

das Zink-Allochlorophyll durch die Behandlung mit Alkalien in eine dem Alkachlorophyll entsprechende Verbindung übergeführt werden. Die Spaltungsprodukte beider Verseifungsprodukte unterscheiden sich sehr bedeutend; während »Allo-Zinkchlorophyll« unter der Behandlung von konzentrierter Salzsäure viel einer Substanz gibt, welche sich optisch wie Phylloaonin verhält, gibt die entsprechende Allochlorophyll-Kombination unter analogen Verhältnissen keine solche Substanz. Es ist daher fraglich, ob Allochlorophyll beim weiteren Abbau Phylloporphyrine liefern wird.

Das Allochlorophyll hat mit dem Chlorophyll so weit Ähnlichkeit, als es höchstwahrscheinlich wenigstens zwei Carboxylgruppen enthält, von denen eine als Methylestergruppe vorliegt, die andere mit dem Phytolrest in Verbindung steht. Der farbige Kern ist aber in beiden Farbstoffen sehr bedeutend verschieden.

Es ist sehr gut möglich, daß die von Willstätter entdeckte Chlorophyllase auch das Phytol des Allochlorophylls abspalten und dann den farbigen Spaltungsteil verestern kann. Unter dieser Annahme wird die letztthin gemachte Behauptung von Tswett<sup>1)</sup>, das kristallisierte Chlorophyll sei ein Gemisch, wahrscheinlich.

Eine genauere Beschreibung der obigen Resultate wird an anderer Stelle erfolgen.

Krakau, den 31. Mai 1911.

## 226. C. Willgerodt und Rudolph Schloß: Über Ortho- und Meta-Jod-*p*-kresolmethyläther und einige Derivate mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

Beide Jod-*p*-kresolmethyläther werden in einfachster Weise dadurch erhalten, daß man äquimolekulare Mengen von Chlorjod und *p*-Kresolmethyläther in Eisessig löst, mischt und so lange am Rückflußkühler kocht, bis die Salzsäure-Entwicklung aufhört. Bei Verwendung von 12 g des Äthers ist die Umsetzung in etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden vollendet. Das Reaktionsgemisch wird alsdann in Wasser gegossen und so lange mit einer Lösung von schwelliger Säure durchgeschüttelt, bis die sich ausscheidenden Substanzen nur noch gelblich erscheinen. Die entstandenen Jodäther ballen sich dabei zu einem mit Krystallen durchsetzen Ölkuchen zusammen, der noch so lange mit schwelliger Säure

<sup>1)</sup> B. 43, 3620 [1910].

zu behandeln ist, bis die Farbe verschwindet. — Um das Öl von der festen Substanz zu trennen, löst man das Gemenge in verdünntem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert dann der feste Stoff in weißen Blättchen aus, während das Öl in Lösung bleibt. — Zur Reinigung wurde das Öl mit Wasserdampf überdestilliert, in Äther aufgenommen, mit schwefliger Säure behandelt und schließlich nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Es erwies sich als der von Schall und Dralle <sup>1)</sup> auf ganz anderem Wege dargestellte, bei 237—238° siedende *o*-Jod-*p*-kresol-methyläther,  $C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(J)^{(2)}(CH_3)^{(4)}$ .

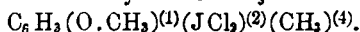
Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte, feste Verbindung bildet weiße, rhombische Blättchen; sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 75°. Durch Analysen wurde festgestellt, daß ihr die Formel  $C_6H_3OJ$  zukommt, daß in ihr also der noch nicht bekannt gewordene *m*-Jod-*p*-kresol-methyläther,  $C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(J)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$ , vorliegt.

$C_6H_3OJ$ . Ber. C 38.70, H 3.66, J 51.19.

Gef. » 39.28, » 3.83, » 51.00.

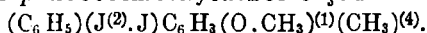
Bei Versuchen, diese Jodäther in Verbindungen mit mehrwertigem Jod überzuführen, ergab sich, daß das *o*-Jodidchlorid sehr hinfällig und schwierig weiter zu verarbeiten ist. Das *m*-Jodidchlorid dagegen ist beständiger und läßt sich leicht in die entsprechende Jodosoverbindung überführen.

*p*-Kresolmethyläther-*o*-jodidchlorid,



Leitet man unter Eiskühlung in eine Ligroinlösung des *o*-Jod-*p*-kresolmethyläthers Chlor ein, so fällt das Jodidchlorid fast sofort in Form gelber Nadeln aus, die rasch abzufiltrieren, abzupressen und baldmöglichst zu titrieren sind, weil sie sich schon innerhalb einiger Minuten unter Rückbildung der Jodverbindung zersetzen. Durch die rasche Chlorabgabe konnten keine stimmenden Analysen erhalten werden; es wurden 4—7% Chlor zu wenig gefunden. Da Chloroform und Äther das Jodidchlorid leicht lösen, so können diese Lösungsmittel bei seiner Darstellung nicht verwendet werden.

Phenyl-*p*-kresolmethyläther-*o*-jodiniumjodid,



Zur Darstellung vorstehender Verbindung wurde 1 g Jodidchlorid mit 1.5 g Quecksilberdiphenyl unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser innig verrieben und das teigartige Gemenge mit Wasser einige Stunden

<sup>1)</sup> B. 17, 2533 [1884].

in einem Schüttelapparat durchgeschüttelt. Das dabei entstandene Phenylquecksilberchlorid wurde abfiltriert und die Lösung des Jodiniumchlorids mit Jodkalium versetzt; dabei fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Zusammenballen abfiltriert wurde. Aus Alkohol krystallisiert das Jodiniumjodid in gelblich weißen Nadeln, die sich am Lichte etwas dunkler färben; sein Schmelzpunkt liegt bei 181°. In organischen Lösungsmitteln ist es nur schwer löslich.

