

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Ueber Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol

Heilbronner, Martin

1897

[urn:nbn:de:bsz:31-280290](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-280290)

Ueber
Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol.

—
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Martin Heilbronner

aus

München.

—
Heidelberg.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1896.

73 D

9843

9

73) 9843



Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde während des Winter-Semesters 1894/95 und Sommer-Semesters 1895 im Heidelberger Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Victor Meyer ausgeführt. Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat V. Meyer, meinen aufrichtigen Dank zu sagen für die Unterstützung und Anregung, die er mir jederzeit bei meiner Arbeit zu teil werden liess und für das Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat.

Einleitung.

Victor Meyer und W. Wachter¹⁾ hatten die Absicht die o-Jodbenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} J \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu nitrieren. Sie erhielten bei dieser Reaktion jedoch statt der zu erwartenden Nitrojodbenzoësäure eine Verbindung, welche vollkommen stickstofffrei war.

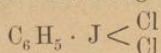
Dieser überraschende Fund erhielt noch ein ganz erhöhtes Interesse durch das merkwürdige Verhalten der neuen Verbindung. Dieselbe erwies sich als eine Säure, bildete atlasglänzende Blättchen von unscharfem Schmelzpunkt und zeigte sich als ein stark oxydierend wirkender Körper, welcher leicht seinen Sauerstoff abgibt und aus Jodkalium quantitativ Jod ausscheidet.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} JO \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$, und die Entdecker hatten in der Verbindung den ersten Repräsentanten einer neuen Klasse aromatischer jodsubstituierter Carbonsäuren gefunden. Die neue Säure erhielt den Namen Jodosobenzoësäure und für Verbindungen, in denen die Gruppe JO enthalten ist, wurde ganz allgemein der Name Jodosverbindungen vorgeschlagen in Hinsicht auf die Gruppe NO, deren Bezeichnung als Nitrosogruppe allgemein geläufig ist.

Die Jodosobenzoësäure wurde alsdann durch Paul Askenasy²⁾ und V. Meyer genauer untersucht und es gelang,

1) Berl. Ber. 25, 2632. 2) Berl. Ber. 26, 1354.

dieselbe auch auf anderem Wege durch direkte Oxydation der o-Jodbenzoëssäure mit Permanganat zu erhalten. Ein dritter Weg zu der Jodosobenzoëssäure führte über das Jodidchlorid der o-Jodbenzoëssäure, welches beim Behandeln mit Kali in die Jodosobenzoëssäure übergeführt werden konnte. Die Jodidchloride gehören einer Klasse aromatischer Verbindungen an, welche 1886 von Willgerodt¹⁾ entdeckt wurden und als deren einfachster Repräsentant die Verbindung



anzusehen ist. Willgerodt untersuchte die Substanz zunächst nicht genauer, durch die Entdeckung V. Meyers jedoch angeregt, unterwarf er seine Verbindung der Einwirkung von Kali und es gelang ihm in der That einen Körper zu erhalten, welcher in die Klasse der von V. Meyer entdeckten Jodosverbindungen gehört. Er erhielt aus dem Jodidchlorid Jodosobenzol der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$ entsprechend.

In ganz analoger Weise lieferte das Jodidchlorid der o-Jodbenzoëssäure, wie oben gezeigt, beim Behandeln mit Kali Jodosobenzoëssäure.

Weiterhin haben C. Hartmann und V. Meyer ein höheres Oxydationsprodukt der Jodosobenzoëssäure die Jodobenzoëssäure dargestellt und beschrieben. Es zeigte sich, dass die Jodobenzoëssäure stark saure Eigenschaften besitzt und mit Natronlauge in Benzoëssäure und Jodsäure zerfällt.

Um die Frage experimentell zu prüfen, ob die o-Stellung des Jodatoms unbedingt zum Zustandekommen der Jodosbildung nötig sei, wurden die m- und p-Jodbenzoëssäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es zeigte sich bei den letztgenannten Säuren jedoch merkwürdigerweise, dass die Salpetersäure nitrierend wirkt, während Permanganat nicht oxydierend wirkt. Man nahm daher an, dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosgruppe zu verwandeln. Dies gilt in-

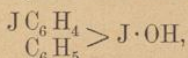
1) Berl. Ber. 19, Ref. 139.

dessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül vorhanden sind.

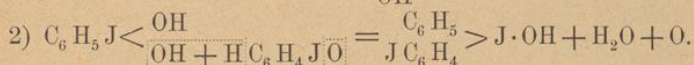
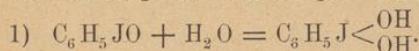
Nun hatte V. Meyer die Absicht, die dem Jodosobenzol zu Grunde liegende anorganische Verbindung



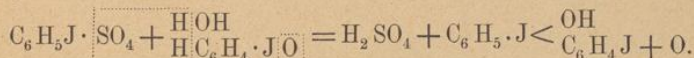
darzustellen. Dem basischen Charakter des Jodosobenzols zu Folge müsste auch diese Verbindung eine Base sein, ganz entgegengesetzt der entsprechenden Chlorverbindung $\text{Cl}\cdot\text{OH}$ (unterchlorige Säure). Zu diesem Zwecke trugen V. Meyer und C. Hartmann¹⁾ in konzentrierte Schwefelsäure Jodosobenzol ein, und erhielten zwar nicht die gesuchte Verbindung, sondern das Sulfat einer jodhaltigen Base von der Konstitution²⁾



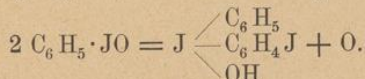
die nach folgenden Gleichungen entsteht:



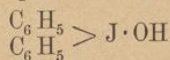
Durch folgende Gleichung wird das thatsächlich in der Lösung vorhandene Sulfat des Jodosobenzols zum Ausdruck gebracht:



Zusammengezogen lautet die Gleichung:



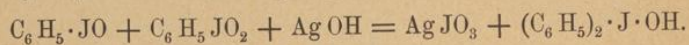
Auf einem anderen Wege konnten sie die dieser Verbindung zu Grunde liegenden Körper von der Formel



1) Berl. Ber. 27, 427, 502, 1592. 28, 97, 99.

