

49. C. Willgerodt und Max Simonis:

Zur Kenntniss orthosubstituierter Jodverbindungen mit ein- und mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 11. Januar 1906.)

Das *m*-Nitro-*p*-jodtoluol, von dem sich die nachfolgenden Verbindungen ableiten, war bereits bekannt¹⁾. Zu seiner Darstellung wurde nach der Vorschrift von Noelting und Trautmann²⁾ *p*-Toluidin zuerst acetylirt, darauf nach Gattermann³⁾ nitriert und mit Kalilauge verseift. Das so erhaltene *m*-Nitro-*p*-toluidin stellt grosse, ziegelrothe Krystalle vom Schmp. 116° dar. Zur Ersetzung der Amidogruppe durch Jod suspendirt man die Base in 30-procentiger Schwefelsäure, diazotirt mit der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte und versetzt die filtrirte Diazolösung unter Zugabe von zerkleinertem Eis mit überschüssigem Jodkalium. Erwärmt man hierauf das Reaktionsgemisch unter Schütteln in einem Kolben auf einem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit unter lebhafter Stickstoffentwicklung klar, und der Jodkörper scheidet sich als dunkles, schweres Oel ab. Da das *m*-Nitro-*p*-jodtoluol mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist, so reinigt man es in der Weise, dass man es von der specifisch leichteren Säurelösung trennt und dann wiederholt mit warmer Natronlauge zur Entfernung des gelösten Jods behandelt. Wird das vom Jod befreite Oel mit eiskaltem Wasser übergossen, so erstarrt es sofort zu hellgelben, krystallinischen Krusten. Wird diese feste Masse mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das *m*-Nitro-*p*-jodtoluol in langen, farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 55°.

*A. Abkömmlinge des m-Nitro-p-jodtoluols mit mehrwerthigem Jod.*I. *m*-Nitro-*p*-jodoso-toluol und seine Salze.1. *m*-Nitro-*p*-tolyl-jodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).JCl_2$.

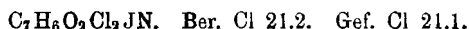
Beim Einleiten von getrocknetem Chlorgas in eine nicht zu concentrirte, gut gekühlte Lösung des Jodkörpers in Chloroform beginnt schon nach einigen Minuten das Jodidchlorid auszufallen. Setzt man hierauf zu der Lösung ein gleiches Volum Ligoïn, so wird sie trübe, und beim weiteren Verlauf der Chlorirung wachsen dann die Krystalle zu grossen, gelben, glänzenden Tafeln aus. Das abfiltrirte Product ist mit einem Gemisch von Chloroform und Ligoïn auszuwaschen und auf gebranntem Thon bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. In Bezug auf die Darstellung sei noch mitgetheilt, dass eine Zer-

1) Ann. d. Chem. 158, 344.

2) Diese Berichte 23, 3654 [1890].

3) Diese Berichte 18, 1483 [1885].

setzung des Jodids unter Abscheidung von Russ, oft sogar unter Flammenerscheinung, eintritt, wenn man einen starken Chlorstrom in concentrirte, nicht genügend gekühlte Lösungen des zu chlorirenden Körpers einleitet. Der Zersetzungspunkt des *m*-Nitro-*p*-tolyljodidchlorids liegt bei 71°.

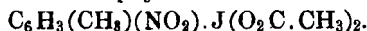


2. *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).JO$.

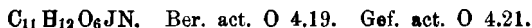
Bei der Darstellung des vorstehenden Körpers kann man das feingepulverte Jodidchlorid mit Natronlauge von beliebiger Concentration behandeln, ohne dass wesentliche Rückbildung desselben in das Jodid eintritt. Nach 6-stündigem Rühren des Chlorids in der alkalischen Flüssigkeit ist die Umsetzung vollendet. Die ausgewaschene, getrocknete und mit Aether ausgezogene Jodosoverbindung stellt ein intensiv rothgefärbtes, sehr beständiges Pulver dar, das bei 129° verpufft.



