

Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden mit Wasser behandelt, von geringen Mengen einer halbfesten Masse abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedenen Säuren mit warmem, verdünntem Ammoniak in Ammoniumsalze übergeführt. Nach dem Erkalten wurden die Lösungen von dem ausgeschiedenen Ammoniumsalze der bei 131° schmelzenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäure abfiltrirt, hierauf sowohl aus dem Niederschlag, wie dem Filtrate die Säuren getrennt und in Freiheit gesetzt. Das bei 28° schmelzende Zimmtsäureäthylester-Allodibromid lieferte ein Gemisch von 0.8 g der bei 120° und 1.2 g der bei 131° schmelzenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäure, während das bei 74° schmelzende Dibromid nur etwa 0.1 g der niedriger und 1 g der höher schmelzenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäure lieferte. Bei einer zweiten analogen Versuchsreihe wurden die gleichen Resultate erhalten.

Bemerkenswerth erscheint, dass das Zimmtsäuredibromid (Schmp. 201°), welches dem bei 74° schmelzenden Aethylesterdibromid entspricht, beim Zersetzen mit Natron ein Gemisch der beiden  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren liefert, in welchem das niedrig schmelzende Stereomere vorherrscht<sup>1)</sup>, woraus hervorgeht, dass Ersatz des Carboxylwasserstoffes durch Aethyl einen wesentlichen Einfluss auf das Bildungsverhältniss der entstehenden  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren zur Folge haben muss<sup>2)</sup>.

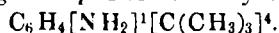
Tufts College, Mass., U. S. A.

#### 543. C. Willgerodt und Eberhard Rampacher: Ueber Derivate des *p*-Tertiärbutyljodbenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 21. October 1901.)

##### 1. Darstellung des *p*-Tertiärbutylamido- und *p*-Tertiärbutyljod-Benzols.

###### 1. Darstellung des *p*-Tertiärbutylamidobenzols,



Im Jahre 1881 wurde von Studer<sup>3)</sup> durch Erhitzen von äquimolekularen Mengen Isobutylalkohol und salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohre auf ca. 230° eine Base dargestellt, die er als *p*-Isobutylamidobenzol bezeichnete. Erst 10 Jahre später wies Senkowski<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Glaser, Ann. d. Chem. 143, 330.

<sup>2)</sup> Die Frage, in wie weit die Reduction der durch Addition von Bromwasserstoffsäure an Acetylsäuren entstehenden Bromäthylensäuren zu Gemischen von Iso- und Allo-Säuren führt, wird gegenwärtig in meinem Laboratorium untersucht.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 211, 236.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 2974 [1891].

nach, dass in dieser alkylirten Base nicht das Radical des Isobutylalkohols, sondern das des Trimethylcarbinols enthalten ist. Der Isobutylalkohol erleidet also in Folge des Erhitzens im geschlossenen Rohr eine Umlagerung, das primäre Isobutylradical geht in das tertiäre Butylradical über. Als Beweis hierfür giebt Senkowski folgende Thatsachen an:

1. Das von Liebmann <sup>1)</sup> dargestellte *p*-Isobutylphenol ist identisch mit Senkowski's Tertiärbutylphenol, das er durch die Kalischnmelze aus der *p*-Sulfosäure des Phenyltrimethylmethans erhalten hat <sup>2)</sup>.

2. Das Studer'sche Phenisobutylamin lässt sich vollständig identificiren mit dem *p*-Amidophenyltrimethylmethan, erhalten von Senkowski <sup>3)</sup> durch Reduction des *p*-Nitrophenyltrimethylmethans.

3. Die Aminbase von Studer, in den Kohlenwasserstoff übergeführt, liefert ein mit dem Phenyltrimethylmethan identisches Product.