$C_{14}H_{14}OJ_2$ . Ber. J 56.17. Gef. J 56.03.

*p*-Kresolmethyläther-*m*-jodidchlorid,  
 $C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(JCl_2)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$ .

Zur Darstellung dieses Jodidchlorids löse man je 1 g des festen *m*-Jod-*p*-kresolmethyläthers in etwa 5 ccm Ligroin und leite unter Eiskühlung Chlor in die Lösung. Schon nach einigen Minuten scheidet sich dann das Jodidchlorid in Form orangegelber, verfilzter Nadelchen ab, die abfiltriert und mit Ligroin nachgewaschen werden.

Das *m*-Jodidchlorid ist so beständig, daß es sich auf einem Tonteller mehrere Tage lang hält und sogar durch Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden kann. In Chloroform, Eisessig und Äther löst es sich leicht, in Ligroin dagegen sehr schwer. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 58—60°.

Beim Titrieren dieser Verbindung mit  $\frac{1}{10}$ -*n*. Natriumthiosulfatlösung wurden 21.51 % statt 22.23 % Chlor gefunden.

*m*-Jodoso-*p*-kresolmethyläther,  $C_6H_3(OCH_3)^{(1)}(JO)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$ .

Verreibt man das Jodidchlorid innig mit 10-prozentiger Natronlauge und schüttelt es darauf kurze Zeit in einem Schüttelapparat mit mehr Lauge, bis seine gelbe Farbe verschwunden ist, so geht es fast quantitativ in die Jodosoverbindung über. Der entstandene, weiße, flockige Stoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Äther gereinigt.

Der *m*-Jodoso-*p*-kresolmethyläther stellt ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver dar, das bei 176° unter Zersetzung verpufft. Beim Kochen mit Wasser und bei der Behandlung mit Natriumhypochloritlösung zerfällt diese Jodosoverbindung, ohne den *m*-Jodo-*p*-kresolmethyläther zu bilden.

$C_8H_9O_2J$ . Ber. akt. O 6.06. Gef. akt. O 5.76.

*p*-Kresolmethyläther-*m*-jodosoacetat,  
 $C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}.J^{(3)}(O_2C.CH_3)_2$ ,

entsteht beim Auflösen der Jodosobase in Eisessig. Läßt man die Lösung langsam abdunsten, so scheiden sich lange, seidenglänzende Krystalle des Acetats ab; sein Schmelzpunkt liegt bei 120—122°.

$C_{12}H_{15}O_5J$ . Ber. akt. O 4.37. Gef. akt. O 4.14.

Phenyl-*p*-kresolmethyläther-*m*-jodiniumjodid,  
 $C_6H_5(J.J)^{(3)}C_6H_3(O.CH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}$ .

1 g *p*-Kresolmethyläther-*m*-jodidchlorid wurde mit 1.5 g Quecksilberdiphenyl und etwas Wasser innig verrieben und darauf mit Wasser einige Stunden geschüttelt.

Auf Zusatz von Jodkalium zu der erhaltenen Lösung des Jodiniumchlorids fielen reichliche Mengen eines gelben, flockigen Niederschlags aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das reine Jodiniumjodid hat einen Schmelzpunkt von 166°; es ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisiert in fast farblosen Nadelchen.

$C_{14}H_{14}OJ_2$ . Ber. J 56.17. Gef. J 55.90.

Freiburg i. B., den 7. Juni 1911.

## 227. Erich Tiede und Franz Fischer: Über die Destillation des Zinns im Vakuum.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Mai 1911.)

Obwohl Zinn einen niedrigen Schmelzpunkt (ca. 230°) hat, liegt sein Siedepunkt außerordentlich hoch, und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß eine einwandfreie Destillation dieses Metalles bisher noch nicht gelungen ist. Zwar hat Demarçay<sup>1)</sup> schon 1882 behauptet, erhebliche Mengen Zinnmetalls im Vakuum bei 360° zur Verdampfung gebracht zu haben. Schuller<sup>2)</sup> hat bald nach der Publikation von Demarçay darauf hingewiesen, daß es sich lediglich um Verdampfung von Verunreinigungen gehandelt haben kann, die bei jener niederen Temperatur aus dem Zinn abdestilliert sind. In den Arbeiten von Krafft<sup>3)</sup> über Metalldestillationen im Vakuum finden sich über Zinn keine näheren Angaben. Kahlbaum<sup>4)</sup> schreibt wörtlich: »Es ist immerhin möglich, daß die einigen Tropfen, die dort für destilliertes Zinn angesehen wurden, nur bei einem Zerspringen des Apparates mit übergerissen wurden«. Schuller<sup>5)</sup> hat dann später seine schon oben erwähnten Destillationsversuche in Quarzgefäßen wiederholt und schreibt, er fände, daß das Zinn »entschieden destil-

<sup>1)</sup> C. r. **95**, 183 [1882].

<sup>2)</sup> W. **18**, 317 [1883].

<sup>3)</sup> B. **36**, 1704 [1903]; **38**, 254 [1905]; **42**, 206 [1909].

<sup>4)</sup> Ph. Z. **1**, 63 [1899].

<sup>5)</sup> Z. a. Ch. **37**, 69 [1903].