben Lautemannschem Rot Dijodphenol-jod enthält, welches durch Aceton dem braunen Niederschlag entzogen werden kann; nur in der Wärme ist die Umwandlung in Lautemannsches Rot vollständig.

Diese Reaktion mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung ist auch für andere halogensubstituierte Phenole allgemein charakteristisch, es entstehen entweder amorphe gefärbte Niederschläge oder gefärbte Lösungen, unter Bildung von vermutlich dem Lautemannschen Rot analogen Verbindungen.

Erwärmt man Lautemannsches Rot mit Eisessig und stark salzsaurer Zinnchlorür-Lösung, so wird es zu einem weißen Körper reduziert, derselbe ist in Wasser und Alkohol ganz unlöslich, nur wenig in Benzol und Chloroform löslich, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, zeigt also ähnliche Lösungsverhältnisse, wie das Lautemannsche Rot.

Der in Schwefelkohlenstoff gelöste, aus dieser Lösung durch Alkohol ausgefällte Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1769 g Sbst.: 0.2386 g AgJ = 72.87% Jod; 0.1033 g Sbst.: 0.0754 g AgJ = 72.99% Jod.

Durch Oxydationsmittel in saurer Lösung wird der weiße Körper wieder in den roten verwandelt. Löst man Lautemannsches Rot in Schwefelkohlenstoff und schüttelt mit Zinkstaub, so findet Entfärbung der dunkelroten Lösung statt, und durch Fällung mit Alkohol erhält man auch ein weißes Reduktionsprodukt von gleichem Jodgehalt, wie das durch Zinnchlorür dargestellte.

0.1238 g Sbst.: 0.0900 g Jod (nach Dennstedt) = 72.7% Jod.

Hunter und Woollett haben diesen weißen Körper auch durch Reduktion mit Zinnchlorür erhalten; sie halten ihn für einen dem Lautemannschen Rot isomeren Körper. Ich halte denselben eher für ein hydriertes Produkt; Lautemannsches Rot enthält 73.83% Jod, ein hydriertes Produkt mit 4 At. Wasserstoff würde 72.9% Jod enthalten.

Auch durch Kochen mit 10-proz. Natronlauge erleidet das Lautemannsche Rot eine Veränderung; es geht in einen amor-

phen, hellbräunlichgelben (lederfarbigen), ebenfalls unlöslichen Körper über.

Eine weitere Untersuchung dieser Umsetzungsprodukte wird beabsichtigt.

Beschreibung der Versuche.

1. 0.5 g Phenol in 75 ccm Natronlauge (25 ccm = 34.1 ccm $\frac{1}{2}$ -H₂SO₄) gelöst, in eine Lösung von 10 g Jod und 20 g Jodkalium eingetragen; nach 20 Min. wurden 102.3 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂ zugesetzt, die Flüssigkeit auf 400 ccm verdünnt und 100 ccm abfiltriert; nach Entfärbung mit Natriumthiosulfat wurden zur Neutralisation der freien Säure 12.7 ccm Natronlauge (15.2 ccm = 10 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂) benötigt, mithin hatten sich 3.14 Mol. HJ für 1 Mol. Phenol gebildet, also befand sich schon eine geringe Menge von Lautemanschem Rot im Niederschlage.

2. In einem zweiten Versuche wurde erst nach 5-stündigem Stehen angesäuert, zur Neutralisation der gebildeten Säure waren 13.7 ccm Natronlauge erforderlich; diese entsprechen 3.39 Mol. HJ für 1 Mol. Phenol.

3. In einem dritten Versuche wurden 0.5 g Phenol in 100 ccm Natronlauge (25 ccm = 40.7 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂) gelöst, in eine Lösung von 15 g Jod und 30 g Jodkalium eingetragen, nach 15 Stdn. mit 162.8 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂ versetzt, auf 400 ccm verdünnt und in 100 ccm die freie Säure, wie oben, ermittelt; verbraucht 14.7 ccm Natronlauge (15.2 ccm = 10 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂), mithin 3.66 Mol. HJ für 1 Mol. Phenol.

Der im dritten Versuche erhaltene braune Niederschlag wurde abfiltriert, nach sorgfältigem Waschen auf einer porösen Tonplatte an der Luft getrocknet. Nach 2 Tagen wurden 1.7494 g desselben mit verd., annähernd $\frac{1}{4}$ -Natronlauge im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich freies Jod abschied, welches 5.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Na₂S₂O₃ verbrauchte = 0.0673 g Jod = 3.85 %.

4. Eine kleine Menge von frisch bereitetem, aus Acetonlösung gefälltem Dijod-phenol-jod wurde noch im feuchten Zustande mit 50 ccm Natronlauge (12.2 ccm = 10 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂) erwärmt, sodann das entstandene Lautemansche Rot auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 110° getrocknet; es wurden erhalten 0.5235 g. Das Filtrat wurde mit 60 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure angesäuert; hierbei fand keine Jodausscheidung statt, sondern nur eine leichte Trübung durch Fällung von Trijod-phenol; die freie Säure wurde nun mit Natronlauge titriert; verbraucht 27.0 ccm, diese entsprechen 22.13 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂; mithin waren 60 - 22.13 = 37.87 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂ notwendig zur Titration des Überschusses an Natronlauge, von welcher mithin 50.0 - 46.2 = 3.8 ccm zur Neutralisation der frei gewordenen Jodwasserstoffsäure dienten, diese entsprechen 0.19904 g Jodwasserstoff, das sind 2.04 Mol. HJ für 1 Mol. Lautemansches Rot.

