

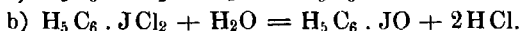
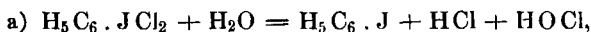
71. C. Willgerodt: Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, der Jodoso- und Jodoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Februar.)

I. Phenyljodidchlorid und Abkömmlinge desselben:

1. Phenyljodidchlorid.

Diese Verbindung reagirt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure, unterchloriger Säure, Jodbenzol und Jodosobenzol nach folgenden Gleichungen:



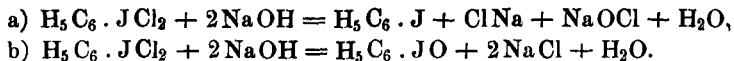
Die sich bildende Salzsäure setzt der Umsetzung eine Grenze. Giesst man indessen von Tag zu Tag die salzsäurehaltigen Flüssigkeiten von den festen, aus Phenyljodidchlorid und Jodosobenzol bestehenden, gelben Massen ab und beschickt letztere alsbald wieder mit destillirtem Wasser, so beginnen obige Prozesse aufs Neue, und man vermag auf diese Weise den festen Rückstand mit Jodosobenzol anzureichern.

Schon nach den ersten Tagen der Einwirkung der zur Reaction vereinigten Körper liess sich aus dem ungelösten Rückstande mit Wasser Jodosobenzol ausziehen: dasselbe wurde mit conc. Salzsäure in Form des Jodidchlorides niedergeschlagen. Nach 2tägiger Einwirkung wurde ein Theil des entstandenen Jodosobenzols dadurch nachgewiesen, dass seine wässrige Lösung bei ca. 90° abgedampft wurde: das so durch Oxydation aus dem Jodosobenzol entstehende Jodbenzol explodirte bei 230°. Nach fünftägiger Behandlung des Jodidchlorides mit Wasser wurde ein Theil des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, wodurch salpetersaures Jodosobenzol erhalten wurde. Ein zweiter Theil der festen Masse wurde bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet und darauf mit Chloroform extrahirt. Die hinterbleibende Substanz explodirte je nach ihrer Reinheit bei 190 — 200° und bestand zum grössten Theil aus Jodosobenzol. Beim Verdunsten der Chloroformlösung schieden sich Krystalle aus, die einen höheren Zersetzungspunkt als das reine Jodidchlorid, nämlich 130—135° zeigten: dieselben sind entweder ein Gemenge von Phenyljodidchlorid und Jodosobenzol oder ein intermediäres Product dieser beiden Körper.

2. Jodosobenzol.

Bei der Darstellung dieser Verbindung mit Laugen bilden sich immer fünf Körper: 1. Chloride der Alkalimetalle, 2. unterchlorig saure Salze der Alkalimetalle, 3. Jodbenzol, 4. Jodosobenzol und 5. Wasser. Das Chlor des Ausgangsmaterials reagirt also zum Theil

wie freies Chlor. Die Umsetzungsgleichungen bei Anwendung von Natriumhydroxyd sind somit die folgenden:



Die unterchlorige Säure lässt sich nach Vollendung der Umsetzung in der alkalisch reagirenden Mutterlauge sehr leicht nachweisen, wenn man dieselbe ansäuert. Das Jodbenzol tritt als Oel zu Tage, wenn man das noch nicht getrocknete Jodosobenzol mit wässrigen Lösungen anorganischer Säuren behandelt; dasselbe lässt sich überdies mit Chloroform und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln dem Jodosobenzol entziehen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich Barytwasser zur Darstellung reinen Jodosobenzols aus dem Grunde nicht eignet, weil man nicht im Stande ist, die nebenbei entstehenden Barytsalze aus demselben vollständig zu entfernen.

3. Jodobenzol.

Früher habe ich bereits mitgeteilt¹⁾, dass sich Jodobenzol aus dem Jodosobenzol bildet, wenn man letzteres trocken bei Luftzutritt auf 90—100° erhitzt; nanmehr ist es mir gelungen festzustellen, dass man sehr reines, in weissen Nadeln krystallisirendes und zwischen 236—237° explodirendes Jodobenzol erhält, wenn man Jodosobenzol in einer Retorte mit Wasser übergiesst und darauf destillirt. Der Sauerstoff der Luft besorgt auch hier die Oxydation des Jodosobenzols; beide, der gegebene und entstehende Körper sind nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, die nur das ölige Jodbenzol mit sich fortführen. Sobald die Oxydation vollendet und das Jodobenzol im siedenden Wasser gelöst ist, wird die wässrige Lösung filtrirt; war dieselbe concentrirt genug, so scheidet sich aus derselben das reine Oxydationsproduct beim Erkalten aus. Das Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch das siedende Wasser fördert den Process.