3. *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol-acetat,



Aus einer unter geringer Erwärmung hergestellten Lösung des reinen *m*-Nitro-*p*-jodosotoluols in Eisessig scheidet sich beim Stehen während einiger Tage das Acetat in Form hellgelber, feiner Nadeln aus; dasselbe ist zunächst mit allmählich immer mehr verdünntem Eisessig, darauf mit Wasser und schliesslich mit Aether anzuwaschen. Beim Uebergiessen des noch nicht vollständig von der Mutterlauge befreiten Salzes mit Alkohol und Aether und ebenso bei der Erwärmung des bereits gereinigten Productes bildet sich sofort der blutrothe Jodosokörper zurück, in den alle seine Salze sehr leicht zurückgehen. Eine solche Rückbildung vollzieht sich auch schon am oberen Rande des Gefässes, aus dem das Acetat umkrystallisirt wird. Das trockne Salz explodirt gegen 200°. Erhitzt man dagegen das nicht ganz trockne Salz, so beginnt es bereits bei 80° weich zu werden und sich zu zersetzen; die Zersetzung findet dann ihren Abschluss in der Nähe des Explosionspunktes der Jodosoverbindung.



4. Basisch schwefelsaures *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol.



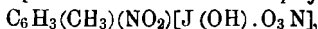
Beim Verreiben des *m*-Nitro-*p*-jodosotoluols mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet die blutrothe Farbe desselben, und der Jodosokörper geht schon in kurzer Zeit in das hellgelbe, basische Salz über. Wird dasselbe ausge-

waschen, getrocknet und mit Aether extrahirt, so stellt es blassgelbe, krystallinische Krusten dar, die sich bei 91° unter Aufschäumen zersetzen.

$C_{14}H_{14}O_{10}J_2N_2S$. Ber. act. O 4.87, S 4.87.

Gef. » » 4.81, » 4.76.

5. Basisch salpetersaures *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol,

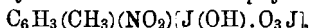


wird erhalten beim Verreiben der Base mit verdünnter Salpetersäure, wobei die rothe Farbe des *m*-Nitro-*p*-jodosotoluols in eine hellgelbe übergeht.

Auch dieses Salz ist wie das basische Sulfat zu reinigen; es schmilzt unter Aufschäumen bei 132°.

$C_7H_7O_6JN_2$. Ber. act. O 4.67. Gef. act. O 4.63.

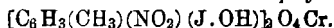
6. Basisch jodsaures *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol,



stellt man dar durch Verreiben der Jodosobase mit einer Jodsäurelösung. Das ausgewaschene, getrocknete und mit Aether ausgezogene Salz bildet gelbe, krystallinische Krusten. Bei 80° fängt es an, sich zu zersetzen, und bei 130° ist es vollständig zerfallen.

$C_7H_7O_6J_2N$. Ber. act. O 14.06. Gef. act. O 13.89.

7. Basisch chromsaures *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol,



Fügt man zu der Lösung der Base in Eisessig eine Kaliumbichromatlösung, so fällt nach kurzer Zeit das Jodosochromat in kleinen, orangefarbenen Krystallen aus. Ausgewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt, lässt sich das basische Chromat einige Zeit aufbewahren; bei längerem Liegen zersetzt es sich langsam unter Dunkelwerden; sein Explosionspunkt liegt bei 94°.

$C_{14}H_{14}O_{10}J_2N_2Cr$. Ber. Cr 7.69. Gef. Cr 7.4.

8. Ameisensaures *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol,



Beim Verreiben der rothen Jodosobase mit verdünnter Ameisensäure, bildet sich in einigen Stunden das ameisensaure Salz, das, wie die anderen Salze gereinigt, ein orangefarbenes Pulver darstellt, das bei 72° verpufft.

$C_9H_8O_6JN$. Ber. act. O 4.53. Gef. act. O 4.44.

II. *m*-Nitro-*p*-jodotoluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(JO_2)$.

Das *m*-Nitro-*p*-jodotoluol erhält man in guter Ausbeute, wenn man das Jodidchlorid mit Natronlauge und unterchlorigsaurem Natrium zuerst in einem Mörser verreibt und darauf so lange mittels einer Turbine rührt, bis vollständige Umsetzung erfolgt ist. Man hat hierbei darauf zu achten, dass unterchlorigsaures Natrium stets im Ueberschuss vorhanden ist; überdies hat man zu dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit etwas Essigsäure hinzuzufügen, um unter-

chlorige Säure freizumachen und den Process dadurch zu beschleunigen. Bei dieser Arbeitsweise geht die intermediär gebildete Jodoso-Verbindung schon in einigen Stunden in das *m*-Nitro-*p*-jodotoluol über. — Aus Wasser oder Eisessig umkrystallisirt, gewinnt man dasselbe in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei 196.5° unter heftigem Knall explodiren.

