

357. C. Willgerodt: Ueber Jodoso- und Jodopseudocumol.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Pseudocumyljodidchlorid, $C_6H_2CH_3CH_3CH_3(JCl_2)$.

Leitet man in eine sehr concentrirte, durch eine Kältemischung gekühlte Chloroformlösung des Jodpseudocumols der Formel $C_6H_2CH_3CH_3CH_3J$ Chlor ein, so scheidet sich aus derselben eine gelbe, scheinbar amorphe Masse aus, während das von derselben erhaltene Filtrat ziemlich lange, gelbe Säulen liefert. Das aus Chloroformlösungen dargestellte Pseudocumyljodidchlorid ist leicht zersetzlich und hält sich aus diesem Grunde nicht lange; es verhält sich ganz ähnlich wie das β -Naphtyljodidchlorid; beim Liegen an der Luft fängt es in manchen Fällen an zu rauchen und zersetzt sich bald darauf unter Aufschäumen. Das aus Chloroform gewonnene, zwischen Fließpapier getrocknete Pseudocumyljodidchlorid zersetzte sich schon bei ungefähr 40° . Weit beständiger als dieses Product sind diejenigen Prismen, die auskrystallisiren, wenn man in eine Eisessiglösung des Jodpseudocumols Chlor einleitet. Die auf diesem Wege dargestellten Krystalle schmelzen und zersetzen sich gleichzeitig bei ca. $67-68^\circ$; steigert man die Temperatur auf 70° , so tritt lebhaftes Aufschäumen ein. Breitet man solche Prismen auf einem Uhrglase aus und lässt sie an der Luft stehen, so zersetzen sie sich langsam, selbst nach einem Monate ist alsdann ihre gelbe Farbe noch nicht gänzlich verschwunden. — Beim Titriren des aus Jodkaliumlösungen durch dieses Jodidchlorid ausgeschiedenen Jodes mittels unterschwefligsaurem Natron wurden statt 22.39 pCt. nur 12.7 und 8.66 pCt. Chlor gefunden, ein Beweis dafür, dass sich das Pseudocumyljodidchlorid während des Titrirens in sich selbst derartig umsetzen muss, dass es nach der stattgefundenen Reaction kein Chlor mehr abzugeben vermag. Höchst wahrscheinlich geht das Pseudocumyljodidchlorid bei seiner Umwandlung in ein Chlorjodpseudocumol über. Für diese Ansicht spricht die Thatsache, dass dasjenige Pseudocumyljodidchlorid, welches aus Chloroformlösungen erhalten worden war, beim Trocknen an der Luft teigig wurde und dabei stark rauchte; wurden solche weiche Massen, die meist einen rothen Teint angenommen hatten, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, so wurden sehr schöne, lange, weisse Nadeln erhalten, die zwischen $155-160^\circ$ schmolzen. Ich behalte mir vor, die Art der scheinbar von selbst eintretenden Umsetzung des Pseudocumyljodidchlorids und die dabei entstehenden Körper genauer zu studiren.

2. Jodosopseudocumol, $C_6H_2CH_3CH_3CH_3(JO)$.

Wird das aus Eisessig- oder auch Chloroformlösungen erhaltene Jodidchlorid mit Laugen oder mit Lösungen von Kalium- oder Na-

triumcarbonat geschüttelt oder verrieben, so geht es binnen kurzer Zeit in eine fast weisse Masse über; wird dieselbe an der Luft getrocknet und darauf mit Chloroform ausgeschüttelt, um das Jodpseudocumol zu entfernen, so wird sie gallertartig. Von dieser Gallerte filtrire man die Chloroformlösung ab und trockne erstere. Durch vorstehende Operationen gewinnt man schliesslich das Jodosopseudocumol in Form eines hellgelben amorphen Pulvers. — Das gereinigte und getrocknete Jodosopseudocumol ist fast unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Wasser; auch in Alkohol löst es sich schwer; beim Erkalten der alkoholischen Lösung erstarrt dieselbe vollständig zu einer Gallerte, aus der sich beim Verschwinden des Alkohols die amorphe Jodosoverbindung ausscheidet. In Eisessig löst sich das Jodosopseudocumol leichter auf; aber auch hier wurde beim Erkalten der Lösung eine Gallerte enthalten; sehr wahrscheinlich ist in derselben das Acetat enthalten.

