

Wir wollen hier noch einige Derivate des Monoäthylparatoluidins erwähnen, bei deren Darstellung wir ebenfalls von Hrn. V. Gastiger unterstützt worden sind.

Diazoparatolyl-äthylparatoluid, $C_7H_7N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Gelbes Oel, bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Parakresol und Aethylparatoluidin liefernd.

Diazometanitrobenzol-äthylparatoluid,

$C_6H_4(NO_2)N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Wird aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 55° schmelzen. Giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Metanitrophenol und Aethylparatoluidin, und verhält sich in jeder Beziehung wie eine Diazoamidoverbindung.

Die Analyse ergab

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$	Gefunden
N 19.71	19.95 19.69 pCt.

Diazoparanitrobenzol-äthylparatoluid,

$C_6H_4(NO_2)N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Bildet gelbe Nadeln, die bei 114—115° schmelzen und beim Kochen mit Säure in Paranitrophenol und Aethylparatoluidin zerfallen.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_4$	Gefunden
N 19.71	19.84 pCt.

Mühlhausen i/E. Ecole de chimie.

617. E. Nölting und Th. Stricker: Ueber die Monojodphenole.

(Eingegangen am 28. October.)

Die meisten Disubstitutionsproducte des Benzols sind in ihren drei Modificationen genau bekannt und untersucht; über die jodirten Phenole liegen jedoch bis jetzt nur unvollständige und zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Es hat uns dies veranlasst, die Untersuchung derselben wieder aufzunehmen.

Nach Lobanoff¹⁾ bilden sich beim Behandeln des Phenols mit Jod und Jodsäure drei isomere Jodphenole, eines, das bei —23°

¹⁾ Diese Berichte VI, 1251.

noch flüssig bleibt, ein bei $64-66^{\circ}$ und ein bei 89° schmelzendes. Aus dem ersteren soll sowohl durch Chlor als auch durch Salpetersäure, aus dem zweiten nur durch Salpetersäure, aus dem dritten endlich weder durch das eine noch das andere Reagens Jod in Freiheit gesetzt werden.

Körner¹⁾, der die gleiche Reaction früher studirt hatte, fand ein flüssiges und ein festes Jodphenol, dessen Schmelzpunkt er nicht angab; das erstere lieferte bei der Kalischmelze Brenzcatechin, das zweite Hydrochinon; ausserdem erhielt er aus Metanitränilin ein drittes Jodphenol, dessen Schmelzpunkt ebenfalls nicht angegeben ist, und das sich in Resorcin überführen lässt.

Parajodphenol wurde ferner von Griess²⁾ aus Parajodanilin dargestellt.

Nölting und Wrzesinski³⁾ haben zuerst das Orthojodphenol aus Orthoamidophenol durch Ersetzen der Amidogruppe durch Jod, in reinem Zustande, als bei 43° schmelzende Nadeln erhalten; sie haben ferner gezeigt, dass das Parajodphenol, aus Paramidophenol, unter dem Einflusse von schmelzendem Kali bei höherer Temperatur, statt Hydrochinon Resorcin liefert, eine Beobachtung, die mit den bei Parachlor und Bromphenol gemachten übereinstimmt.

Orthojodphenol.

Dasselbe, aus salzsaurem oder schwefelsaurem Orthodiazophenol durch Erhitzen mit Jodkaliumlösung dargestellt, und durch Distillation mit Wasserdampf und nachherigem Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt, bildet, übereinstimmend mit den Angaben von Nölting und Wrzesinski, lange, platte, seidenglänzende, weisse Nadeln, die bei 43° schmelzen, die in Wasser wenig, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. An der Luft und am Lichte bräunen sie sich etwas, jedoch besitzen wir ein vor mehr als 2 Jahren dargestelltes Präparat, welches noch fast vollkommen weiss ist.

Durch Salpetersäure wird aus dem Orthojodphenol sofort Jod in Freiheit gesetzt, nicht aber durch Chlor. Löst man es in Schwefelkohlenstoff und leitet langsam Chlor ein, so färbt sich die Flüssigkeit niemals violett, nach einiger Zeit scheidet sich ein Krystallbrei ab, der wohl aus Chlorjodphenol besteht, den wir aber nicht näher untersucht haben.

Unter dem Einfluss schmelzenden Kalis liefert das Orthojodphenol Brenzcatechin, selbst bei Temperaturen von über 250° haben

¹⁾ Zeitschrift für Chemie, N. F., IV, 322 und Kékule's Lehrbuch der organischen Chemie III, 34—36.

²⁾ Zeitschrift für Chemie, N. F., I, 427.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 820.

wir kein Resorcin gefunden. Orthochlor¹⁾ und Bromphenol²⁾ liefern bekanntlich auch Resorcin, neben Brenzcatechin. Es ist möglich, dass das verhältnissmässig leicht zugängliche Orthojodphenol als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Brenzcatechin dienen könnte.

Metajodphenol.