$C_7H_6O_4JN$. Ber. act. O 10.84. Gef. act. O 10.68.

III. Jodiniumverbindungen, die sich vom *m*-Nitro-*p*-jodoso- und *m*-Nitro-*p*-jodo-Toluol ableiten.

a) Di-*m*-nitro-*p*-tolyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Di-*m*-nitro-*p*-tolyljodiniumhydroxyd, $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]_2J.OH$.

Wenn man äquimolekulare Mengen von *p*-Jodo- und *p*-Jodoso-*m*-Nitrotoluol mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd verreibt und das Gemisch mit Wasser rührt, so gewinnt man nach 2 Stunden ein wässriges, stark alkalisch reagirendes Filtrat, aus dem sich auf die übliche Weise die einzelnen Salze darstellen lassen. Da es in der vorliegenden Arbeit vorzüglich darauf ankam, festzustellen, ob das *m*-Nitro-*p*-jodotoluol die Fähigkeit besitzt, sich in Jodiniumverbindungen überführen zu lassen, so wurde nur das Jodid in grösserem Maasse dargestellt und näher untersucht.

2. Di-*m*-nitro-*p*-tolyljodiniumjodid, $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]_2J.J$.

Dieses Salz wird aus der Lösung der Jodiniumbase durch Zusatz von schwefliger Säure und Jodkalium als weisser, flockiger Niederschlag ausgefällt. In heissem Wasser gelöst, krystallisirt es aus der erkaltenden Lösung in feinen, farblosen Nadeln, die sich schon bei 51° zersetzen.

$C_{14}H_{12}O_4J_2N_2$. Ber. J 48.28. Gef. J 47.95.

b) Phenyl-*m*-nitro-*p*-tolyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]J.OH$.

Diese Base wird in analoger Weise wie die obige durch Verreiben von Jodobenzol, *m*-Nitro-*p*-jodosotoluol, Silberoxyd und Wasser erhalten. Ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch; Salze sind von ihr nicht dargestellt worden.

Wie aus dem Vorstehenden erhellt, ist die Reactionsfähigkeit des *p*-Jod-*m*-nitrotoluols durch die zum Jod orthoständige Nitrogruppe in Bezug auf die Darstellung von Verbindungen mit mehrwerthigem Jod nicht im geringsten beeinträchtigt; es hat sich vielmehr ergeben, dass

sich dieselben durch leichte Darstellbarkeit und Beständigkeit auszeichnen. — Ganz andere Resultate ergab die weitere Untersuchung über den Einfluss anderer *o*-ständiger Substituenten auf das Jodatom, wovon zunächst die Aminogruppe in Betracht gezogen werden soll.

B. m-Amido-p-jodtoluol und Derivate desselben.

I. *m-Amido-p-jodtoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)J$.

Bei Anwendung der zumeist für die Reduction gebräuchlichen Reductionsmittel wie Zinn oder Zinnchlorür mit Salzsäure, Zink und Essigsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung, liefert das *m*-Nitro-*p*-jodtoluol entweder nur Spuren der darzustellenden Base, oder es wird durch die Reductionsmittel Jod abgeschieden. Dagegen gelingt es nach folgender, der Reductionsvorschrift für *o*-Nitrojodbenzol nachgebildeten Methode, eine Ausbeute bis zu 80 pCt. an *m*-Amido-*p*-jodtoluol zu erhalten.

Aus einer Lösung von 220 g Eisensulfat in 750 g Wasser wird zu diesem Zwecke mit einem Ueberschuss von Ammoniak das Eisenoxydulhydrat ausgefällt und zu demselben eine alkoholische Lösung von 25 g *m*-Nitro-*p*-jodtoluol hinzugefügt. Das Gemisch wird unter öfterem Umschütteln in einem Kolben mit Rückflusskühler 6—8 Stunden auf einem Wasserbade erhitzt. Die festen Massen werden dadurch dichter und setzen sich klar ab. Nunmehr wird der Alkohol durch Kochen entfernt, die hinterbleibende wässrige Flüssigkeit durch Decantiren vom Schlamme getrennt und letzterer, in welchem sich die Base befindet, auf einer Nutsche mehrere Male und zwar so lange mit siedendem Alkohol ausgezogen, bis das Filtrat farblos abläuft. Man destillirt nun den Alkohol ab, entfernt das die Base verunreinigende Jod mit Lauge, nimmt sie mit Aether auf und trocknet die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt das *m*-Amido-*p*-jodtoluol als schweres, dunkles Oel, das durch Kühlung mit Eis leicht krystallinisch erstarrt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus mit Wasser verdünntem Alkohol erhält man die fast farblose, reine, bei 48° schmelzende Base. Sie ist sehr empfindlich gegen Luft, Licht und Wärme. Werden die Krystalle Licht und Luft ausgesetzt, so nehmen sie zuerst eine braune, später eine grüne Farbe an, sodass es nicht möglich ist, sie dauernd farblos zu erhalten. Mit Wasserdämpfen kann diese Verbindung nicht überdestillirt werden, weil sie sich dabei zum grössten Theil zersetzt; in Gegenwart von Schwefelsäure geht sie beim Erwärmen in eine zähflüssige, dunkelbraune, harzige Masse über, die nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden kann.