4. Das von Goldschmidt <sup>4)</sup> dargestellte Isobutylbenzol ist ebenfalls identisch mit Phenyltrimethylmethan.

Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, dass durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf Anilinchlorhydrat das salzsaure Salz des *p*-Tertiärbutylamidobenzols entsteht. Die Ausbeute an reiner Base nach dem Studer'schen Verfahren beträgt nur 20–25 pCt. der theoretischen. Weit besser ist die Vorschrift zur Darstellung alkylirter Amidobenzole von Louis <sup>5)</sup>, der eine Mischung äquimolekularer Mengen von Anilin und Alkohol im geschlossenen Rohr einer Temperatur von 240° bei Anwesenheit eines Wasser entziehenden Mittels, wie Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink, aussetzt und dabei eine Ausbeute von 40–50 pCt. erhält. Diese Vorschrift ist für uns bei der Darstellung des *p*-Tertiärbutylamidobenzols maassgebend gewesen. Wir beschickten eine 50 cm lange, dickwandige, an beiden Seiten offene und mit Gewinden versehene, schmiedeeiserne Röhre, von ca. 6 cm Durchmesser, nachdem die eine Seite durch einen Deckel verschlossen war, mit 150 g Isobutylalkohol, 190 g Anilin und 275 g Chlorzink. Hierauf wurde die Röhre, nachdem der zweite Deckel aufgeschraubt worden war, 6–8 Stdn. auf 240° erhitzt. Der bei so hoher Temperatur in der Röhre herrschende Druck ist ein sehr grosser; es wird der Autoclav aus diesem Grunde sehr leicht undicht. Als einzig brauchbares Dichtungsmittel erwiesen sich Kupferscheiben, die in die Deckel eingelegt wurden. Das Oeffnen der Röhre nach vollendeter Reaction muss mit Vorsicht geschehen, da selbst nach vollständigem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1842 [1881].    <sup>2)</sup> Ebendasselbst 23, 2418 [1890].

<sup>3)</sup> Ebendasselbst 23, 2416 [1890].

<sup>4)</sup> Ebendasselbst 15, 1066 und 1425 [1882].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 16, 114 [1883].

Erkalten noch ein erheblicher Druck im Innern derselben herrscht. Das Reactionsproduct stellt eine gelbe, harte, homogene Masse von krystallinischer Structur dar. Um aus derselben das *p*-Tertiärbutylamidobenzol zu gewinnen, löse man sie in concentrirter Salzsäure auf und übersättige die Lösung nach dem Erkalten in einem solchen Maasse mit Natronlauge, dass das zunächst in grosser Menge sich ausscheidende Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Die freie Base sammelt sich alsdann als schwarzbraunes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit. Mit Aether aufgenommen und der Destillation unterworfen, geht bei 200—227° fast nur Anilin über. Die von 227—247° siedende Fraction enthält das *p*-Tertiärbutylamidobenzol; wird dieselbe nochmals destillirt, so bleibt das Thermometer — abgesehen von dem geringen Vor- und Nachlauf — stationär zwischen 235—240° (uncorr.). Vollständig rein wurde die Base mit Hilfe des schwefelsauren Salzes hergestellt; dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 215° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen, in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich löslich, in Aether aber unlöslich sind. Wengleich genau nach den Vorschriften von Louis<sup>1)</sup> gearbeitet wurde, konnte das Sulfat, wie derselbe angiebt, in Blättchen nicht erhalten werden.

$C_{20}H_{32}N_2O_4S$ . Ber.  $H_2SO_4$  24.74. Gef.  $H_2SO_4$  24.62.

Das aus diesem Sulfat durch Zusatz von Ammoniak frei gemachte *p*-Tertiärbutylamidobenzol siedet bei 237° (uncorr.). Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die einen unangenehmen Geruch besitzt und sich sehr rasch gelb und schliesslich rothbraun färbt.

$C_{10}H_{15}N$ . Ber. N 9.40. Gef. N 9.61.

¶ 2. Ueberführung des *p*-Tertiärbutylamidobenzols in das *p*-Tertiärbutyljodbenzol. Bei der Ueberführung des *p*-Tertiärbutylamidobenzols in das *p*-Tertiärbutyljodbenzol brachten wir die Griess'sche<sup>2)</sup> Reaction in Anwendung. Durch Versuche wurde festgestellt, dass die Prozesse der Diazotirung und Jodirung am besten in salzsaurer Lösung vor sich gehen. Man löse zunächst 50 g der Base in 160 g concentrirter Salzsäure und verdünne die Lösung nach und nach mit 600 g Wasser unter stetem Rühren mittels einer Turbine. Dadurch wird der grösste Theil des salzsauren Salzes in äusserst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden. Ist dies geschehen, so kühle man das Gemisch auf  $-5^{\circ}$  ab und lasse zu demselben eine Lösung von 24 g Natriumnitrit in 150 g Wasser unter beständigem Umrühren hinzutropfen, wobei zu beobachten ist, dass die Reactionswärme nicht über  $0^{\circ}$  steigt. In die klare, röthliche Lösung des Salzes der Diazoverbindung trage man langsam 57 g Jodkalium, gelöst in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 115 [1883].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 137, 76.