Beim Titriren des Jodosopseudocumols wurden 5.86 statt 6.11 pCt. Sauerstoff gefunden; bei der Ausführung der Analyse darf nicht zu wenig Eisessig zu der wässrigen Jodkaliumlösung gesetzt werden, weil sich sonst das entstehende Jodpseudocumol ausscheidet, Jod auflöst und dadurch die Umsetzung desselben mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons sehr erschwert. — Erhitzt man Jodosopseudocumol im Schmelzpunktröhrchen, so ändert sich seine Farbe bei ungefähr $120-125^{\circ}$; diese Farbwanlung dürfte wohl mit seiner Umsetzung zusammenhängen; steigert man die Temperatur dann weiter auf $150-155^{\circ}$, so schrumpfen die Massen zusammen, sie schmelzen aber erst bei 171° und nehmen dabei eine gelbe Farbe an; bei 173 bis 175° tritt starkes Aufschäumen und Rothfärbung der Flüssigkeit ein. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass dem Jodosopseudocumol der Geruch der Jodosverbindungen eigen ist.

3. Jodopseudocumol, $C_6H_2CH_3CH_3CH_3(JO_2)$.

Um das Jodopseudocumol rasch und ohne Umstände darzustellen, verfähre man folgendermaassen: Man setze das entsprechende Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge um, filtrire das entstandene Jodosopseudocumol ab, wasche es mit Wasser aus und koche es alsdann sofort mit Wasser; vereinigt man nach vollzogener Umsetzung drei bis vier der hintereinander erfolgten wässrigen Abkochungen, so scheiden sich beim Eindampfen derselben weisse, weiche Nadeln aus, die sich bei 210° unter Verpuffung zersetzen. Löst man die aus Wasser erhaltenen weissen Krystallmassen in Eisessig auf, so erstarrt eine solche Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte, und wenn man letztere vollständig zur Trockne eindampft, so restiren auch hier wieder kleine weisse, weiche Nadelchen, deren Explosionspunkt in-

dessen auf 212° gestiegen ist. Das Jodopseudocumol ist in Aether und Benzol unlöslich, in Chloroform ist es sehr schwer löslich und scheidet sich aus solcher Lösung in Form feiner, geschlängelter Nadelchen oder Fädchen aus. Heisse alkoholische Lösungen dieser Verbindung erstarren beim Erkalten zu durchsichtigen Gallerten von solcher Consistenz, dass man die Gefässe, worin sie sich befinden, umdrehen kann, ohne dass Flüssigkeiten ablaufen. Nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols hinterbleiben weissliche Massen zurück.

Beim Titiren des bei 212° ohne Knall verpuffenden Jodopseudocumols wurden 11.69 pCt. statt 11.51 pCt. Sauerstoff gefunden.

Um die im Vorstehenden besprochenen Körper mit ihren hauptsächlichsten Eigenschaften rasch überblicken zu können, gebe ich folgende Tabelle:

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
$C_6H_2(CH_3)_3JCl_2$. .	gelb	Pulver oder Prismen	$67-68^{\circ}$
$C_6H_2(CH_3)_3JO$. . .	hellgelb	amorph	Schmp. d. bereits umgesetzten Subst. geg. 171°
$C_6H_2(CH_3)_3JO_2$. .	weiss	weiche Nadelchen oder Fädchen	Explosionspunkt 212° .

358. F. W. Küster: Zur jodometrischen Bestimmung von β -Naphtol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg a. L.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

In diesen Berichten (23, 2754) beschrieben vor einigen Jahren J. Messinger und G. Vortmann ein Verfahren, das gestatten sollte, ausser anderen Phenolen auch das β -Naphtol in alkalischer Lösung jodometrisch scharf zu bestimmen. Bei einem Versuch, die fragliche Methode zu benutzen¹⁾, stiess ich aber auf unerwartete Schwierigkeiten, und ich erhielt Resultate, welche mit den aus guten Gründen zu erwartenden nicht recht in Einklang zu bringen waren. Ich ging deshalb zur Prüfung der Methode über.

0.2910 g sorgfältigst gereinigtes und frisch im Vacuum destillirtes β -Naphtol wurden in 3 ccm 3.6fach normaler Natronlauge (also etwa 5 NaOH auf 1 $C_{10}H_7OH$) gelöst und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden wechselnde Mengen nach der l. c.

¹⁾ Für andere Phenole, als β -Naphtol, habe ich die Methode nicht anzuwenden versucht.