

3-Methyl-pyron, $(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$.

Analog der Bildung von Pyron aus dem Monomethyläther der Bisoxymethylenverbindung ist die Gewinnung von Methylpyron durch fractionirte Destillation des Gemisches, das beim Methylieren des Methylätherkaliumsalzes resultirte. Hauptsächlich aus der unter 11–12 mm Druck bei 108–113° übergehenden Fraction krystallisirte es beim Stehen in der Kälte in langen, vierseitigen Prismen. Sie sind nicht, wie Pyron, zerfliesslich; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin schmelzen sie scharf bei 66.5–67.2°.

0.1121 g Sbst.: 0.2679 g CO_2 , 0.0556 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 65.45, H 5.45.

Gef. » 65.18, » 5.54.

Methylpyron löst sich spielend in Wasser und Alkohol, auch in siedendem Aether, nur mässig leicht in kaltem Aether, sehr leicht in Benzol und Essigester, sehr schwer in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in warmem. Die alkoholische Lösung giebt zum Unterschied von Pyron mit Chlorcalcium keinen Niederschlag, durch Aether wird aber ein Additionsproduct gefällt. Aus concentrirter, wässriger Lösung scheidet sich beim Versetzen mit Natronlauge Methylpyron ölig aus, um beim Umschütteln rasch mit gelblicher Farbe in Lösung zu gehen.

Die ätherische Lösung von Methylpyron giebt krystallinische Fällungen mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure.

257. C. Willgerodt und Friedrich Schmierer: Ueber Jodoso-, Jodo- und Jodinium-Verbindungen des *s*-Jod-xylols.

(Eingegangen am 28. März 1905.)

1. Darstellung und Eigenschaften des *s*-Jod-xylols und seiner Ausgangsmaterialien.

Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit ist das *as-m*-Xylidin, das zuerst von Hofmann und später von Wroblewsky in das *s*-Xylidin übergeführt wurde. Da sich die Angaben dieser Autoren in einigen wichtigen Punkten als unzureichend erweisen, und da sich überdies einige der von ihnen ausgeführten Prozesse bedeutend abkürzen lassen, so halten wir es für geboten, zunächst auf die Darstellung des *s*-Xylidins näher einzugehen. Um dasselbe zu erhalten, gingen wir, wie die genannten Forscher, von frisch destillirtem, vollständig reinem *as-m*-Xylidin aus. Letzteres wurde nacheinander acetylirt, nitrirt, entacetylirt, diazotirt, hydrirt und das durch diese Prozesse gewonnene *s*-Nitroxylol wurde dann schliesslich amidirt.

1. Darstellung des *as-m*-Acet-xylids, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot COCH_3$.
 Eine fast quantitative Ausbeute der Acetverbindung erhält man, wenn man auf 100 g des Xylidins 150 g Eisessig, also auf 1 Mol. der Base 3 Mol. der Säure zur Einwirkung bringt. Das Gemisch beider Substanzen ist 7 Stunden am Rückflusskühler zu kochen und darauf die noch freie Essigsäure auf einem Wasserbade zu verjagen. Sobald dies vollständig geschehen ist, erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei; die feste Verbindung, mehrere Male aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt, führt zum reinen, bei 127—128° schmelzenden Acetxylid, das sich aus alkoholischen Lösungen in langen, abgeplatteten Nadeln ausscheidet. Schliesslich sei noch bemerkt, dass man nur geringe Mengen des *as-m*-Acetxylids gewinnt, wenn man nur einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure bei seiner Darstellung verwendet.

2. Acet-nitro-xylidin, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2) \cdot NH \cdot COCH_3$. Bei der Nitrirung des Acetxylids stellten sich anfangs grosse Schwierigkeiten ein. Die darauf bezüglichen Angaben Wroblewsky's sind durchaus unzureichend. Durch unsere Versuche wurde festgestellt, dass eine »rothe« Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 verwendet werden muss. Bei Anwendung einer farblosen, wasserhellen Salpetersäure von demselben spec. Gewicht, wie sie jetzt in den Handel kommt, tritt die Nitrirung nicht ein, wenn die Operation auch unter denselben Bedingungen stattfindet. Ferner zeigte sich auch noch, dass die Menge der Salpetersäure scharf abzumessen ist, denn nur bei Anwendung des fünffachen Gewichtes der »rothen« Säure vom Acetxylid geht die Nitrirung glatt vor sich.