C_7H_8JN . Ber. C 36.05, H 3.44, J 54.5.

Gef. » 36.02, » 3.70, » 54.25.

II. Derivate des *m*-Amido-*p*-jod-toluols.

a) Salze der Base.

1. Salzsaures Salz, C_7H_8JN , HCl .

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine gut gekühlte, alkoholische Lösung der Base ist dieses Salz in blassgelben, radial angeordneten Nadeln, die sich aus Alkohol sowie auch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lassen, erhältlich. Beim Erhitzen tritt zunächst Bräunung der Verbindung ein: die deutliche Zersetzung derselben beginnt bei 90° und ist bei 150° beendet.

C_7H_9ClJN . Ber. HCl 13.53. Gef. HCl 13.90.

2. Salpetersaures Salz, C_7H_8NJ , HNO_3 .

Bei der Darstellung dieses sowie des schwefelsauren Salzes sind zu warme und zu concentrirte Lösungen zu vermeiden, weil sonst der grösste Theil der Base verharzt. Bei Verwendung der richtigen Verdünnung und Erwärmung der Lösung krystallisirt das Nitrat aus derselben in etwas röthlich gefärbten, grossen Nadeln. Eine theilweise Verharzung der Base kann jedoch trotzdem nicht ganz vermieden werden, sodass die von den Krystallen gewonnenen Mutterlauge stets rothbraun erscheinen.

$C_7H_9O_3JN_2$. Ber. HNO_3 21.28. Gef. HNO_3 21.0.

3. Schwefelsaures Salz, $(C_7H_8NJ)_2$, H_2SO_4 .

Das schwefelsaure Salz wird in langen, farblosen Nadeln erhalten, wenn sich die Krystallisation langsam vollzieht: aus concentrirten Lösungen dagegen fallen kleine Nadelchen aus, die sich beim Stehenlassen in der Mutterlauge zum Theil zu glatten, scheinbar unkrystallinischen Kugeln zusammen legen. Nach Entfernung der Mutterlauge zerfallen dieselben beim Liegen an der Luft wieder in die ursprünglichen kleinen Nadeln. Dieselbe Erscheinung ist auch beim Nitrat, aber nicht beim Chlorhydrat beobachtet worden.

$C_{14}H_{18}O_4J_2N_2S$. Ber. H_2SO_4 17.37. Gef. H_2SO_4 17.13.

4. Oxalsaures Salz, $(C_7H_8NJ)_2$, $H_2C_2O_4$.

Aus heiss vereinigten, alkoholischen Lösungen von Base und Oxal-säure krystallisirt das Oxalat in farblosen, flachen Nadeln so reichlich aus, dass die ganze Masse zu einem steifen Brei erstarrt. Es schmilzt ohne vorherige Zersetzung bei 113° . Wird das Salz mit Aether ausgewaschen, so verliert es keinen Theil der Base, wie dies beim Oxalat des *m*-Toluidins der Fall ist, es geht also nicht etwa in das zweidrittelsaure Salz über. Diese Beständigkeit des neutralen Oxalats des *p*-Jod-*m*-toluidins ist aus dem Grunde bemerkenswerth, weil im allgemeinen die Beständigkeit des *p*-Jod-*m*-toluidins und seiner Salze geringer ist als die der nicht halogenirten Base. Immerhin tritt auch bei diesem Oxalat, wie bei den anderen Salzen dieser Base, die hydrolytische Spaltung mit Wasser, vorzüglich beim Erwärmen, so leicht ein, dass sich die Säuren allesammt leicht durch Titriren bestimmen lassen.