5. 0.5016 g Phenol wurden in 125 ccm Natronlauge (12.2 ccm = 10 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂) gelöst, mit einer Lösung von 7 g Jod und 14 g Jodkalium versetzt, über Nacht stehen gelassen, dann noch 100 ccm derselben Natronlauge zugesetzt, im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten auf 11 verdünnt, davon 250 ccm abfiltriert, diese mit 39.0 ccm $\frac{1}{2}$ -SO₄H₂ versetzt, das freie Jod durch Zusatz von Natriumthiosulfat eben entfernt, dann die freie Säure mit Natronlauge titriert, verbraucht 4.5 ccm der letzteren.

Die Rechnung ergibt, daß durch die bei der Bildung von Trijod-phenol und von Lautemannschem Rot entstandene Jodwasserstoffsäure 25.68 ccm Natronlauge neutralisiert wurden; diese entsprechen 43.2 ccm $n_{1/2}$ -Schwefelsäure bzw. 2.7648 g Jodwasserstoff oder 4.04 Mol. des letzteren für 1 Mol. Phenol.

6. Eine kleine Menge von frisch dargestelltem rohen »Dijod-phenol-jod« wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit 50 ccm $n_{1/4}$ -Natronlauge übergossen und im Wasserbade längere Zeit erwärmt; nach dem Erkalten wurde abfiltriert, das abgeschiedene Lautemannsche Rot auf einem Filter gesammelt und bei 110° getrocknet, seine Menge betrug 0.9356 g. Das Filtrat wurde auf 300 ccm verdünnt, 200 ccm desselben wurden mit verd. Schwefelsäure angesäuert; das ausgeschiedene Jod verbrauchte 6.4 ccm $n_{1/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sodann wurde das Jod gewichtsanalytisch bestimmt: erhalten 0.2310 g Jodsilber. Es ergibt sich hiermit, daß 0.12192 g Jod in freiem Zustande und 0.12481 g Jod im ganzen abgespalten wurden oder 0.72 Mol. Jod für 1 Mol. Lautemannsches Rot, es war daher ein Teil des letzteren schon im rohen Dijod-phenol-jod vorhanden.

7. 2.004 g 2.4.6-Trijod-phenol in 50 ccm $n_{1/4}$ -Natronlauge gelöst wurden zu 100 ccm $n_{1/2}$ -Jodlösung gegeben; nach 5 Stdn. wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, das braune Produkt abfiltriert, nach dem Waschen in ein Becherglas gebracht, mit 50 ccm $n_{1/4}$ -Natronlauge einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert; das ausgeschiedene Jod verbrauchte 19 ccm $n_{1/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.2413$ g Jod oder 12.04% Jod als NaOJ; sodann wurde das Gesamtjod bestimmt, erhalten 0.5535 g AgJ $= 0.299056$ g $= 14.92\%$ Jod; oder 0.415 At. Jod für 1 Mol. Trijod-phenol.

In einem anderen Versuch wurden aus 2 g Trijod-phenol 0.2524 g $= 12.62\%$ Jod als Hypojodit ausgeschieden und 0.31715 g $= 15.85\%$ Gesamtjod abgespalten $= 0.58$ At. Jod für 1 Mol. Trijod-phenol.

8. 0.8089 g aus Acetonlösung gefälltes Dijod-phenol-jod wurden in Benzol gelöst, die Lösung mit 40.0 ccm $n_{1/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, sodann mit $n_{1/20}$ -Jodlösung titriert. (10 ccm $n_{1/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 20.2$ ccm $n_{1/20}$ -J.) Verbraucht wurden 77.3 ccm $n_{1/20}$ -Jodlösung, mithin waren 1.7 ccm $n_{1/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht worden, entsprechend 0.021692 g Jod $= 2.68\%$ Jod.

Durch Destillation im Wasserdampfstrom werden aus demselben Präparat 1.92% Jod im freien Zustande ausgeschieden.

9. 1.0 g Trijod-phenol in 20 ccm Natriumcarbonat-Lösung (10-proz.) gelöst und mit 12.5 ccm Kaliumpersulfat-Lösung (2:50) versetzt, wurde erwärmt, wobei ein hochroter Niederschlag von Lautemannschem Rot entstand. Es wurde abfiltriert, das Filtrat mit wenig Natriumsulfid versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und das Jod mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 0.5051 g AgJ, entspr. 0.2729 g Jod $= 1.01$ At. Jod für 1 Mol. Trijod-phenol (ber. 0.2690 g Jod).

Wien, November 1922, Analyt. Laborat. d. Techn. Hochschule.