Dieselbe ist in der gewöhnlichen Weise in einer Kältemischung auszuführen, indem man das Acetxylid langsam und nur in kleinen Portionen in die Salpetersäure einträgt. Nach vollständiger Einführung der acetylirten Base in die Säure ist die erhaltene Lösung nach höchstens einer Viertelstunde auf Eis zu giessen. Das in quantitativer Ausbeute ausfallende, einheitliche Acetnitroxylidin ist sofort abzufiltriren, weil es sonst durch die verdünnte Salpetersäure oxydirt und dadurch die Ausbeute verringert wird. Das Acetnitroxylidin krystallisirt aus Alkohol in weisslichen Nadeln, sowie auch in Octaëdern, die scharf bei 172° schmelzen

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 57.69, H 5.76.

Gef. » 57.60, » 5.92.

3. Nitro-xylidin, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot (NO_2) \cdot NH_2$, wird erhalten durch Verseifen des Acetnitroxylidins mit concentrirter Schwefelsäure. Wroblewsky befolgte hierbei einen sehr langwierigen Weg, indem er das Acetnitroxylidin mit concentrirter Schwefelsäure auf einem Wasserbade erwärmte. Es gelang ihm dann erst nach mehrstündigem Erwärmen, das Acetnitroxylidin in Lösung zu bringen. Durch Verdünnen mit Wasser schied er alsdann das Nitroxylidin aus.

Zur Abkürzung des Verfahrens wurde das Acetnitroxylidin von uns in einem Erlenmeyer-Kolben mit einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure vereinigt und direct, jedoch sehr vorsichtig, über einem Bunsen-Brenner erwärmt. Hierbei wurde die Temperatur mit einem Thermometer gemessen, das in die Schwefelsäure eingesenkt war. Gleich anfangs geht das Acetnitroxylidin beim Erwärmen in Lösung. Gerade aber bei diesem Process hat man mit der grössten Vorsicht zu verfahren. Die Temperatur muss bei demselben über 119° , den Siedepunkt der Essigsäure, jedoch in keinem Falle über $125-130^{\circ}$ steigen, da sonst eine sehr heftige Reaction eintritt, die ein rapides Steigen der Temperatur und ein Ueberschäumen der Lösung veranlasst. Eine geringe Oxydation der organischen Verbindung tritt allerdings selbst beim vorsichtigsten Arbeiten ein, was an dem Auftreten von schwefliger Säure zu erkennen ist. Die Verseifung ist als beendet anzusehen, wenn man die Temperatur des Gemisches ungefähr 10 Minuten auf 125° gehalten hat. Ist diese Zeit verflossen, so giesst man die Lösung in kaltes Wasser ein, wobei sich das feste Nitroxylidin sofort ausscheidet.

Auch die zeitraubende Destillation mit Wasserdampf erwies sich hier als überflüssig, denn schon nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz das erhaltene Product genau bei 70° . Aus Alkohol krystallisirt das Nitroxylidin — wenn auch schwer — in langen, rothen Nadeln.

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. C 57.53, H 6.02.

Gef. » 57.42, » 6.17.

4. *s*-Nitro-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2.NO_2$. Um die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, haben wir je 15 g Nitroxylidin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Flüssigkeit unter starker Eiskühlung gasförmige salpetrige Säure* eingeleitet. Nach dreiviertel- bis ein-stündigem Einleiten des Gases kann man die Reaction als beendet ansehen. Beim Stehen der Lösung an einem kühlen Ort krystallisirt die Diazoverbindung in langen Nadeln in solcher Menge aus, dass das Ganze zu einem Brei erstarrt. Diesen hat man in kleinen Portionen in eine grosse Menge siedenden Alkohols einzutragen, wobei eine heftige Reaction eintritt: zur Vollendung derselben hat man das Gemisch noch 2–3 Stunden am Rückflusskühler zu erwärmen. Destillirt man hierauf das entstandene Nitroxylol mit Wasserdampf, so geht die grösste Menge desselben mit dem zuerst übergehenden Aldehyd und Alkohol über. Durch starkes Verdünnen des Destillats mit Wasser wird das Nitroproduct abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, flachen Nadeln, die bei 71° schmelzen.