$C_{16}H_{16}O_4J_2N_2$. Ber. $H_2C_2O_4$ 16.18. Gef. $H_2C_2O_4$ 16.32.

b) Acylderivate der Base.

1. Acet-*p*-jod-*m*-toluidid, $C_8H_7(CH_3)(J)(NH.COCH_3)$.

Kocht man die Base 10 Minuten mit Eisessig, so krystallisirt aus der erkaltenden Lösung das Acetylderivat in feinen, farblosen, bei 145–146° schmelzenden Nadeln, die sich schwer verseifen lassen, aus.

$C_9H_{10}OJN$. Ber. C 39.27, H 3.63, J 46.18.

Gef. » 39.02, » 3.91, » 45.93.

2. Formyl-*p*-jod-*m*-toluidid, $C_8H_7(CH_3)(J)(NH.CHO)$.

Die Formylverbindung bildet sich schon dadurch, dass man die Base mit verdünnter Ameisensäure auf nicht zu hohe Temperatur erwärmt. Bei zu starkem Erhitzen tritt leicht Verharzung ein. Das Formylderivat gleicht in Form und Aussehen seiner Krystalle der Acetylverbindung; sein Schmelzpunkt liegt bei 129°.

C_8H_7OJN . Ber. C 36.78, H 3.44, N 5.36.

Gef. » 36.53, » 3.70, » 5.5.

c) Verbindungen, die durch Chlorirung der Base und deren Acetylverbindung entstehen.

a) Chlorirung des *m*-Amido-*p*-jod-toluols.

Von vornherein war nicht anzunehmen, dass bei der Chlorirung des *p*-Jod-*m*-toluidins ein beständiges Jodidchlorid erhalten werde. Es war vielmehr zu erwarten, dass sich das an das Jod addirte Chlor mit den Wasserstoffatomen der zum Jod in Orthostellung stehenden Amidogruppe abspalte, wodurch heterocyclische Verbindungen

$(CH_3)_3H_3C_6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ J, Cl \end{matrix}$ und $(CH_3)_3H_3C_6 \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ J \end{matrix}$ entstehen könnten, wie sie

Willgerodt¹⁾ schon im Jahre 1899 angedeutet hat. Es verliefen jedoch alle dahinzielenden Versuche, diese interessanten Körper zu erhalten, ergebnisslos.

Leitet man getrocknetes Chlor in eine nicht zu concentrirte Chloroformlösung der Base, so fällt zunächst ein schmutziggelber, unkrystallinischer Niederschlag aus, der sich bei weiterem Einleiten von Chlor in feine, gelbe Nadeln verwandelt, die aus Jodkalium Jod freimachen. An der Luft liegend, beginnen sie bald, ihr Chlor abzugeben. Die Titrationsen dieses Körpers ergaben einen wechselnden Chlorgehalt, der stets sehr hoch war und zwischen den Werthen schwankte, die ein Dichlorid und ein Tetrachlorid bei der Rechnung ergeben. Eine genaue Feststellung der Vorgänge bei dieser allmählichen Chlorirung ist leider nicht möglich, da alle diese Verbindungen die Unbeständigkeit labiler Zwischenproducte besitzen und erst bei

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 59, 199.

noch weiter fortschreitender Chlorirung beständige Körper erhalten werden. Immerhin ist die wahrscheinlichste Deutung des durch die Titrationen ermittelten Chlorgehalts die, dass sich zunächst bei der Chlorirung der Base das Jodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)(NH_2).JCl_2$, bildet, das dann bei weiterem Verlauf der Reaction in ein Jodidchlorid-dichloramid, $C_6H_3(CH_3)(NCl_2).JCl_2$, übergeht. Ein solches Tetrachlorid würde 4 active Chloratome besitzen und müsste im Stande sein, aus Jodkalium 6 Jodatome freizumachen. Es kann kaum daran gezweifelt werden, dass aus einem solchen Körper durch Uebertragung der in ihm locker gebundenen Chloratome auf den Benzolrest unter Entwicklung von Salzsäure, Jod und Stickstoff das Endproduct gebildet wird, in welchem auch das Jod und die Amidgruppe durch Chlor ersetzt sind.

β) Chlorirung des *m*-Acetylamido-*p*-jod-toluols,
 $C_6H_3J(CH_3)(NH.COCH_3)$.