200 g Wasser, ein. Die hierbei auftretende Stickstoffentwicklung ist sehr lebhaft und darum Kühlung geboten. Erst einige Stunden später erwärme man das Reactionsgemisch auf einem Wasserbade bis zur völligen Umsetzung der Diazoverbindung. Das am Boden des Gefäßes sich ansammelnde schwarze Oel wird alkalisch gemacht und dann mit Wasserdampf überdestillirt. Das *p*-Tertiärbutyljodbenzol geht als klares, hellgelbes Oel über. Man löse dasselbe in Aether, trockne es mittels Chlorcalcium, destillire den Aether ab und fractionire das restirende Oel über einem Stückchen Aetznatron. Der Siedepunkt des so gewonnenen Butyljodbenzols liegt bei 251° (uncorr.). Eine Correction dieser Siedetemperatur ergab 255—256°, also einen Werth, der mit dem von Pahl<sup>1)</sup> angegebenen übereinstimmt. Die Ausbeute an reinem Jodproduct, das ein aromatisch riechendes, stark Licht brechendes Oel darstellt, beträgt gegen 78 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

$C_{10}H_{13}J$ . Ber. J 48.84. Gef. J 48.80.

## II. *p*-Tertiärbutyljodosobenzol und einige Salze desselben.

1. *p*-Tertiärbutyljodosobenzol,  $C_6H_4(C_4H_9)(JO)$ , lässt sich aus dem Jodidchlorid nur mit Sodalösung, aber nicht mit Natronlauge darstellen. Selbst bei Verwendung einer 2-procentigen Lauge wurde das Butyljodbenzol zurückgebildet. Aus diesem Grunde trage man frisch bereitetes Jodidchlorid in kleinen Portionen in eine 5-procentige Sodalösung ein und rühre das Reactionsgemisch 8—10 Stunden mit Hülfe einer Turbine tüchtig um. Die Jodosobase lässt sich auf gebranntem Thon nicht vollständig trocknen, weil ihr nennenswerthe Mengen des öligen Jodkörpers anhängen. Zieht man denselben mit Ligroin aus, so hinterbleibt das Butyljodosobenzol als weisses, körniges Pulver zurück, das sich längere Zeit hält. Entzieht man das Oel nicht, so verschmiert die feste Masse schon binnen kurzer Zeit.

Das *p*-Tertiärbutyljodosobenzol zersetzt sich bei 189° (uncorr.); es zeigt den allen Jodosoverbindungen eigenthümlichen Geruch in hohem Maasse; in Wasser ist es fast unlöslich, etwas löslich dagegen in Aether, aus dem es sich amorph ausscheidet.

Versetzt man die alkalische Mutterlauge der Jodosobase mit schwefliger Säure, so fällt nur ein geringer Niederschlag von Jodiniumjodid in Form einer milchigen Trübung aus.

$C_{10}H_{13}JO$ . Ber. O, act., 5.79. Gef. O, act., 5.74.

2. *p*-Tertiärbutylphenyljodidchlorid,  $C_6H_4(C_4H_9)(JCl_2)$ . Bei der Darstellung des Jodidchlorids wurden je 20 g *p*-Tertiärbutyljodbenzol in der vierfachen Menge Chloroform gelöst und unter Kühlung bis zur Sättigung chlorirt. Um das Jodidchlorid zur Abscheidung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1233 [1884].

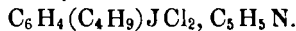
zu bringen, gossen wir die Lösung unter Umrühren in das Zehnfache ihres Volumens Ligroin. Das ausgeschiedene Jodidchlorid ist rasch abzusaugen, mit Ligroin und schliesslich mit etwas Eisessig auszuwaschen, auf gebrannten Thon zu streichen und zwischen Fließpapier abzapfen. So erhält man das Product in wenigen Minuten trocken. Es krystallisirt in kleinen, schwefelgelben Nadelchen, die sich schon bei 74° (uncorr.) zersetzen und sich leicht in Chloroform, Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig lösen. Schon nach kurzer Zeit verliert es einen Theil seines Chlors, ohne jedoch sein Ansehen wesentlich zu verändern.

$C_{10}H_{13}Cl_2J$ . Ber. Cl, act., 21.45. Gef. Cl, act., 20.75.

Additionelle Verbindung des *p*-Tertiärbutylphenyljodidchlorids mit Pyridin. Fügt man zu einer Lösung des *p*-Tertiärbutylphenyljodidchlorids in reinem Benzol eine berechnete Menge Pyridin, so scheidet sich eine gelbe, krystallinische Masse aus, die, mit Aether ausgewaschen, weisse, verfilzte Nadelchen darstellt. In Benzol sind dieselben löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 124° (uncorr.).

$C_{15}H_{18}Cl_2JN$ . Ber. Hal. 48.29. Gef. Hal. 47.86.

Das Pyridin-Additionsproduct hat also die Formel



3. *p*-Tertiärbutylphenyljodacetat,  $C_6H_4(C_4H_9)J(O_2C.CH_3)_2$ . Löst man *p*-Tertiärbutyljodosobenzol in warmem Eisessig auf, so krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels das Acetat in schönen, durchsichtigen Prismen, die in der Wärme opak werden und Glanz und Durchsichtigkeit verlieren.