$C_8H_7NO_2$. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.20, » 6.04.

5. *s*-Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$, wurde in bekannter Weise durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure erhalten. Durch Zusatz von etwas Eisenpulver wird der Process sehr beschleunigt und vervollkommenet. Die durch Alkalien freigemachte, mit Wasserdampf destillirte, aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelte Base wurde nach dem Verdampfen des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen. Das dabei gewonnene reine Xylidin siedet bei

220—221°; dasselbe ist von gelber Farbe und hat einen charakteristischen Geruch.

$C_8H_{11}N$. Ber. C 79.33, H 9.09.

Gef. » 79.47, » 9.44.

6. *s*-Jod-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2J$. Diese bereits vor einer Reihe von Jahren von uns dargestellte Verbindung ist nunmehr auch schon von anderer Seite¹⁾ beschrieben worden.

Wir versetzten, um das Jodid über die Diazverbindung zu gewinnen, je 15 g *s*-Xylidin mit ca. 25 g concentrirter Schwefelsäure und soviel Wasser, bis Lösung des schwefelsauren Salzes eingetreten war. In dieselbe wurden dann nach der Abkühlung 9 g Natriumnitrit, gelöst in 30 ccm Wasser, eingetragen und die Diazverbindung mit einer Lösung von 21 g Jod in 25 ccm Wasser umgesetzt. Das so als ein braunes Oel erhaltene Jodxylol wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Aether aufgenommen. Um die ätherische Lösung von Jod zu befreien, haben wir sie mit viel Natronlauge durchgeschüttelt und, um sie zu trocknen, durch ein mit Chlorcalciumstückchen angefülltes Filter filtrirt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das erhaltene *s*-Jodxylol noch mehrere Male über einem Stückchen Aetznatron fractionirt: es bildet alsdann ein farbloses, bei 229° (uncorr.) destillirendes Oel.

C_8H_9J . Ber. J 54.74. Gef. J 54.52.

II. *s*-Jodoso-xylol und Salze desselben.

1. *s*-Xylol-jodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2JCl_2$. Man löse das Jodid in der fünffachen Menge Chloroform auf, setze die 4—5-fache Menge eines bei 60° siedenden Ligroins hinzu und leite in die gekühlte Lösung Chlor ein. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Krystallbrei, der abzusaugen, mit Ligroin nachzuwaschen und auf gebranntem Thon abzapressen ist. Das Jodidchlorid krystallisirt in gelben, derben Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 70° liegt. In ein Stöpselglas eingeschlossen, verliert es schon binnen einer Stunde 6—7 pCt. Chlor und in 12—14 Stunden hat es sein Chlor vollständig abgegeben. Auf Thonteller gelegt, hält sich die Verbindung eine längere Zeit.

$C_8H_9JCl_2$. Ber. Cl 23.36. Gef. Cl 23.32.

2. *s*-Jodoso-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2JO$. Zur Umsetzung des Jodidchlorids lässt sich eine 5—10-procentige Natronlauge verwenden. Verreibt man frisches Jodidchlorid mit der Lauge in einem Mörser, so beginnt die Reaction sofort und ist bald beendigt; bei einem älteren Jodidchlorid erfordert die Umsetzung bedeutend längere Zeit. Zur Reindarstellung hat man das entstandene, amorphe, fast weiss erscheinende Jodosoxylol mit Wasser auszuwaschen, auf gebranntem Thon zu trocknen und mit Aether ausziehen.

C_8H_9JO . Ber. O 6.45. Gef. O 6.43.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 20, 802.

3. Essigsäures *s*-Jodoso-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2.J(O.CO.CH_3)_2$. Löst man das *s*-JodosoxyloI in wenig heissem Eisessig auf, so krystallisirt beim Erkalten desselben das Acetat in schön ausgebildeten, weissen Prismen, die bei 181° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Dieses essigsäure Salz ist in Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Ligroin und Aether ist es unlöslich.

$C_{12}H_{15}JO_4$. Ber. act. O 4.57. Gef. act. O 4.55.