1. Monochlor-*p*-jod-*m*-acetylamido-toluol,
 $C_6H_2ClJ(CH_3)(NH.COCH_3)$.

Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung der vorstehenden Acetylverbindung erhält man kein Jodidchlorid dieses Körpers selbst, sondern es tritt sofort ein Chloratom in den Toluolkern ein, und es bildet sich, wie durch quantitative Analyse festgestellt wurde, zunächst ein Monochlor-*p*-jod-*m*-acetylamidotoluol von grosser Beständigkeit. Erst wenn die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor beendet ist, beginnt die Addition zweier Chloratome an das Jod, und es bildet sich alsdann ein sehr unbeständiges Jodidchlorid, das ausfällt; lässt man dasselbe nach dem Abfiltriren einige Zeit an der Luft liegen, so verliert es schnell das addirte Chlor und geht in das oben erwähnte Chlorsubstitutionsproduct über. Wird dieses aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt, so erhält man es in Form kleiner, farbloser, bei 196.5° schmelzender Nadeln, die fächerförmig zusammenwachsen.

C_6H_3OClJN . Ber. C 34.89, H 2.94, Cl + J 52.50.
 Gef. » 34.75, » 3.15, » 52.43.

2. Monochlor-*m*-acetylamido-*p*-tolyljodidchlorid,
 $C_6H_2Cl(CH_3)(NH.COCH_3).JCl_2$,

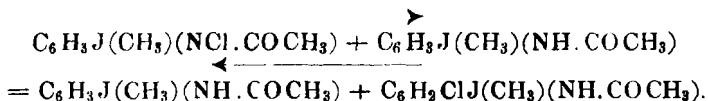
wird, wie bereits oben erwähnt ist, beim Chloriren des *p*-Jod-*m*-acetylamidotoluols und des Monochlor-*p*-jod-*m*-acetylamidotoluols erhalten. Trotz der grossen Unbeständigkeit dieses Jodidchlorids kann man beim Titriren desselben ganz gute Resultate erhalten, wenn man die frisch dargestellte Verbindung mit Ligroin auswäscht, schnell trocknet und

dann sofort in ein kleines, mit Jodkaliumlösung beschicktes, tarirtes Becherglas wirft und dieses wägt. Man vermeidet auf diese Weise das Abwägen der Substanz für sich und hat in Folge dessen keine Verluste an Chlor. Beim Erwärmen verliert dieses Jodidchlorid alles Chlor, und man findet deshalb dabei den scharfen Schmelzpunkt des Jodids, also 196.5°.

C_6H_5OCl :JN. Ber. act. Cl 18.6. Gef. act. Cl 18.9.

d) Feststellung der Constitution des *p*-Jod-*m*-acetyl-amido-chlor-toluols.

Da wir bei dieser Untersuchung eine grössere Menge des *p*-Jod-*m*-acetylamidochlortoluols nöthig hatten, so stellten wir uns dasselbe nach einer Methode dar, über die G. Freyss im December 1903 in der Sitzung der chemischen Gesellschaft zu Mülhausen Vortrag gehalten hatte. Wir lösten das *p*-Jod-*m*-acetylamidotoluol in Benzol auf und versetzten die Lösung mit Chlorkalklösung und Essigsäure. Hierbei erhielten wir aber nicht zuerst *m*-Acetylchloramino-*p*-jodtoluol, $C_6H_3J(CH_3)(NCl.COCH_3)$ — Freyss gelang es, die Chloracetylamine, $C_6H_5(NCl.CO.H)$ und $C_6H_5(NCl.CO.CH_3)$, darzustellen —, sondern wir gelangten sofort zu dem *p*-Jod-*m*-acetylamidochlortoluol, das wir in guter Ausbeute gewannen. Es geht hieraus hervor, dass sich das intermediär entstehende Chloraminoprodukt bei der von uns bis jetzt angewandten Temperatur nicht halten lässt, sondern dass es sich mit einem Molekül der noch nicht chlorirten Base nach folgender Gleichung umsetzt:



Aus zwei Gründen ist von vornherein anzunehmen, dass das an den Kern getretene Chloratom sich in Parastellung zur Acetylamidogruppe befindet:

1. Schon von Claus¹⁾ wurden bei Behandlung von Acylaminen mit Chlorkalk in essigsaurer Lösung *p*-Chlorderivate erhalten.

