

Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während das am Stickstoff befindliche CBr sein Brom fester hält. In der Wärme findet nun wie beim Dibromticonin auch bei dem zuerst entstandenen Monobromticonin,



Spaltung in Methylamin und die



Säure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ statt, welche ihrerseits zu $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zu Pyridyl- β - γ -Dioxybuttersäure reducirt wird. Alle neu aufgefundenen und für den ersten Augenblick überraschenden Thatsachen finden durch diese Annahme ihre einfache Erklärung.

Eine Reihe weiterer Reactionen, namentlich die Einwirkung von Natrium auf die gebromten Derivate des Nicotins, ist noch nicht zu Ende geführt.

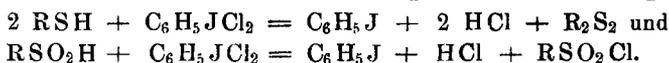
Schliesslich möchte ich Hrn. Dr. Röwer, welcher mich bei Ausführung dieser Untersuchung aufs Eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

60. Robert Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Jodbenzoldichlorids und des Jodosobenzols.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die kürzlich von C. Willgerodt nachgewiesene¹⁾, so höchst bemerkenswerthe Ueberführung seines Jodbenzoldichlorids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$, durch Behandlung mit Kalilauge in Jodosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5(\overset{\text{I}}{\text{JO}})$, liess es interessant genug erscheinen, das Verhalten jenes Dichlorids gegen Mercaptane und auch gegen sulfinsaure Salze festzustellen, um die Frage zu entscheiden, ob dabei von dem Dichloride für seine beiden Chloratome äquivalente Mengen von RS bzw. RSO_2 ²⁾ aufgenommen werden, oder ob, was von vornherein wahrscheinlicher erschien, die Chloratome wie freies Chlor auf die Verbindungen reagiren, diese unter Regeneration von Jodbenzol in Disulfide oder bezw. Halogenanhydride von Sulfonsäuren verwandeln, gemäss den Gleichungen:



¹⁾ Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, des Jodoso- und Jodobenzols. Diese Berichte 25, 3494.

²⁾ R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest bedeutend.

Die nach eingeholter gütiger Erlaubniss des Hrn. Willgerodt angestellten Versuche haben ergeben, dass die letztere Reaction statt findet.

Jodbenzoldichlorid (1 Mol.) und Thiophenol (2 Mol.) wirken, in Chloroform allmählich zusammengebracht, sehr lebhaft unter Entwicklung von Salzsäure auf einander ein. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb ein in der Kälte bald erstarrendes Oel (Ö), welches bei der Destillation mit Wasserdampf Jodbenzol lieferte, das seinerseits in Chloroform mit trockenem Chlor behandelt das so wohl charakterisirte Jodbenzoldichlorid regenerirte. Das mit den Wasserdämpfen nicht Flüchtige des Oeles (Ö) krystallisirte aus Alkohol in kleinen, bei 60° schmelzenden Nadeln und bestand aus Phenyldisulfid.

Analog reagirte das Jodbenzoldichlorid auf benzolsulfinsaures Natrium. Als ein Mol. der ersteren Verbindung in Wasser mit zwei Mol. der letzteren zusammengebracht und das Ganze nur kurze Zeit tüchtig durchgeschüttelt wurde, war das gelbe krystallinische Jodbenzoldichlorid in ein fast farbloses, dickliches Oel (Ö) verwandelt worden, das sich als ein Gemenge von Benzolsulfonchlorid und Jodbenzol erwies. An siedendes wässriges Ammoniak trat dieses unter Zurücklassung von Jodbenzol (nachgewiesen durch Ueberführung in Jodbenzoldichlorid) bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid ab, und bei Behandlung mit wässriger Kalilauge löste es sich unter Bildung von benzolsulfonsaurem Salze auf, indem wiederum Jodbenzol hinterblieb. Das aus der kalischen Lösung dargestellte Salz enthielt nach dem Trocknen 19.8 pCt. Kalium. $C_6H_5SO_3Ka$ verlangt 19.9 pCt. Kalium. Bei der Reaction wurde noch die Bildung eines aus dem öligen Producte (Ö) durch Aether nicht aufnehmbaren Productes in sehr geringer Menge beobachtet, welches aus viel siedendem Alkohol in kleinen undeutlichen Krystallen sich abschied, die zwischen 180° und 190° unter Bräunung schmolzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft verbrannten.

Aehnlich wie Jodbenzoldichlorid wirkt Jodosobenzol auf Thiophenol ein. Als ein Mol. der ersteren langsam mit zwei Mol. der letzteren Verbindung in Alkohol zusammengebracht wurde, entstand unter lebhafter Reaction nach Gleichung:



Jodbenzol (nachgewiesen durch Ueberführung in $C_6H_5JCl_2$) und Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60°).