Bei 95° (uncorr.) schmilzt das Salz zu einer klaren Flüssigkeit; es ist leicht in Chloroform, schwieriger in Aether löslich, in Ligroin ist es unlöslich.

$C_{14}H_{19}JO_4$ . Ber. O, act., 4.23. Gef. O, act., 4.36.

### III. *p*-Tertiärbutyljodobenzol, $C_6H_4(C_4H_9)(JO_2)$ .

Mit Erfolg lässt sich das *p*-Tertiärbutylphenyljodidchlorid mittels einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium in die Jodoverbindung überführen. — Zur Darstellung der Natriumhypochloritlösung versetzt man eine gesättigte, wässrige Chlorkalklösung solange mit Soda, bis kein kohlen-saures Calcium mehr ausfällt. Nach dem Abfiltriren des Letzteren ist die Lösung zum Gebrauch fertig. — In eine solche Lösung trage man frisch bereitetes Jodidchlorid ein und rühre das Reactionsgemisch ungefähr 48 Stunden mittels einer Turbine. Ein Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beschleunigt die Umsetzung wesentlich. Bei dieser Bearbeitung verliert das Jodidchlorid allmählich seine gelbe Farbe und geht in eine weisse, flockige Masse über. Die Ausbeute an reinem Jodkörper beträgt gegen 90 pCt. der berechneten Menge.

Das *p*-Tertiärbutyljodobenzol ist eine rein weisse, körnige Substanz, die bei 201° (uncorr.) mit starkem Knall explodirt. In Wasser löst es äusserst wenig, in Eisessig dagegen leicht löslich.

$C_{10}H_{13}JO_2$ . Ber. O, act., 10.96. Gef. O, act., 10.90.

#### IV. Jodiniumverbindungen.

##### a) Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.

##### 1. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd, $[C_6H_4(C_4H_9)]_2J.OH$ ,

ist nur in wässriger, stark alkalisch reagirender Lösung bekannt, die beim Verdunsten des Wassers über Aetzkali stets in eine halbflüssige, schmierige Masse übergeht; in festem Zustande konnte die Base nicht erhalten werden.

##### 2. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid, $[C_6H_4(C_4H_9)]_2J.Cl$ ,

ist weiss, mikrokristallinisch, löst sich schwierig in heissem Wasser, leichter in Alkohol, wird aber aus dieser Lösung durch Aether ausgefällt. Das Salz schmilzt bei 157° (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es entsteht als weisser Niederschlag, wenn man die Lösung der Base mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorammonium versetzt.

$C_{20}H_{26}JCl$ . Ber. J 29.44, Cl 8.28.  
 Gef. » 29.48, » 8.27.

##### 3. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumbromid, $[C_6H_4(C_4H_9)]_2J.Br$ .

Das Bromid fällt sofort weiss, amorph aus, wenn die Lösung der Base einen Zusatz von Bromkalium erhält. Es löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether ausgefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 144° (uncorr.).

$C_{20}H_{26}JBr$ . Ber. Hal. 43.76. Gef. Hal. 43.59.

##### 4. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumjodid, $[C_6H_4(C_4H_9)]_2J.J$ .

Werden nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann<sup>1)</sup> äquimolekulare Mengen von Jodoso- und Jodo-*p*-Tertiärbutylbenzol mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd bei 60° des Reaktionsgemenges mittels einer Turbine gerührt, so befindet sich nach einigen Tagen in der Lösung neben der freien Jodiniumbase auch das Jodat derselben. Durch Zusatz von einer Jodkaliumlösung zum Filtrat scheidet sich das Jodiniumjodid aus. Dasselbe schmilzt bei 142° (un-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 502 [1894].

corr.) unter starker Jodabscheidung. Die gelbe, amorphe Verbindung ist schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich.

$C_{20}H_{26}J_2$ . Ber. J 48.84. Gef. J 48.74.

Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

5. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumperjodid,  $[C_6H_4(C_4H_9)]_2J \cdot J \overset{J}{\ltimes}$ . — Verreibt man das Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumjodid mit Alkohol und fügt darauf eine alkoholische Jodlösung hinzu, so nimmt das Jodid noch 2 Jodatome auf. Das entstehende Perjodid scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in Form kleiner, schwarzbrauner Nadeln ab, die sich bei  $138^\circ$  (uncorr.) unter Abscheidung von Joddämpfen zersetzen.

$C_{20}H_{26}J_4$ . Ber. J 65.63. Gef. J 65.36.

6. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumnitrat,  $[C_6H_4(C_4H_9)]_2J \cdot O_3N$ . Versetzt man eine Lösung der Jodiniumbase mit verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat zunächst in weissen Flocken ab, die sich aber schon nach kurzem Stehen zu sehr harten Klumpen zusammenballen. Nach dem Trocknen lassen sich dieselben zu einem weissen, mikrokristallinischen Pulver zerreiben. Das Nitrat schmilzt bei  $142^\circ$  (uncorr.) unter Zersetzung; es ist in Wasser sehr schwer, leichter dagegen in Alkohol und in Aether löslich.

$C_{20}H_{26}JO_3N$ . Ber. N 3.08. Gef. N 3.26.

7. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumpyrochromat,  $[(C_6H_4 \cdot C_4H_9)_2J]_2(Cr_2O_7)$ , fällt beim Zusatz von Kaliumbichromatlösung zur Lösung der Jodiniumbase gelb, amorph aus. In Wasser und Alkohol ist es sehr schwer löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei  $105^\circ$  (uncorr.).

$C_{40}H_{52}J_2O_7Cr_2$ . Ber. Cr 10.38. Gef. Cr 10.21.

8. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_6H_4 \cdot C_4H_9)_2JCl]_2, PtCl_4$ . Löst man das Jodiniumchlorid in Alkohol und vereinigt eine solche Lösung mit einer alkoholischen Platinchloridlösung, so entsteht das Platindoppelsalz, das von dem Alkohol in Lösung gehalten wird. Bei vorsichtigem Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich schöne, orangefarbene Blättchen ab, die bei  $128^\circ$  anfangen sich zu zersetzen, aber erst bei weiterem Erhitzen gegen  $142^\circ$  (uncorr.) schmelzen. In Wasser ist das Doppelsalz unlöslich.

$C_{40}H_{52}Cl_6J_2Pt$ . Ber. Pt 16.33. Gef. Pt 16.29.

9. Di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[C_6H_4(C_4H_9)]_2JCl, HgCl_2$ , fällt als weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn man eine mit Salzsäure angesäuerte Jodiniumchloridlösung mit Mercurichlorid versetzt. Das Doppelsalz krystallisiert aus.

Alkohol in wasserhellen Prismen, die sich an der Luft bräunen. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $62^{\circ}$  (uncorr.).

$C_{20}H_{26}Cl_3JHg$ . Ber. Hg 28.59. Gef. Hg 28.37.

b) Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.

Die Salze dieser Base zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus; ihr ursprüngliches Aussehen behalten sie nur 3—4 Tage bei. Aufbewahrt, gehen sie meist in eine unansehnliche graue Masse über.

Als Ausgangsmaterial für alle hierher gehörigen Verbindungen ist das schwefelsaure Salz der Jodiniumbase zu betrachten, das nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann dargestellt wurde. — Zum Zweck der Darstellung dieses Sulfats trage man den Jodoskörper unter fortwährendem Umrühren und unter guter Kühlung in kleinen Portionen in concentrirte Schwefelsäure so ein, dass die zugegebene Substanz sich ganz gelöst hat, ehe man dem Lösungsmittel neue Mengen einverleibt. Für gewöhnlich wurden 5 g *p*-Tertiärbutyljodosobenzol in 70 g reiner concentrirter Schwefelsäure aufgelöst. Bei zu raschem Eintragen der Base scheidet sich sofort Jod ab. — Die erhaltene schwefelsaure Lösung stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, die man langsam mit Eis auf das drei- bis vierfache Volumen zu verdünnen hat. Die von dem ausgeschiedenen, dunkelbraunen, schmierigen Harze abgegossene, klare Lösung enthält das schwefelsaure Salz des Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyds.

1. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd,  
 $[J C_6 H_3 (C_4 H_9)] [C_6 H_4 (C_4 H_9)] J . OH$ .

Zur Darstellung der freien Base versetzt man die soeben beschriebene Sulfatlösung mit Jodkalium, wodurch das unlösliche Jodid ausgefällt wird. Behandelt man dieses in der üblichen Weise mit feuchtem Silberoxyd und Wasser, so erhält man die Base in wässriger, stark alkalisch reagirender Lösung. — Versuche, das Jodiniumhydroxyd zu isoliren, misslangen. Beim Verdunsten des Wassers der Lösungen über Aetznatron im Exsiccator hinterblieb stets ein öliges Zersetzungsproduct.

In Bezug auf die Darstellung der Salze dieser Base wird auf IV<sup>a</sup> verwiesen, weil dieselbe meist mit der dort beschriebenen Darstellung übereinstimmt.

2. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid,  
 $[J C_6 H_3 (C_4 H_9)] [C_6 H_4 (C_4 H_9)] J . Cl$ ,

fällt weiss und amorph aus, wenn eine Lösung der Base mit Chlorammonium versetzt wird. Das Chlorid ist ausserordentlich leicht zersetzlich; schon bei  $94^{\circ}$  (uncorr.) schmilzt es zu einer dunkeln, sich



aufblähenden Masse. Es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol.

$C_{20}H_{25}ClJ_2$ . Ber. J 45.80, Cl 6.40.

Gef. » 45.32, » 6.32.

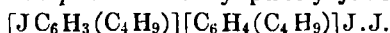
3. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumbromid,



Das Bromid fällt in Gestalt eines fleischfarbenen, flockigen Niederschlages aus, der nach dem Absaugen und Abpressen auf gebranntem Thon am Lichte sehr schnell seine Farbe ändert und in eine graubraune, feuchte Masse übergeht. Um das Salz für die Analyse trocken zu bekommen, empfiehlt es sich, dasselbe unter Lichtabschluss 2 Tage im Exsiccator zu belassen. Es löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform. Bei 89° (uncorr.) schmilzt es unter Zersetzung.

$C_{20}H_{25}BrJ_2$ . Ber. Hal. 55.76. Gef. Hal. 55.67.

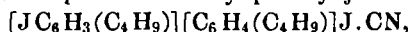
4. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumjodid,



Beim Ausfällen erhält man das Jodid in Form hellgelbgefärbter Flocken, die sich am Lichte schnell dunkler färben. Es löst sich leicht in Aether und Chloroform, schwer dagegen in Alkohol. Bei 75° sintert es zusammen und schmilzt dann zwischen 86° und 87° (uncorr.) zu einer dunklen Flüssigkeit. — Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

$C_{20}H_{25}J_3$ . Ber. J 58.98. Gef. J 58.70.

5. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumcyanid,



entsteht, wenn man eine stark gekühlte Lösung der Jodiniumbase mit einer concentrirten Cyankaliumlösung versetzt, als ein weisser Niederschlag, der sich jedoch sofort grau und schliesslich dunkelbraun färbt. Giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, so verschmiert der ganze Rückstand.

6. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumpyrochromat,  $[(JC_6H_3 \cdot C_4H_9)(C_6H_4 \cdot C_4H_9)J]_2(Cr_2O_7)$ . — Das Pyrochromat fällt als ein orangegelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Bei 71° beginnt das Salz sich zu schwärzen, bei 118° (uncorr.) schmilzt es.

$C_{40}H_{50}J_4O_7Cr_2$ . Ber. Cr 8.29. Gef. Cr 8.12.

7. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(JC_6H_3 \cdot C_4H_9)(C_6H_4 \cdot C_4H_9)J.Cl]_2, PtCl_4$ . Versetzt man eine alkoholische Lösung des Jodiniumchlorids mit einer alkoholischen Platinchloridlösung, so fällt das Doppelsalz aus; es löst sich bei weiterem Alkoholzusatz wieder vollständig auf, lässt sich aber nicht krystallinisch aus dieser Lösung erhalten. Der Zersetzungspunkt des Platindoppelsalzes liegt bei 89° (uncorr.)

8. Monojod-di-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[J C_6 H_3 (C_4 H_9)] [C_6 H_4 (C_4 H_9)] J. Cl, Hg Cl_2$ . Dieses Doppelsalz konnte nur als amorphe, rein weisse Substanz, die in keinem Lösungsmittel in grösserer Menge löslich ist, erhalten werden. Schon bei 56° schmilzt das Quecksilberdoppelsalz zu einer farblosen Flüssigkeit.

$C_{20} H_{25} Cl_3 J_2 Hg$ . Ber. Hg 24.22. Gef. Hg 23.71.

c) Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.

Die Salze dieser Base sind ziemlich beständig und lassen sich deshalb zum grösseren Theile in krystallinischer Form darstellen, im Gegensatz zu denen der jodirten Base.

1. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyd,  
 $[C_6 H_5][C_6 H_4 (C_4 H_9)] J. OH$

Diese gemischte Base wurde dargestellt durch Verreiben äquimolekularer Mengen von Jodosobenzol und *p*-Tertiärbutyljodobenzol mit Wasser und Silberoxyd. Ihre wässrige Lösung reagirt alkalisch und zeigt in jeder Hinsicht das Verhalten einfacher Jodiniumbasen.

2. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid,  
 $[C_6 H_5][C_6 H_4 (C_4 H_9)] J. Cl$ ,

fällt bei seiner Darstellung in Form weisser Flocken aus, die sich in Alkohol sehr leicht lösen und sich aus solcher Lösung in halbkugelförmigen Aggregaten von krystallinischer Structur abscheiden. Versetzt man eine alkalische Lösung des Salzes mit Aether, so fällt es amorph aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167° (uncorr.).