Dasselbe wurde einerseits aus Metajodanilin, nach Körner's Vorgange, andererseits aus Metamidophenol dargestellt.

Metajodnitrobenzol erhält man leicht und glatt durch Behandeln von Metanitranilin bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit, Eingiessen der klaren Diazolösung in concentrirtes Jodkalium, Erhitzen und Destilliren mit Wasserdampf.

Metajodanilin wurde durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, Uebersättigen mit Natron und Uebertreiben mit Dampf ebenfalls in ausgezeichneter Ausbeute erhalten.

Beim Diazotiren des Metajodanilins muss man in Gegenwart von ziemlich viel überschüssiger Säure arbeiten, anderenfalls scheidet sich ein rother Körper aus. Derselbe ist in Alkalien löslich und bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne rothe Nadeln, die bei 145° schmelzen; er dürfte Bijodoxyazobenzol, $C_6H_4JN:N.C_6H_3J.OH$, sein.

Folgende Verhältnisse erwiesen sich als brauchbar: 20 g Metajodanilin, 40 g Schwefelsäure von 66° Bé., verdünnt mit 400 g Wasser, 6.6 g $NaNO_2$ von 95 pCt.

Nach dem Diazotiren lässt man einige Zeit stehen, erhitzt langsam zum Sieden und treibt das Phenol mit Dampf über. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel, das unter dem Exsiccator nach einiger Zeit erstarrt. (Die braune Farbe rührt nicht von Jod her, denn durch Bisulfit wird es nicht entfärbt.) Das rohe Jodphenol wird auf porösem Porzellan getrocknet und sodann aus Ligroin umkrystallisirt, woraus es in weissen, bei 39° schmelzenden Nadeln ausschiesst. Durch Sublimiren erhält man es in kleinen schneeweissen Nadeln, die bei 40° schmelzen. In Alkohol, Aether, Ligroin u. s. w. ist es leicht löslich. Weder durch Chlor, noch durch rauchende Salpetersäure, selbst beim Kochen wird aus dem Metajodphenol Jod ausgeschieden; durch sein Verhalten gegen letzteres Reagens unterscheidet es sich scharf von dem Orthojodphenol, dem es sonst ähnlich ist. Die Ausbeute war keine besonders gute; es ist dies befremdlich, da sonst die Ueberführung der Amine in Phenole eine sehr glatte ist.

¹⁾ Nölting, diese Berichte IX, 1794.

²⁾ Fittig und Mager, diese Berichte XVIII, 364.

Ein ziemlicher Theil des wahrscheinlich durch Ueberschmelzung flüssig gebliebenen Phenols wird vom porösen Porzellan absorbirt.

Die Analyse ergab:

Ber. für C_8H_5JO
J 57.73

Gefunden
58.17 pCt.

Aus Metaamidophenol wurde das Jodphenol durch Diazotiren bei Gegenwart überschüssiger Säure, Erhitzen mit concentrirter Jodkaliumlösung und Destillation mit Wasserdampf erhalten. Das so erhaltene Product bleibt ölig, selbst in einem Kältegemisch. Durch Lösen in Ligoïn, Kochen mit Thierkohle, Verdunsten des Ligoïns und Zufügen eines Krystalles von reinem Jodphenol wird es ebenfalls fest, und bildet endlich nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligoïn bei 39—40° schmelzende Nadeln. In allen Eigenschaften und Reactionen erwies es sich mit dem aus Metajodanilin dargestellten Phenol als identisch. Zur Darstellung ist die Methode aus Jodanilin vorzuziehen, denn aus dem Metamidophenol bildet sich leicht gleichzeitig Resorcin, und zwar in so grösserer Menge, je verdünnter die angewandten Lösungen sind.

Beim Schmelzen von Metajodphenol erhielten wir, übereinstimmend mit Koerner, Resorcin; Brenzcatechin haben wir nicht nachweisen können.

Parajodphenol

lässt sich aus Paramidophenol leicht und mit befriedigenderer Ausbeute als das Metaderivat erhalten. Es bildet lange, bei 93—94° schmelzende Nadeln, also um 4 Grad höher wie das von Lobanoff aus Phenol erhaltene Product.

Durch Salpetersäure, nicht aber durch Chlor, wird aus dem Parajodphenol Jod in Freiheit gesetzt. Nach Lobanoff soll aus dem bei 89° schmelzenden Jodphenol mit Salpetersäure kein Jod in Freiheit gesetzt werden; Körner fand dagegen, dass das feste Jodphenol aus Phenol oder aus Jodanilin sich nicht ohne Jodabscheidung nitriren lässt.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die drei Jodphenole bei 43°, 40° und 93—94° schmelzen. Das flüssige Orthojodphenol, welches mit Chlor Jod ausscheidet, ist ein unreines Product, ebenso dürfte das bei 64—66° schmelzende nur verunreinigtes Parajodphenol sein.

