©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Bijodphenol.

Von H. Hlasiwetz und P. Weselsky.

(Vorläufige Mittheilung.)

Es sind drei isomere Monojodphenole bekannt, die bei der Auswechslung des Jodes durch HO drei isomere Bihydroxylphenole liefern. Die Reaction vollzieht sich am Besten durch Schmelzen mit Kalihydrat.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}J\\HO\end{matrix}\right. + KHO = KJ + C_6H_4\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$$

In dieser Weise lieferte das Orthojodphenol Hydrochinon; das Parajodphenol Resorcin, und das Metajodphenol Brenzcatechin. (Körner, Annal. der Chemie CXXXVII. pag. 215.)

Von den drei theoretisch möglichen Bijodphenolen ist bis jetzt blos eines, und dieses noch ziemlich unvollkommen gekannt. Es entsteht nach Schützenberger und Sengenwald bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol, nachherige Behandlung der braunen Masse mit Natronlauge, fällen mit Salzsäure und auskochen des niederfallenden Rohproductes mit Alkohol.

Consequenterweise müßte nun von den drei Bijodphenolen zu den drei isomeren Trihydroxylphenolen

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right.$$

zu gelangen sein, davon das eine die Pyrogallussäure, das andere das Phloroglucin sein könnte; das dritte wäre noch zu entdecken.

Um diese Frage durch den Versuch entscheiden zu können, haben wir zuerst eine andere Methode versucht, Jodsubstitutionsproducte des Phenol zu erzielen, und da diese das gewünschte Resultat gegeben hat, und wahrscheinlich einer größeren Anwendung fähig ist, so beschreiben wir diese zunächst, und werden in einer späteren

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Mittheilung auf die Umwandlungsproducte der so gewonnenen jodirten Verbindungen näher eingehen.

Was zunächst das Phenol betrifft, so sind bis jetzt vier Verfahrungsweisen befolgt, den Wasserstoff durch Jod zu ersetzen.

1.) die Einwirkung von Jod und Jodsäure, auf eine alkalische Lösung des Phenols (Kekulé, Körner);
2.) die Zersetzung des Schwefelsäure-Diazo und Paradiazojodbenzols durch siedendes Wasser (Grieß und Körner);
3.) die Einwirkung des Chlorjodes auf Phenol (Schützenberger und Sengenwald);
4.) die Zersetzung der Jodsalicylsäure (Lautemann, Kekulé).

Von diesen Methoden ist die praktisch vortheilhafteste offenbar die erste, nach Beobachtungen von Kekulé durch Körner eingeführte[1]). In ihrem Wesen läßt sich auch die Reaction 3. und das bei der Jodirung der Salicylsäure von Lautemann angewendete Verfahren, auf die Methode 1 zurückführen, Jod bei Gegenwart von Alkalien auf die zu substituirende Verbindung einwirken zu lassen.

Noch vortheilhafter und glatter aber schiene der Vorgang verlaufen zu müssen, wenn das Jod bei Gegenwart eines leichter reducirbaren Metalloxydes, dessen Jodür zudem unlöslich ist, auf die organische Verbindung reagirt, so daß man z. B. bei Anwendung von Quecksilberoxyd denselben ausdrücken könnte durch:

$$2\underbrace{C_6H_6O} + HgO + J_4 = 2\underbrace{C_6H_5JO} + \underbrace{HgJ_2} + \underbrace{H_2O}$$

Nach unserer Erfahrung vollzieht sich der Proceß wirklich so, und zwar am besten, wenn man die Materialien in den theoretischen Verhältnissen bei Gegenwart von Weingeist auf einander wirken läßt. (Nur von Quecksilberoxyd wird etwas mehr gebraucht als die Theorie verlangt.) [2])

Man operirt in einem Kolben und trägt in die alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwen-

---

[1]) L. c. 213.

[2]) E. Lipppmann, der eine interessante Studie über die Einwirkung des Jod und Quecksilberoxyd auf Amylen gemacht hat (Zeitschrift für Chemie 1867, pag. 17), findet, daß durch dieselbe mehrere Jodhydrine gebildet werden, die sich auf eine vorausgehende Bildung von unterjodiger Säure zurückführen lassen.

Ob die Bildung dieses Zwischengliedes auch in unserem Falle angenommen werden müßte, mag dahin gestellt sein. Beweisen läßt sie sich nicht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ken, in kleinen Partien ein; von Quecksilberoxyd (auf nassem Wege dargestellt) immer so viel, daß die braune Flüssigkeit sich wieder entfärbt; nach beendigter Reaction, die in kürzester Zeit unter Erwärmen der Flüssigkeit (die man durch Abkühlen des Gefäßes etwas mäßiget,) verlauft, wird filtrirt und der Schlamm von Jodquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd mit Weingeist ausgewaschen.