4. Basisch schwefelsäures *s*-Jodoso-xylol, $[C_6H_3(CH_3)_2.J(OH)_2]_2O_4S$. Wird *s*-JodosoxyloI mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure in einem Mörser verrieben, so geht dasselbe in eine grünliche, knetbare, kittartige Masse von intensivem Geruche über. Ueberdies scheidet sich anfangs an der Oberfläche der Schwefelsäure eine dünne Oelschicht ab, die nach etwa 10 Minuten langem Umrühren anfängt zu krystallisiren, während die am Boden liegende Substanz zusehends fester und weisser wird. Nach 12-stündigem Stehen wurde die klare, überstehende Säure abgegossen und der krystallinische Körper im Mörser mit viel absolutem Aether ausgezogen. Die hinterbleibenden Krystalle müssen sofort analysirt werden, weil sich das Sulfat, ähnlich wie das Jodidchlorid, schon nach kurzer Zeit umsetzt und dann einen zu geringen Gehalt an activem Sauerstoff aufweist.

$C_{16}H_{20}J_2O_2S$. Ber. SO_4 16.17. Gef. SO_4 15.99, 16.13.

Ber. act. O 5.38. Gef. act. O 5.82, 5.68, 5.03, 4.99.

Das basische Sulfat entsteht auch aus dem essigsäuren JodosoxyloI, wenn man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es schmilzt bei 120° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit: in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

5. Basisch salpetersäures *s*-JodosoxyloI, $C_6H_3(CH_3)_2.J(OH).NO_3$, wird ganz analog wie das basische Sulfat durch Verreiben der Jodosobase mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Die zuerst entstehende grüngelbe, knetbare Masse wird nach einigen Stunden fest: die überschüssige Säure ist dann abzugiesen und der Rückstand mit viel absolutem Aether auszuwaschen. Das Nitrat stellt ein schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, das bei 122° unter Gasentwicklung schmilzt. Da sich dasselbe rasch zersetzt, so muss es nach dem Trocknen sofort analysirt werden.

$C_8H_{10}JNO_4$. Ber. act. O 5.14. Gef. act. O 5.10.

III. *s*-Jodo-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2.JO_2$.

Beim Erhitzen des JodosoxyloIs mit Wasserdampf geht es in Jodo- und Jod-Xylol über. Hierbei löst sich die Jodoverbindung, wenn viel Wasser vorhanden ist, auf, während das JodxyloI mit den Dämpfen überdestillirt. Aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt das JodoxyloI in schönen Blättchen, die bei 216° unter lautem Knall explodiren.

$C_8H_9JO_2$. Ber. act. O 12.12. Gef. act. O 12.07.

IV. Di-*s*-xylyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Di-*s*-xylyl-jodiniumhydroxyd, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.OH$. Verreibt man äquimolekulare Mengen Jodoso- und Jodo-Benzol mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine alkalisch

reagirende Lösung der Base, die durch geringe Mengen des Jodats verunreinigt wird. Rein erhält man das Jodiniumhydroxyd dadurch, dass man sich das Jodid darstellt und dasselbe mit Silberoxyd umsetzt. Lässt man die Lösung der reinen Base in einem Exsiccator über Aetzatron verdunsten, so scheidet sich dieselbe in schönen, weissen Nadeln aus. Es ist dies bis jetzt das einzige Jodiniumhydroxyd, das in fester Form erhalten worden ist.

$C_{16}H_{19}JO$. Ber. J 35.87, C 54.23, H 5.36.

Gef. » 35.64, » 53.91, » 5.55.

2. Di-*s*-xylyl-jodiniumjodid, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.J$, wird auf Zusatz von Jodkaliumlösung zu der wässrigen Lösung der Base als amorphes, weisses Pulver gefällt, das sich aus Wasser umkrystallisiren lässt; sein Zersetzungspunkt liegt bei 164°.

$C_{16}H_{18}J_2$. Ber. J 54.74. Gef. J 54.63.

3. Di-*s*-xylyl-jodiniumbromid, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.Br$, erhält man in Form schwach gelb gefärbter, bei 198° schmelzender Blättchen, wenn man in eine concentrirte, heisse Lösung der Base Bromkalium einträgt.

$C_{16}H_{18}BrJ$. Ber. Br 19.18. Gef. Br 19.10.

4. Di-*s*-xylyl-jodiniumchlorid, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.Cl$, schmilzt bei 186°; es entsteht durch Neutralisation der Basenlösung mit verdünnter Salzsäure.