$C_{16} H_{18} Cl J$ . Ber. Cl 9.53. Gef. Cl 9.47.

3. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumbromid,  
 $[C_6 H_5][C_6 H_4 (C_4 H_9)] J. Br$ .

Das Bromid löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in Form eines mikroskrystallinischen, weissen Pulvers; auch in viel heissem Wasser ist es löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 157° (uncorr.).

$C_{16} H_{18} Br J$ . Ber. Br 19.18. Gef. Br 19.00.

4. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumjodid,  
 $[C_6 H_5][C_6 H_4 (C_4 H_9)] J. J$ . — Das Jodid stellt eine hellgelbe, amorphe Substanz dar, die in Wasser und Aether sehr schwer, in Alkohol leichter löslich ist. Es schmilzt bei 124° (uncorr.).

$C_{16} H_{18} J_2$ . Ber. J 54.74. Gef. J 54.48.

5. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumnitrat,  
 $[C_6 H_5][C_6 H_4 (C_4 H_9)] J. O_3 N$ ,

fällt bei seiner Darstellung zunächst flockig und amorph aus; aber schon nach mehrstündigem Stehen gehen die Flocken in weisse, glän-

zende Krystallnadelchen über. Das Nitrat ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich; bei 141° nimmt es eine gelbe Farbe an, bei 164° (uncorr.) schmilzt es unter starkem Aufschäumen.

$C_{16}H_{18}JO_3N$ . Ber. N 3.51. Gef. N 3.83.

6. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumpyrochromat,  $[(C_6H_5)(C_6H_4.C_4H_9)J]_2(Cr_2O_7)$ . — Bei der Darstellung wird das Pyrochromat in orangefarbigen Flocken erhalten, die sich nach einigem Stehen zu einer compacten, spröden Masse zusammenballen, die sich zu einem krystallinischen Pulver zerreiben lässt. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Pyrochromat schwer löslich. Bei 81° fängt es an, sein Aussehen zu verändern, bei 121° (uncorr.) schmilzt es vollständig zu einer schwarzen Masse.

$C_{32}H_{38}J_2O_7Cr_2$ . Ber. Cr 11.68. Gef. Cr 11.56.

7. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_6H_5)(C_6H_4.C_4H_9)JCl]_2, PtCl_4$ . — Wässrige Lösungen des Jodiniumchlorids liefern, wenn sie mit einer Lösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure versetzt werden, das amorph ausfallende Doppelsalz. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in kleinen, gelben Nadelchen, die bei 152° (uncorr.) beginnen sich zu zersetzen.

$C_{32}H_{36}Cl_6J_2Pt$ . Ber. Pt 18.02. Gef. Pt 17.81.

8. Phenyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $(C_6H_5)[C_6H_4(C_4H_9)]JCl, HgCl_2$ , scheidet sich bei seiner Darstellung als weisser, amorpher Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es in Form kleiner, weisser Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 129° (uncorr.).

$C_{16}H_{18}Cl_3JHg$ . Ber. Hg 31.08. Gef. Hg 30.87.

d) Salze des Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumhydroxyds.

1. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid,  $(C_2H_5Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]J.Cl$ . — Dieses Salz ist das Ausgangsmaterial aller hierher gehörigen Verbindungen. Gewonnen wird dasselbe auf dem von dem Einen von uns angebahnten Wege<sup>1)</sup>, indem man das Jodidechlorid mit Acetylsilber-Silberchlorid unter Wasser verreibt. Man erhält auf diese Weise das salzsaure Salz der Base in wässriger Lösung, aus der es sich in wasserhellen, derben Prismen abscheidet. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 107° (uncorr.). An der Luft getrocknet, verlieren die Krystalle schnell ihre Durchsichtigkeit und nehmen eine gelbliche Farbe an.

$C_{12}H_{16}Cl_3J$ . Ber. Cl 9.02. Gef. Cl 8.82.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2110 (1895).

Bei der Analyse wurde nur das als Säurerest gebundene Chlor bestimmt.

2. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumbromid,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]J.Br.$  — Versetzt man die Chloridlösung mit wässriger Bromkaliumlösung, so fällt das Jodiniumbromid amorph aus. In warmem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus in kurzen, derben Nadeln ab, die bei  $123^\circ$  (uncorr.) schmelzen.

$C_{12}H_{16}Cl_2BrJ.$  Ber. Hal. 63.47. Gef. Hal. 63.22.

3. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumjodid,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]J.J.$  — Bei Zusatz von Jodkalium zur Jodiniumchloridlösung scheidet sich das schwer lösliche Jodid als amorphe, gelbliche Substanz aus. Es konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $91^\circ$  (uncorr.).