2. Auch bei dem Freyss'schen Verfahren wird das Chlor der Chloracetylamine, wenn man sie auf aromatische Amine einwirken lässt, in die gedachte Parastellung dirigirt. Indessen gelang es auch experimentell, eine weitere Stütze für die Annahme zu finden, dass in der von uns dargestellten Verbindung das Chloratom wirklich in Parastellung zur Amidogruppe stehe. Zu diesem Nachweis wurde zunächst die Chloracetylverbindung mit alkoholischem Kali verseift und dadurch

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 286.

die Base $C_6H_2ClJ(CH_3)(NH_2)$ dargestellt, die bedeutend beständiger ist als das *p*-Jod-*m*-toluidin. Krystallisirt man das Chlor-*p*-jod-*m*-toluidin aus verdünntem Alkohol um, so gewinnt man es in dünnen, farblosen Platten, die bei 65° schmelzen. Sämmtliche Salze dieser chlorirten Base lassen sich leicht darstellen; sie krystallisiren in farblosen Blättchen oder Tafeln.

Oxalsaures Chlor-*p*-jod-*m*-toluidin, $[C_6H_2ClJ(CH_3)(NH_2)]_2, H_2C_2O_4$, krystallisirt in farblosen, grossen Tafeln aus den heiss vermischten, alkoholischen Lösungen von Säure und Base aus und schmilzt bei 165° . Bei Analysen wurde das Salz mit Lauge titirt.

$C_{16}H_{16}O_4Cl_2J_2N_2$. Ber. $H_2C_2O_4$ 14.40. Gef. $H_2C_2O_4$ 14.29.

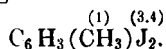
Nachdem so festgestellt worden war, dass die gechlorte Base wirklich vorlag, wurde ihre Amidgruppe durch Chlor ersetzt und das entstehende Dichlor-*p*-jodtoluol zu der Carbonsäure oxydirt. Wegen des hohen Halogengehaltes unserer Verbindung arbeiteten wir hierbei nach einem von E. Rupp¹⁾ für die Oxydation des Tetrachlorxylois angegebenen Verfahren, das wir nur insofern abänderten, dass das Reaktionsgemisch nicht im Bombenrohr, sondern in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt wurde. Mit der vorgeschriebenen Menge Permanganat und Salpetersäure wurde das Dichlor-*p*-jodtoluol eine Stunde lang gelinde gekocht. Die dadurch entstandene Dichlorjodbenzoesäure unterwarf man schliesslich der Brenzreaction, um zu einem Dichlorjodbenzol zu gelangen.

Thatsächlich entstand auf diesem Wege ein Körper, der dieselben Eigenschaften zeigte, wie das von Willgerodt und Landenberger¹⁾ zum ersten Male rein dargestellte, bei 21° schmelzende *p*-Dichlorjodbenzol. Sein Schmelzpunkt lag bei 20° .

$C_6H_3Cl_2J$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.11.

Wenngleich zugegeben werden muss, dass durch diese Arbeit ein endgültiger Beweis für die Constitution der entstandenen Chlorverbindung noch nicht erhalten ist — es hätten auch die Körper $C_6H_3Cl^{(1)(2)}J^{(3)}Cl$ und $C_6H_3Cl^{(1)(2)}ClJ^{(3)}$, die noch nicht bekannt sind, entstehen können —, so wird doch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in dem von uns gewonnenen Endproduct das *p*-Dichlorjodbenzol vorliegt, durch den gefundenen Schmelzpunkt des Körpers, sowie durch die erwähnten Arbeiten von Claus und Freyss sehr gross; denn es wäre doch ein eigenthümlicher Zufall, wenn der Schmelzpunkt der beiden oder des einen der oben formulirten Dichlorjodbenzole ebenfalls bei 21° läge.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 71, 541.

C. *m, p*-Dijod-toluol und Derivate desselben.I. Darstellung und Eigenschaften des *m, p*-Dijod-toluols,

Bei der Darstellung dieser Verbindung löst man das *p*-Jod-*m*-amidotoluol in verdünnter Salzsäure auf, diazotirt wie üblich in der Kälte und versetzt die erhaltene Lösung mit mehr als der berechneten Menge Jodkalium. Nach dem Stehenlassen und darauf erfolgter Erwärmung erhält man das mit Jod verunreinigte Dijodid als schweres, dunkles Oel, das wiederholt zu decantiren, mit Lauge zu entfärben und dann aus Alkohol umzukrystallisiren ist. Es stellt farblose, flache Nadeln dar, die sich leicht gelblich färben und bei 117.5° schmelzen. Wie das *p*-Jod-*m*-toluidin, so zeigt auch dieses Dijodtoluol ein sehr grosses Bestreben, beim Umkrystallisiren als dunkelroth bis schwarz erscheinendes Oel auszufallen und theilweise zu verharzen. Bei der Reinigung dieses Körpers ist also ein zu langes und zu hohes Erwärmen zu vermeiden.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2$. Ber. C 24.41, H 1.74, J 73.83.