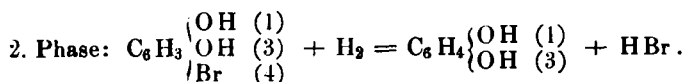
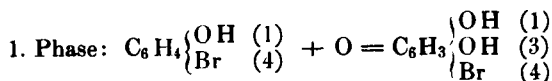
Zu bemerken ist noch, dass nach den zur Zeit der Körner'schen Arbeiten herrschenden Aussichten, das jetzige Orthojodphenol als Meta, das Meta als Para, das Para endlich als Ortho bezeichnet wurde¹⁾.

¹⁾ Nachdem obige Arbeit niedergeschrieben war, kam uns die Arbeit von Neumann, Ann. Chem. Pharm. 241, 33, zu Gesicht. Die dort über Ortho- und Parajodphenol mitgetheilten Beobachtungen stimmen mit den unserigen überein.

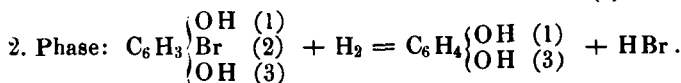
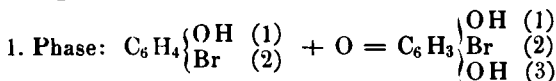
Anmerkung. Bezüglich der oftmals bei der Kali- oder Natronschmelze beobachteten anormalen Reactionen, glaube ich, dass man dieselben, ohne zur Hypothese einer »Umlagerung« zu greifen erklären kann. Schmelzende Alkalien wirken bekanntlich häufig oxydirend, häufig auch reducirend, wahrscheinlich beruhen diese Reactionen auf Zersetzung von Wasser oder auch von Kali oder Natron, bei Gegenwart oxydirbarer oder reducirbarer Substanzen:



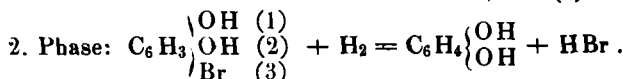
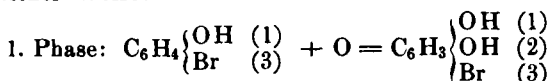
Wenn man annimmt, dass diese beiden Vorgänge, Oxydation und Reduction, gleichzeitig eintreten, so liesse sich beispielsweise die Bildung von Resorcin aus Parachlor-, -brom und -jodphenol folgendermaassen formuliren:



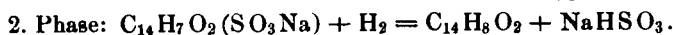
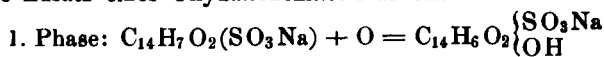
Die Bildung von Resorcin aus den Orthoderivaten verlief analog:



Endlich die Bildung von Brenzcatechin aus Metaderivaten ebenfalls in gleicher Weise:



In ähnlicher Weisse liesse sich auch die Bildung von Alizarin aus Anthrachinonmonosulfonsäure erklären, welche, soweit mir bekannt, unter gleichzeitiger Rückbildung von Anthrachinon oder sogar Reductionsproducten desselben stattfindet, wenn man bei Luftabschluss und ohne Zusatz eines Oxydationsmittels arbeitet:



In der Oxyanthrachinonmonosulfosäure wird dann durch weitere Einwirkung des Alkalis die Gruppe SO_3Na direct durch Hydroxyl ersetzt.

Schmilzt man an der Luft, so wird der freiwerdende Wasserstoff theilweise durch den Sauerstoff oxydirt, und es bildet sich weniger Anthrachinon, setzt man endlich ein Oxydationsmittel (Kaliumchlorat), wie dies im Grossen geschieht, hinzu, so wird aller Wasserstoff oxydirt und es bildet sich kein Anthrachinon. Dass bei den Jodphenolen weniger Umlagerungen eintreten als bei den Chlor- und Bromphenolen und Halogensulfonsäuren oder Disulfonsäuren, ist auch leicht erklärlich. Die oxydirend-reducirende Wirkung des Alkalis tritt erst bei höheren Temperaturen ein; sie wird sich also um so weniger bemerkbar machen, je leichter die substituierende Gruppe selbst unter dem Einfluss des Alkalis durch Hydroxyl ersetzt wird. Genaue Messungen liegen hierüber noch nicht vor, aber nach den bei der Schmelze gemachten Beobachtungen werden die Jodphenole leichter als die Brom- und Chlorphenole angegriffen und letztere wieder leichter als die Sulfonsäuren. Für die oben erläuterte Ansicht spricht auch noch die von Barth und Senhofer beobachtete Bildung von Phenolsulfosäure, $C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ SO_3H & (3) \end{cases}$, aus Benzolparadisulfosäure, $C_6H_4 \begin{cases} SO_3H & (1) \\ SO_3H & (4) \end{cases}$. Dass sich bei der Schmelze mit Vorliebe Resorcin bildet, dürfte auf der grösseren Beständigkeit derselben beruhen.

Mülhausen i. E. École de Chimie.