Eine Jodbestimmung von der so erhaltenen, bei 236 — 237° explodirenden Substanz ergab 53.5 statt 53.8 pCt. Jod.

II. *p*-Tolyljodidchlorid und Derivate desselben:



Diese Verbindung wurde durch Chloriren des *p*-Jodtoluols in Chloroform- und Tetrachlorkohlenstofflösung in 2 verschiedenen Formen erhalten. Aus der Chloroformlösung wurden ursprünglich Nadeln gewonnen, deren Zersetzungspunkt schon bei 85° lag; aus den Kohlenstofftetrachloridlösungen dagegen gingen meist Krystallkörner oder auch wohl gut ausgebildete, von Rhomben umgebene Krystalle hervor, die erst bei 100—118° Zersetzung erlitten. Da beide verschie-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3500.

den krystallisirenden Verbindungen zu demselben Jodosotoluol führen, so ist kaum daran zu zweifeln, dass in ihnen physikalisch isomere Körper vorliegen.

Eine Analyse von Krystallkörnern, deren Zersetzungspunkt bei 118° lag, ergab 24.33 statt 24.56 pCt. Chlor.

Das *p*-Tolyljodidchlorid ist in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Eisessig löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln entweder in Nadeln oder Krystallkörnern aus; so erhält man aus Eisessig schöne weisse Nadeln; aus Kohlenstofftetrachlorid wurden zuerst Nadeln ausgeschieden, dieselben lösten sich indessen über Nacht auf und verwandelten sich in Krystallkörnchen, resp. wohlausgebildete, kleine Kryställchen; letztere, die auch den höheren Zersetzungspunkt haben, scheinen die beständige physikalische Modification zu repräsentiren.

Dem Alkohol gegenüber verhält sich dieses Jodidchlorid gerade so wie das Chlorid des Jodbenzols. Erhitzt man den Alkohol nach dem Eintragen des Jodidchlorides sofort, so gewahrt man Chlorgeruch, später dagegen entwickelt sich ein angenehmer Aldehydgeruch.

2. *p*-Jodosotoluol, $C_6H_4(CH_3)(JO)$.

Man gewinnt diesen Körper, wenn man *p*-Tolyljodidchlorid mit verdünnter Natronlauge behandelt; die Umsetzung geht in diesem Falle langsamer vor sich als mit dem Phenyljodidchlorid. Da als Nebenproduct festes *p*-Jodtoluol entsteht, so hat man die festen rückständigen Massen nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft zu trocknen und darauf mit Chloroform oder Benzol auszuziehen, um zum reinen *p*-Jodosotoluol zu gelangen. Die mit *p*-Jodtoluol behaftete Verbindung explodirte mit geringem Geräusch bei 105 – 108° ; die durch Extraction gereinigte Substanz dagegen explodirt nicht, sie sintert bei 130° zusammen und zersetzt sich erst bei 175 – 178° unter lebhafter Gasentwicklung, indem sie vorher schmilzt. Verbrennungen liessen sich von dem *p*-Jodosotoluol sehr gut ausführen; dieselben führten zu folgenden Resultaten:

Analyse: Gef. Proc.: C 35.90, 36.0, H 3.1, 3.12; Ber. Proc.: C 35.89, H 2.9.

Hinsichtlich der Löslichkeit verhält sich das *p*-Jodosotoluol gerade so wie das Jodosobenzol: es giebt nicht eine einzige Flüssigkeit, woraus man grössere Mengen dieser Verbindungen umkrystallisiren kann; Aether, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol nehmen nur Spuren davon auf, die beim Verdunsten der Lösungsmittel verschmiert ausgeschieden werden. In Eisessig löst sich das *p*-Jodosotoluol mit grosser Leichtigkeit schon in der Kälte unter Bildung eines in durchsichtigen Krystallen anschliessenden Acetates auf. Verdünnte Salpetersäure führt es in salpetersaures

p-Jodosotoluol über, das in woblausgebildeten Säulen oder in Form schöner Krystalldrusen zur Ausscheidung kommt. Das salpetersaure *p*-Jodosotoluol zersetzt sich bei 90–92° ohne Explosion.