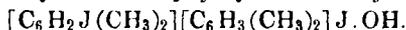
$C_{16}H_{18}ClJ$. Ber. Cl 9.65. Gef. Cl 9.74.

5. Di-*s*-xylyl-jodiniumpyrochromat, $\{[C_6H_3(CH_3)_2]_2J\}_2O_7Cr_2$. Wenn die wässrige Lösung der Base mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt wird, so fällt das Pyrochromat in orangegelben, bei 172° explodirenden Blättchen aus.

$C_{32}H_{36}J_2O_7Cr_2$. Ber. Cr 11.68. Gef. Cr 11.87.

V. Monojod-di-*s*-xylyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Monojod-di-*s*-xylyl-jodiniumhydroxyd,



Auf Grund der Forschungen von V. Meyer und C. Hartmann¹⁾ erhält man die schwefelsauren Salze der monojodirten Basen, wenn man die Jodosverbindungen in kleinen Portionen in sehr stark gekühlte, concentrirte Schwefelsäure einträgt. Nach Ausführung dieser Arbeit wurde die erhaltene Lösung mit Eisstücken verdünnt, wobei sich ziemlich viel einer harzigen Masse abscheidet. Nach zweistündigem Stehen hatte sich dieselbe vollständig an den Gefässwänden festgesetzt, sodass die klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit davon abgossen werden konnte. Aus dem schwefelsauren Salz stellt man

¹⁾ Diese Berichte 27, 426 [1894].

die Base dar, indem man dasselbe mit Jodkalium in das Jodid verwandelt und dieses mit feuchtem Silberoxyd umsetzt. Dieses Jodiniumhydroxyd ist nur in wässriger, alkalisch reagirender Lösung bekannt.

2. Monojod-di-s-xylyl-jodiniumjodid,
 $[\text{C}_6\text{H}_2\text{J}(\text{CH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]\text{J.J.}$

Dieses durch Umsetzung des Sulfats mit Jodkalium entstehende, schwach gelblich gefärbte, in Blättchen krystallisirende und bei 125° schmelzende Salz ist löslich in Chloroform. Durch Kochen mit Wasser tritt eine tiefgehende Zersetzung desselben ein: aus diesem Grunde ist es unmöglich, eine Analyse des als Säurerest gebundenen Jodes auszuführen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{J}_3$. Ber. J 64.57. Gef. J 64.86.

3. Monojod-di-s-xylyl-jodiniumbromid,
 $[\text{C}_6\text{H}_2\text{J}(\text{CH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]\text{J.Br.}$

lässt sich direct aus der Sulfatlösung mit Bromkalium herstellen: es fällt dabei amorph aus: sein Schmelzpunkt liegt bei 149° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{J}_2\text{Br}$. Ber. Br 14.73. Gef. Br 14.53.

4. Das Chlorid beim Versetzen der Sulfatlösung mit verdünnter Salzsäure weiss und amorph aus. In Alkohol ist es löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 141° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{J}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 7.21. Gef. Cl 7.01.

5. Jod-di-s-xylyl-jodinium-pyrochromat,
 $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{J}(\text{CH}_3)_2).\text{J}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2:\text{O}_7\text{Cr}_2$

Auch dieses Salz wird direct aus der Lösung des Sulfats erhalten; fügt man zu derselben eine Kaliumbichromatlösung, so fallen orangegelbe Blättchen aus, die bei 95° explodiren.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{J}_4\text{O}_7\text{Cr}_2$. Ber. Cr 9.10. Gef. Cr 9.35.

Freiburg i. B., 27. März 1905.

258. C. Willgerodt und Reinhold Rieke:

Ueber Derivate der Jod-benzaldehyde mit ein- und mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 28. März 1905.)

A) Derivate der Jod-benzaldehyde mit einwerthigem Jod.

Von den Condensationsproducten der drei Jodbenzaldehyde hat Patterson¹⁾ schon im Jahre 1896 die Oxime und Phenylhydrazone dargestellt und beschrieben. Wir haben uns jetzt mit der Gewinnung der Semicarbazone, der Benzalazine und Benzidine dieser Aldehyde beschäftigt.

¹⁾ Heidelberger Dissertation 1896.