$C_{12}H_{16}Cl_2J_2.$  Ber. Hal. 67.01. Gef. Hal. 66.80.

4. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumcyanid,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]J.CN.$  — Trägt man in eine stark abgekühlte, wässrige Lösung des Jodiniumchlorids festes Cyankalium ein, so scheiden sich kleine, weisse Flöckchen ab, die jedenfalls aus dem Cyanid bestehen. Dasselbe kann jedoch nicht rein aus der Mutterlauge gewonnen werden, weil es sich rasch gelb färbt und selbst bei gewöhnlicher Temperatur bald in eine braune Masse übergeht.

5. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumnitrat,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]J.O_3N.$  — Wenn man eine Lösung des Jodiniumchlorids mit verdünnter Salpetersäure vereinigt, so tritt keine Fällung ein. Beim langsamen Verdunsten der Lösungsmittel jedoch krystallisiert das Nitrat in prächtigen, seideglänzenden, weissen Nadeln aus, die bei  $126^\circ$  (uncorr.) schmelzen. In Alkohol ist dieses Salz sehr leicht löslich.

$C_{12}H_{16}Cl_2JO_3N.$  Ber. N 3.33. Gef. N 3.49.

6. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumpyrochromat,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4.(C_4H_9)J)]_2(Cr_2O_7).$  — Bei der doppelten Umsetzung des Jodiniumchlorids und Kaliumbichromats fällt das Pyrochromat in mikroskopisch kleinen, gelben Nadelchen aus. Dasselbe hält sich in der Mutterlauge ziemlich lange unverändert, sobald es derselben aber entnommen wird, verschmiert es zu einer zähen Masse beim Trocknen.

7. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumpikrat,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]J.O.C_6H_2(NO_2)_3.$  — Alkoholische Pikrinsäurelösung bewirkt in einer alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorids einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das so gewonnene Pikrat schmilzt bei  $158^\circ$  (uncorr.).

$C_{18}H_{18}Cl_2JO_7N_3.$  Ber. N 7.16. Gef. N 7.35.

8. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4.C_4H_9)JCl]_2, PtCl_4$ , wird auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt. Es ist in Alkohol löslich und scheidet sich daraus krystallinisch ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $64^{\circ}$  (uncorr.).

$C_{24}H_{32}Cl_{10}J_2Pt$ . Ber. Pt 17.35. Gef. Pt 17.08.

9. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]JCl, HgCl_2$ . — Eine Mercurichloridlösung bewirkt in einer wässrigen Lösung des Jodiniumchlorids einen amorphen, weissen Niederschlag. Dieses Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich dagegen in Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $73^{\circ}$  (uncorr.).

$C_{12}H_{16}Cl_3JHg$ . Ber. Hg 30.09. Gef. Hg 29.83.

Freiburg i. Br., den 19. October 1901.

#### 544. C. Willgerodt und Kurt Dammann: Ueber Derivate des *p*-Isoamyljodbenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 21. October 1901).

##### *I. Darstellung des p-Isoamylamido- und p-Isoamyljod-Benzols.*

1. Synthese des *p*-Isoamylamidobenzols,  $C_6H_4[NH_2][CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]$ . Die Synthese dieser Verbindung haben wir nach Calm<sup>1)</sup>, der ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Anilin, einem Mol.-Gew. Amylalkohol und einem Mol.-Gew. Chlorzink in Druckgefässen acht Stunden auf eine Temperatur von  $270-280^{\circ}$  erhitzte, vollzogen. Durch wiederholte Versuche ist indessen von uns festgestellt worden, dass der von Calm vorgeschriebene Anilinüberschuss viel zu gross ist. Das vortheilhafteste Mengenverhältniss zur Erzeugung des *p*-Isoamylanilins besteht aus 200 g Anilin, 170 g Isoamylalkohol und 200 g Chlorzink. In einem solchen Gemisch stehen die angewandten Gewichte der organischen Verbindungen fast im Verhältniss der Molekulargewichte<sup>2)</sup>. Dasselbe lieferte etwa 120–150 g Rohbase, während aus einem Gemenge von 190 g Anilin, 90 g Isoamylalkohol und 140 g Chlorzink, das dem von Calm angegebenen Verhältniss entspricht, höchstens 75–80 g derselben, neben dem gleichen Gewichte Anilin, erhalten wurden. — Vollzogen wurde die Synthese in schmiedeeisernen Röhren von je 0.5 m Länge und 4 cm Durchmesser. Jedes Rohr war nach seiner Beschickung an beiden Enden durch aufgeschraubte eiserne Deckel geschlossen. Da durch das Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1642 [1882].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 114 [1883].