

wird auch bewiesen durch das Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ gegen Acetylchlorid. Sie konnte damit einen ganzen Tag gekocht werden, ohne Salzsäure zu entwickeln; nach Verjagung des Chlorids blieb sie unverändert zurück. Es steht dies also in Einklang mit der jetzigen Formel der mittleren Gruppe, wonach sie kein Hydroxyl mehr enthalten kann.

Versuche sind bereits seit einiger Zeit unternommen zur Lösung dieser Structurfrage. Andererseits beabsichtige ich, auch die Einwirkung von Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht auf die dem Acetophenon analogen Ketone der Naphtalin-, der Thiophen- und der Fettreihe zu untersuchen.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

691. C. Schall: Festes Orthojodphenol aus Jod und Phenolnatrium.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer Arbeit von G. S. Neumann [Schwefelsäure als Jodüberträger¹⁾] wird der von mir seinerzeit aufgefundenen Darstellung von Orthojodphenol²⁾ mit folgenden Worten gedacht: Schall trug Jod in Schwefelkohlenstoff ein, in welchem Phenolnatrium suspendirt war, und erhielt Orthojodphenol, Di- und Trijodphenol, von denen das erstere flüssig sein sollte. Es könnte dies so verstanden werden, als ob ich das letztere dem reinen Orthojodphenol vindicirte, während doch in der erwähnten Abhandlung mit keiner Silbe davon die Rede ist. Die Trennung im Dampfstrom³⁾ konnte nur annähernd reines Product liefern. Dass die angeführte Jodbestimmung leidliche Zahlen ergab, rührte wahrscheinlich davon her, dass das Minus an Jod durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 67.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1897.

³⁾ In meiner Abhandlung heisst es wörtlich: Die Trennung derselben (d. h. der isomeren Jodphenole) kann nach Lobanoff annähernd durch Destillation im Dampfstrom bewirkt werden. Eine weitere Reinigung wurde von mir nicht angegeben, da ich zur Bestimmung der Ausbeute das isomerenfreie Product für rein genug hielt.

Verunreinigung mit Phenol durch das Plus an Jod in Folge beigemengten Dijodphenols ungefähr ausgeglichen wurde. Schon damals war ich überzeugt, dass Nölting und Wrzesinsky die reine Substanz in Händen hatten, und die bekannte Geschichte mit dem flüssigen Monobromparaxylyl von Jacobsen¹⁾ zerstreute jeden Zweifel. Ich hatte daher gleich anfangs das erhaltene Orthojodphenol sorgfältig aufgehoben, und richtig bemerkte ich nach etwa einem halben Jahr eine Krystalldruse in demselben. Diese Krystalle schmolzen sorgfältig abgepresst bei 42—43° C²⁾. In heissem Wasser etwas löslich schieden sie sich beim Erkalten in Tröpfchen ab, welche bei Berührung mit den ursprünglich erhaltenen Krystallen sich in feine Nadeln verwandelten, die etwas niedriger (bei 39—40° C.) schmolzen. Eine Jodbestimmung wies auf reines Orthojodphenol hin. Doch konnte auch eine Molecularverbindung von Phenol und Dijodphenol vorliegen. Dies würde auch die von Neumann für nothwendig angesehene Verbrennung nicht klar gestellt haben. Der von Neumann angegebene Siedepunkt bei 160 mm Druck konnte als nicht zu hoch bestätigt werden, denn die muthmaasslichen Orthojodphenolkrystalle kochten unter diesem Druck im Anilindampf noch nicht, wohl aber und so gut wie vollkommen unzersetzt in dem des Diphenylamins. Es wurde daher eine Dampfdichte nach dem von mir ausgearbeiteten, neuen Verfahren³⁾ mit Modification, welche noch besprochen werden soll, ausgeführt.

I. 0.0244 g Substanz lieferten (bei 110 mm Druck circa) 3.00 ccm bei 13° C. und 723.8 mm Barometerstand.

II. 0.0111 g Substanz (bei 107 mm Druck circa) = 1.33 ccm bei 14° C. und 709.6 mm Barometerstand.

| Dichte berechnet für C_6H_5OJ | Gefunden | |
|------------------------------------|----------|------|
| | I. | II. |
| 7.61 | 7.036 | 7.27 |

Die Annahme einer Doppelverbindung ist hiermit genügend widerlegt.

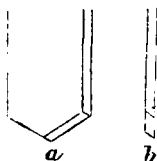
Die Krystalle des Orthojodphenols waren im Anfang stark glänzend und durchsichtig, später färbten sie sich am Licht ganz schwach röthlich. Sie sind doppelbrechend, auch glaubte ich eine schiefe Auslöschung zu den Prismenkanten constatiren zu können, wonach sie entweder dem monoklinen oder asymmetrischen System

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2379.

²⁾ Eine Probe ganz reines Phenol in Krystallen schmolz gleichzeitig bei 39.2° C. (statt 40—41°). Es ist also der von Nölting und Wrzesinsky angegebene Schmelzpunkt von 43° C. bestätigt.

³⁾ Diese Berichte XX, 1827.

angehören würden. Leider gestattete die Flächenbeschaffenheit keine einigermaassen genaue Winkelmessung. Die Form der Krystalle



zeigen die Figuren *a* und *b*. Was nun das von Neumann beschriebene Dijodphenol anbetrifft, so ist dasselbe bestimmt von dem meinigen verschieden. Dies geht nicht nur aus dem Schmelzpunkt der Acetylverbindung hervor, wie es Neumann angiebt, sondern auch daraus, dass ich das von letzterem dargestellte Disubstitutionsderivat schon weit früher

erhalten habe und zwar aus dem Dijodanilin, welches Ch. Rudolph durch Jodirung des von Förster entdeckten phenylirten weissen Präcipitats bereitete.¹⁾ In diesem Dijodanilin war die Metastellung der beiden Jodatome zu einander nachgewiesen worden. Die Substanz lieferte auf bekannte Weise ein Dijodphenol, welches ich wie Neumann wegen seines bei 71—72° C. gefundenen Schmelzpunktes anfangs für identisch mit dem zuerst von mir aufgefundenen hielt. Aber auch hier war es die leicht schmelzende Acetylverbindung, welche mich des Besseren belehrte. Demnach kommt dem von Rudolph seiner Zeit beschriebenen Dijodanilin die Stellung 1, 2, 4 zu. Nimmt man an, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dijodphenol nur die in der Stellung der Nitrogruppen der Pikrinsäure befindlichen Jodatome ersetzt, anders gelagerte dagegen entweder durch eine dritte eintretende Nitrogruppe verdrängt oder intact gelassen werden, so ist die Atomgruppierung des von mir dargestellten Dijodphenols noch weiter aufklärbar. Im Falle beim Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Pikrinsäure resultiren sollte, wäre sogar die Aufgabe gelöst, denn nach obiger Anschauung können nur zwei Dijodphenole letztere Substanz liefern, und bei dem einen ist das Verhältniss der eingetretenen Gruppen zu einander nunmehr bekannt. Leider fehlt es mir an Material, um die damals begonnene Untersuchung zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

Zürich, im October 1887.

¹⁾ Diese Berichte XI, 78.