Sowohl aus den Acetat- als auch aus den Nitratlösungen vermag man mit verdünnter Salzsäure das *p*-Tolyljodidchlorid auszufällen.

Alle diese Salze, sowie die des Jodosobenzols, des *o*-Jodosotoluols und des *p*-Bromjodosobenzols, die bereits dargestellt sind, zeugen dafür, dass Jodosoverbindungen, die kein zu negatives zusammengesetztes Radical enthalten, zweisäurige Basen sind. Es ist nicht zu verkennen, dass die Jodosoverbindungen eine gewisse Analogie mit den Trialkylsulfhydroxyden zeigen, die einsäurige Basen repräsentiren und selbst Lakmus bläuen. Sollte es noch gelingen die Dialkyljodhydroxyde, $\text{HO} \cdot \text{J}(\text{Alkyl})_2$, darzustellen, so ist auf Grund der Kenntnisse der Jodosoverbindungen jetzt schon vorauszusehen, dass dieselben starke einsäurige Basen sein werden.

3. *p*-Jodotoluol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{JO}_2)$.

Kocht man frisch gefälltes oder auch an der Luft getrocknetes *p*-Jodosotoluol bei Luftzutritt in einer Retorte mit Wasser, so wird mit den Wasserdämpfen nur das bei der Darstellung der Jodosoverbindung als Nebenproduct auftretende *p*-Jodtoluol übergetrieben, das *p*-Jodosotoluol dagegen bleibt vollständig zurück und oxydirt sich nach und nach zu Jodotoluol, das sich in dem siedenden Wasser auflöst. Nach dem Filtriren scheidet sich beim Erkalten solcher Lösungen das *p*-Jodotoluol in prachtvoll atlasglänzenden, weissen, langen, dünnen, schmalen Lamellen aus. Die letzten Reste dieser Verbindung gewinnt man aus den Mutterlaugen, wenn man diese zur Trockne verdampft.

Das reine *p*-Jodotoluol explodirt nur mit schwachem Knall bei 228°; ist die Verbindung noch nicht vollständig rein, so erfolgt die Explosion schon bei 220°.

Eine Verbrennung des *p*-Jodotoluols, die sich ohne Unfall ausführen liess, ergab die folgenden Daten:

Analyse: Gef. Proc.: C 33.53, H 2.9; ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{JO}_2$ Proc.: C 33.60, H 2.8.

Die einzig brauchbaren, billigeren Lösungsmittel zum Umkrystallisiren dieser Substanz sind destillirtes Wasser und Eisessig; alle neutralen organischen Flüssigkeiten, das Xylol mit inbegriffen, lösen meist nur Spuren von dem *p*-Jodotoluol auf.

III. *o*-Tolyljodidchlorid und Derivate desselben:

1. Das *o*-Tolyljodidchlorid

krystallisirt wie die isomere *p*-Verbindung in Krystallkörnern, deren Zersetzungspunkt bei ca. 91° liegt; schon vor dem Zerfall sintern die Krystalle zusammen; es ist diese Verbindung in allen organischen

Lösungsmitteln leichter löslich als das *p*-Tolyljodidchlorid. — Durch Titrierung des durch das Chlor aus Jodkalium freigemachten Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 24.25 statt 24.56 pCt. Chlor gefunden.

2. Das *o*-Jodosotoluol

bildet sich bei der Behandlung des ihm entsprechenden Chlorides mit verdünnter Natronlauge weit schneller als die *p*-Verbindung aus dem *p*-Tolyljodidchlorid; es hat dasselbe nur einen geringen gelblichen Stich und ist somit fast weiss gefärbt. Die Form dieser Substanz ist wie die aller bis jetzt dargestellten Jodosoverbindungen amorph; auch der Geruch gleicht dem des *p*-Jodosotoluols und dem des Jodosobenzols; nach dem Ausziehen der einfachen Jodverbindungen verbreiten die Jodosoverbindungen den unangenehmen Geruch der Blüten der *Castanea vesca* und der Blüten des Berberitzenstrauches.

Das *o*-Jodosobenzol explodirt nur mit schwachem Knall bei ungefähr 178°; die Löslichkeit desselben harmonirt mit der der *p*-Verbindung. Eisessig und Salpetersäure führen bei der Auflösung der Base zu den entsprechenden Salzen.

3. Das *o*-Jodotoluol

entsteht durch Kochen des *o*-Jodosotoluols mit Wasser bei Luftzutritt; es scheidet sich schwieriger aus der wässrigen Lösung aus als die isomere *p*-Verbindung und ist nicht so krystallbildungsfähig als diese. Ausser dem Wasser sind für diesen Körper noch Alkohol und Eisessig als Lösungsmittel zu erwähnen. Die weissen krystallinischen Massen des *o*-Jodosotoluols explodiren bei 210° mit schwachem Knall.

