Beiträge zur Geschichte des Orcins.

IV. Ueber die Jodderivate des Orcins;

von John Stenhouse.

Eine vorläufige Notiz über diese Verbindungen erschien schon in den *Chemical News* **26**, 279 und im Folgenden theile ich eine ausführliche Beschreibung meiner Experimente mit.

Im Jahre 1864 veröffentlichte ich *) einen Bericht über ein krystallisirtes Trijodorcin, welches ich durch Fällung einer wässerigen Orcinlösung mit einer Lösung von Jodmonochlorid erhalten hatte; ein anderes Jodderivat des Orcins durch diesen Proceß darzustellen gelang mir nicht. Ich hielt es indeß für wahrscheinlich, daß die von Hlasiwetz auf der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Innsbruck mitgetheilte Methode **) zur Darstellung der niederen Substitutionsproducte des Orcins dienen könne. Dieß fand ich bestätigt, denn bei der Behandlung einer ätherischen Lösung von gleichen Moleculargewichten Jod und Orcin mit gefällttem trockenem Quecksilberoxyd trat rasch Entfärbung und Bildung von Monojodorcin ein. Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde der Rückstand aus Benzol krystallisirt, um das Monojodorcin von einem nicht krystallisirenden Oele zu trennen. Zur Beseitigung einer geringen Menge hartnäckig adhäreirenden Jodquecksilbers wurde das aus Benzol krystallisirte Jodorcin aus einer verdünnten wässerigen Lösung von Jodkalium umkrystallisirt. Um eine solche Umkrystallisation aus Jodkaliumlösung zu umgehen, fand ich es rathsam, an Stelle des von Hlasiwetz ursprünglich angewandten Quecksilberoxyds Bleioxyd anzuwenden.

Monojodorcin, $C_7H_7JO_2$. — Man löst 1 Theil reines trockenes Orcin in 6 Theilen Aether, fügt 2 Theile Jod hinzu und schüttelt bis alles Jod gelöst ist; trägt man nun unter fortgesetztem Schütteln nach und nach in kleinen Portionen neue Theile sehr fein gepulvertes Bleioxyd (Bleiglätte) in die ätherische Lösung ein, so erfolgt heftige Einwirkung der Substanzen unter Wärmeentwicklung und die Farbe des Jods verschwindet. Nachdem man den Aether abdestillirt hat, extrahirt man den Rückstand mit heißem Benzol, aus welchem

*) *Journal Chem. Soc.* **17**, 327.**) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **2**, 551.

sich alsdann das Monojodorcin beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung genügt ein dreimaliges abwechselndes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol. Da das Monojodorcin sich in wässriger Lösung beim Kochen theilweise zersetzt, so muß ein längeres Kochen der wässrigen Lösung gelegentlich des Umkrystallisirens möglichst vermieden werden.

Das Monojodorcin krystallisirt in farblosen Prismen, die bei $86,5^{\circ}$ schmelzen, bei höherer Temperatur sich aber unter Entwicklung violetter Joddämpfe zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte fast ohne Wirkung auf das Monojodorcin, während in der Wärme Zersetzung unter Freiwerden von Jod eintritt. Warme Salpetersäure bewirkt unter Entwickeln von Jod- und salpetrigen Dämpfen gleichfalls Zersetzung des Jodorcins. Dasselbe löst sich nur wenig in kaltem, aber leicht in heißem Wasser, Aether und heißem Alkohol, weniger leicht in Benzol und heißem Petroleum, aus welchem es beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt; in Schwefelkohlenstoff löst es sich wenig. Es ist gänzlich frei von dem das reine Orcin charakterisirenden adstringirenden Geschmacke.

Im Vacuum getrocknet ergab die Analyse des Jodorcins die folgenden Resultate :

- I. 0,332 Grm. Substanz gaben 0,311 Jodsilber.
 II. 0,256 Grm. Substanz gaben 0,314 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	33,60	—	33,44
H ₇	7	2,80	—	2,90
J	127	50,80	50,63	—
O ₂	32	12,80	—	—
	250	100,00.		

Monojodresorcin, C₆H₅JO₂. — Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in analoger Weise wie die des Monojodorcins: Man löst 10 Theile Resorcin und 24 Theile Jod in 60 Theilen Aether auf und versetzt die Lösung nach und nach mit ungefähr 110 Theilen Bleioxyd. Nach Entfernung des Aethers und Extraction des Rückstandes mit Benzol wird das Jodresorcin durch Umkrystallisation aus heißem Wasser, in welchem es weit löslicher ist, als die Orcinverbindung, gereinigt. Das Jodresorcin krystallisirt in schwierig farblos zu erhaltenden rhomboëdrischen Prismen, welche bei 67° schmelzen, bei stärkerer Hitze sich aber wie die entsprechende Orcinverbindung zersetzen. Das Jodresorcin ist löslicher in Wasser als Jodorcine, verhält sich aber den übrigen Lösungs-

mitteln gegenüber ebenso wie dieses. Beim Erhitzen mit Salpeter- oder Schwefelsäure wird es wie das Jodorcine zersetzt.

Die Analyse der im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz gab folgende Resultate :

- I. 0,343 Grm. Substanz gaben 0,341 Jodsilber.
- II. 0,357 Grm. Substanz gaben 0,354 Jodsilber.
- III. 0,265 Grm. Substanz gaben 0,298 Kohlensäure und 0,053 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₈	72	30,51	—	—	30,67
H ₆	5	2,12	—	—	2,22
J	127	53,81	53,73	53,58	—
O ₂	32	13,56	—	—	—
	236	100,00.			

Bei der Darstellung des Trijodorcins aus Jodmonochlorid und Orcin wurde die Beobachtung gemacht, daß man eine ziemlich beträchtliche Menge verdünnter Jodchloridlösung zur wässerigen Orcinlösung hinzufügen konnte, ehe ein bleibender Niederschlag von Trijodorcine entstand. Es schien mir, als bildete sich hierbei zuerst ein intermediäres Jodderivat, welches in Wasser leichter löslich ist als Trijodorcine, und bei weiterer Einwirkung von Jodchlorid erst in dieses übergeführt wird. Um mich zu überzeugen, ob diese Vermuthung richtig sei, setzte ich so lange eine verdünnte Lösung von Jodmonochlorid zu einer wässerigen Lösung von Orcin (1 Theil Orcin auf 50 Theile Wasser enthaltend), als der Anfangs entstehende Niederschlag sich beim Schütteln noch löste. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen eine unkrystallisirbare ölige Flüssigkeit, welche in Wasser leicht löslich war und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Jod entwickelte. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus der öligen Flüssigkeit wenige Krystalle von unverändertem Orcin aus.

Ich kann diese Mittheilung nicht schließen, ohne der sehr wirksamen Hülfe Erwähnung zu thun, welche mir mein Assistent, Herr Charles Edward Groves, bei dieser Untersuchung geleistet hat.