Es muß gleich bemerkt werden, daß sich nach diesem Verfahren besonders leicht Bijodphenol bildet, und selbst wenn man mit den für das Monojodphenol berechneten Quantitäten der Materialien operirt, entsteht neben Monojodphenol, welches sich vornehmlich in dem weingeistigen Filtrat findet, eine gewisse Quantität Bijodphenol, welches als schwerer löslich bei dem abfiltrirten Jodquecksilber zurückbleibt, von welchem es durch Behandeln dieses Rückstandes mit ganz verdünntem Ätzkali oder besser noch Pottaschenlösung und Fällen des Filtrates mit Salzsäure gewonnen werden kann. Die alkoholische Flüssigkeit hinterläßt nach dem Abdestilliren des Weingeistes ein bräunliches Öl von dem penetranten haftenden Geruch des Monojodphenols, welches man, wie Körner[1]) angibt, reinigen kann.

Es besteht nach seiner Zersetzung mit Kalihydrat zu schließen, vornehmlich aus Parajodphenol, welches Körner nur aus Paradiazojodbenzol darstellen konnte, daneben muß sich eine kleine Menge Metajodphenol gebildet haben, denn schmilzt man das Product mit Kalihydrat so lange, bis eine herausgenommene abgesättigte Probe keine Ausscheidung mehr gibt, und verfährt im Übrigen in bekannter Weise, so erhält man ein Gemenge von viel Resorcin mit wenig Brenzcatechin, welches sich von dem ersteren durch Bleizuckerlösung abtrennen läßt. Das Resorcin zuletzt durch Destillation gereiniget, wurde analysirt

	$C_6H_6O_2$	Gefunden
C	65·5	65·1
H	5·5	5·7

Das Brenzcatechin konnte nur durch qualitative Reaction constatirt werden.

---

[1]) L. 214.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bijodphenol.

Man operirt wie vorhin angegeben, mit der der Gleichung:

$$2\underbrace{C_6H_6O} + J_8 + 2HgO = 2\underbrace{C_6H_4J_2O} + 2HgJ_2 + 2H_2O$$

ausgedrückten Menge von Phenol und Jod, und erhält einen Theil des Productes in der alkoholischen Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des Alkohols bald krystallinisch erstarrt, während ein anderer beim Jodquecksilberrückstand hinterbleibt, woraus er durch Auskochen mit kohlensaurer Kalilösung und Fällung mit Salzsäure erhalten wird.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle werden von der dicken Mutterlauge durch Pressen befreit, und von einer Quantität mitgelöstem und krystallisirtem Jodquecksilber eben so durch Behandlung mit kohlensaurem Kali getrennt. Endlich wird das vereinigte Rohproduct aus verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallisirt.

Das Bijodphenol kann vollkommen farblos erhalten werden, hat jedoch meistens einen Stich ins Graue; die Krystalle aus verdünnter Lösung erhalten, sind weich, seidenglänzend, verfilzt. Sie besitzen einen schwachen aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch, und lösen sich leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Sie sind sublimirbar, werden erst bei hoher Temperatur zersetzt und schmelzen bei 150° C.

Die Analysen von Producten verschiedener Bereitung gaben:

I.	0·3625 Grm. Substanz	0·4935 Grm. Jodsilber.
II.	0·443	0·602
III.	0·689	0·9365

	$\underbrace{C_6H_4J_2O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
J =	73·4	73·6	73·4	73·4

Das Bijodphenol kann mit concentrirtester wässeriger oder alkoholischer Ätzkalilösung stundenlang gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Schmilzt man es mit Kalihydrat in einer Silberschale so lange, bis herausgenommene Proben in Wasser gelöst, und mit einer Säure gesättiget, nicht mehr gefällt werden, behan-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

delt dann die gelöste und abgesättigte Schmelze mit Äther, destillirt diesen ab, so hinterbleibt eine nicht bedeutende Menge eines dickflüssigen braunen Rückstandes, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war, und von dem wir für heute nur angeben können, daß er sicher kein Phloroglucin, dagegen kleine Mengen Brenzcatechin enthält, neben einem dritten der Menge nach geringen Körper, welchen wir noch nicht in einem für die Analyse brauchbaren Zustand darstellen konnten, und von dem wir glauben, daß er nicht sowohl das reine Product der Reaction, als vielmehr deren secundäres Zersetzungsproduct ist. Die Gegenwart der Pyrogallussäure bemühten wir uns vergebens festzustellen.

Mit demselben Resultate verlauft der Vorgang mit Bibromphenol, wie Herr Reim im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann, Weselsky Philipp

Artikel/Article: Über das Bijodphenol. 290-294