IV. *p*-Bromjodosobenzol und *p*-Bromjodobenzol:

1. *p*-Bromjodosobenzol, $C_6H_4Br(JO)$,

muss, um es in reinem Zustande zu erhalten, nach seiner Erzeugung von dem ihm anhängenden festen *p*-Bromjodobenzol befreit werden; dies geschieht durch Ausziehen der getrockneten Rohsubstanz mit irgend einem neutralen organischen Lösungsmittel. Die alsdann zurückbleibende unlösliche Substanz ist amorph und hellgelb gefärbt; beim Erhitzen fängt sie an, sich bei 185° zu zersetzen, bei 200° findet eine lebhaft Gasentwicklung statt. Unreines *p*-Bromjodosobenzol explodirte schwach bei 130°.

Bei einer Halogenbestimmung des vorstehenden Körpers wurden 69.4 statt 69.2 pCt. Bromjod gefunden.

Das *p*-Bromjodosobenzol bildet ebensowohl ein Acetat als auch ein Nitrat, letzteres krystallisirt in gelblichen Nadeln, die bei 96 bis 97° unter Zersetzung schmelzen.

2. *p*-Bromjodobenzol, $C_6H_4Br(JO_2)$,

bildet sich weit langsamer beim Kochen mit Wasser als alle bis jetzt von mir dargestellten Jodverbindungen; der Grund für diese Erschei-

nung muss in der schweren Lösbarkeit dieses Körpers in Wasser gesucht werden. Nach tagelangem Kochen gelangt man jedoch zum Ziele: die siedende Flüssigkeit enthält alsdann *p*-Bromjodobenzol, das sich aus derselben fast amorph ausscheidet. Die so erhaltene, weisse Masse hat einen Explosionspunkt von 220° , wird dieselbe aber nochmals aus Eisessig, worin sie sich sehr schwer auflöst, umkrystallisirt, so erhält man kurze, weisse, wohlausgebildete Blättchen, die meist zu Rosetten zusammentreten, deren Explosionspunkt bei 240° liegt.

V. *p*-Nitrojosobenzol, $C_6H_4NO_2(JO)$.

Beim Behandeln des schön krystallisirenden *p*-Nitrophenyljodidchlorides mit verdünnter Natronlauge gelangt man zum *p*-Nitrojosobenzol, vermengt mit *p*-Nitrojodbenzol. Nach dem Ausziehen des letzteren mit Chloroform hinterbleibt das *p*-Nitrojosobenzol, das alsdann eine eigelbe Farbe zeigt und schon bei 78° ohne Knall explodirt.

Bei der Jodbestimmung dieser Verbindung wurden 48.3 statt 47.91 pCt. Jod gefunden.

Freiburg i. B., den 10. Februar 1893.

72. E. Winterstein: Zur Kenntniss des Tunicins.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von C. Schmidt¹⁾ in den Mänteln von *Ascidia mammillaris* entdeckte, nach späteren Untersuchungen²⁾ auch in anderen Tunicaten vorkommende und von Berthelot³⁾ mit dem Namen Tunicin belegte, sonst auch als Thiercellulose bezeichnete Substanz ist ausser vom Entdecker von verschiedenen Forschern⁴⁾ untersucht und als ein der Pflanzencellulose nahestehender Stoff erkannt worden; auch hat

¹⁾ Ann. d. Chem. 54, 318.

²⁾ Nach den neuesten Untersuchungen von H. Ambronn (Mittheilung aus der zoologischen Station zu Neapel 9, 475—478; Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie 20, 318) ist Tunicin (Thiercellulose) auch in den Chitinhüllen vieler Arthropoden, ferner bei einigen Schnecken und Muscheln nachgewiesen.

³⁾ Ann. de chim. et phys. 56, 149; Compt. rend. 47, 227.

⁴⁾ Ausser den genannten liegen noch folgende Arbeiten vor: Löwig und Köllicker, Journ. f. prakt. Chem. 37, 439; Ann. des sciences nat. III. Série 5, 193. Payen mit Dumas und Boussingnault, Ann. des sciences nat. III. Série 5. Schäfer, Ann. d. Chem. 160, 312. R. Schütze, Mittheilung des pharm. Instituts Erlangen 2, 280—281; Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie 19, 328.