Gef. » 24.15, » 2.01, » 73.72.

II. Monojodidchlorid des *m, p*-Dijod-toluols, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{J}(\text{JCl}_2)$

Beim Chloriren einer gekühlten Chloroform- oder auch essig-sauren Lösung des *m, p*-Dijodtoluols wird unter den verschiedensten Bedingungen immer nur ein Monojodidchlorid erhalten. Da wie von Willgerodt¹⁾, sowie Willgerodt und Desaga²⁾ gezeigt wurde sowohl das *p*-Dijodbenzol, als auch das *m*-Dijodbenzol immer noch leicht Dijodtetrachloride bilden, so dürfte der Grund für die geringe Reactionsfähigkeit der *o*-Verbindung durch die räumlichen Verhältnisse bedingt sein. Es wäre also durch diesen Fall ein weiteres Beispiel für die Lehre von der räumlichen Behinderung gegeben. Welches der beiden Jodatome chlorirt worden ist, konnte bis jetzt nicht sicher festgestellt werden. Wird durch weitere Versuche gefunden, dass das erhaltene Jodidchlorid in das Chlordijodtoluol der Formel

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{ClJ}(\text{J})$ überzugehen vermag, dann ist damit mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, dass das zum Chlor in *p*-Stellung stehende Jodatom zur Bildung des Jodidchlorids geeignet ist. Wird eine Verbindung der obigen Formel aber nicht erhalten, dann dürfte sich die

¹⁾ Diese Berichte 27, 1793 [1894].

²⁾ Diese Berichte 37, 1301 [1904].

Chloraddition an dem zur Methylgruppe in *p*-Stellung stehenden Jodatome vollzogen haben.

Trotz der grossen Unbeständigkeit des Jodidchlorids des *m, p*-Dijodtoluols wurde doch eine gute Titrationsanalyse erhalten.

$C_7H_6J_2Cl_2$. Ber. Cl 17.1. Gef. Cl 17.3.

III. Versuche, das Monojodidchlorid in die Jodoso- und Jodo-Verbindung überzuführen.

Alle Versuche, die darauf abzielten, durch Behandlung des Monojodidchlorides mit Lauge eine Jodosoverbindung herzustellen, verliefen trotz aller Variirung der Bedingungen resultatlos. Ebenso wenig wie die Jodoso-, konnte die entsprechende Jodo-Verbindung erhalten werden. Weder beim Verrühren des Jodidchlorids mit Alkali und unterchlorigsaurem Natrium, noch beim Oxydiren mit dem Caroschen Reagens entsteht ein Jodjodotoluol.

Freiburg i. B., den 10. Januar 1906.

50 N. Schoorl und P. C. J. van Kalmthout: Ueber einige Farbenreactionen der wichtigsten Zuckerarten.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

In No. 13 des vorangehenden Jahrganges dieser Berichte (Seite 3308—3318) sind von E. Pinoff einige Farbenreactionen beschrieben worden, mit deren Hülfe es angeblich gelingen soll, nicht nur die wichtigsten Zuckerarten von einander zu unterscheiden, sondern auch die verschiedenen Kohlenhydrate in Gemischen nachzuweisen.

Da die von Pinoff angeführten Unterscheidungsmerkmale einen sehr zuverlässigen Eindruck machten und in uns hohe Erwartungen erweckten, haben wir die Reactionen genau nachgeprüft. Von dem Resultat dieser Nachprüfung sind wir indess wenig befriedigt, namentlich soweit es sich um die Erkennung von Zuckerarten in Gemischen handelt. Und doch hätten diese Reactionen gerade in dieser Hinsicht ihre eigentliche Bedeutung erlangen können, da wir für die Unterscheidung der reinen Zuckerarten bereits hinreichende Anhaltspunkte in den Osazonen (Schmelzpunkt und Krystallform)¹⁾ und den sub-