2) Berl. Ber. 27, 431.

darstellen. Behandelt man nämlich ein Molekül Jodosobenzol und ein Molekül Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man unter Abspaltung von jodsaurem Silber, Diphenyljodoniumhydrat, wie die Gleichung zeigt:



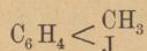
Diese letzteren Verbindungen leiten sich von dem hypothetischen Körper $\text{H}_2 \cdot \text{J} \cdot \text{OH}$ ab, der eine dem Hydroxylamin analoge Zusammensetzung besäße. Geh. Rat Prof. Dr. V. Meyer hatte mich beauftragt diese beiden letzten Reaktionen auf das o-Jodoso- und o-Jodotoluol anzuwenden.

Die Ergebnisse lasse ich folgen.

Experimenteller Teil.

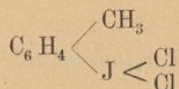
I. Darstellung der Ausgangsprodukte.

1) o-Jodtoluol¹⁾



Eine Lösung von 12 g o-Toluidin in einer Mischung von 50 g konzentrierter Salzsäure und 150 g Wasser wird unter Kühlung mit Eiswasser solange allmählig mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Diese Diazolösung wird dann in einem Kolben mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Hierauf wird die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet, wird fraktioniert. Siedepunkt 204° C.

2) o-Toluoljodidchlorid²⁾



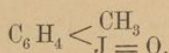
Von dem erhaltenen o-Jodtoluol werden 10 g in Chloroform gelöst, dieses eignet sich besser als Aether. Hierauf leitet man

1) L. Gattermann, Praxis d. org. Chem., p. 187. — Beilstein L. d. org. Chem., Bd. II, p. 55. — Ber. d. d. chem. Ges. 7, p. 1007.

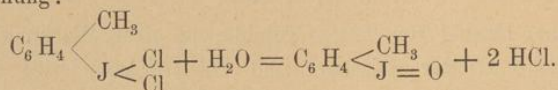
2) L. Gattermann, Praxis d. org. Chem., p. 188.

getrocknetes Chlor ein, nach ungefähr zwei Stunden entsteht ein fester, gelber, krystallinischer Körper, der abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet wird.

3) o-Jodosotoluol¹⁾

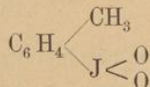


Lässt man auf 4 g Jodidchlorid Natronlauge einwirken und zwar auf 1 g Chlorid 0,5 g Natron in 4 ccm Wasser gelöst und 24h stehen, so zersetzt sich das Chlorid nach folgender Gleichung:



Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Geschieht dies über Schwefelsäure, so verändert sich die Farbe und geht von einer grau-weissen in eine gelbliche über, was auch bei längerem Stehen an der Luft der Fall ist. Ich bemerkte, dass die vorhin angegebene Reaktion sich fast plötzlich vollzieht. Saugt man nämlich das entstandene o-Jodosotoluol, nachdem man es gut ausgewaschen hat ab, und schüttelt dann das getrocknete Jodosotoluol mit unterschwefliger Säure, filtriert und giebt etwas konzentrierte Salpetersäure hinzu, so kann man mit Silbernitrat nur noch Spuren von Chlor nachweisen, ein Beweis, dass sich o-Jodosotoluol sofort gebildet hat.

4) o-Jodotoluol²⁾



Eine bestimmte Menge Jodosotoluol übergiesst man mit

1) Ber. d. d. chem. Ges. 26 p. 357.

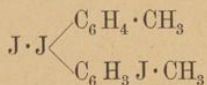
2) Ber. d. d. chem. Ges. 26 p. 357.

Wasser, leitet hierauf Wasserdampf ein und zwar so lange bis durch den Kühler kein Oel (o-Jodtoluol) mehr geht. Man lässt nun die klare wässrige Lösung stehen und erkalten bis sich das o-Jodtoluol ausgeschieden hat. Es ist dies eine weisse krystallinische Masse, die bei 210° C. mit schwachem Knall explodiert. Das getrocknete Jodtoluol verändert sich absolut nicht, selbst bei nach so langem Stehen an der Luft.

II. Darstellung der jodreicheren Base und deren Salze.

Die freie Base selbst in wasserfreiem Zustande darzustellen gelang bis jetzt noch nicht. Dagegen lassen sich die Salze derselben gut herstellen. Man trägt 5 g Jodosotoluol in circa 75 g konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung in kleinen Portionen ein. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Es ist dies die Lösung des schwefelsauren Salzes der neuen Base. Unter Eiskühlung verdünnt man mit Eisstückchen und Wasser, wobei nur eine geringe harzige Trübung eintritt. Man filtriert und benützt die wässrige Flüssigkeit zur Darstellung der Halogensalze der Base, indem man mit einem Alkalisalz der betreffenden Säure versetzt.

o-Jodditolyljodoniumjodid.



Das obige Filtrat des schwefelsauren Salzes wird mit einer wässrigen Lösung von Jodkalium versetzt, wodurch das Jodid zur Ausfällung gelangt. Der im Filter befindliche gelbe Niederschlag wird mehrere Male mit Wasser ausgewaschen, abgesaugt, auf dem Tonteller gepresst und im Exsikator getrocknet. Hierauf stellte ich Versuche bezüglich der Lösung und Krystalli-

sation an und erhielt, wie folgende Tabelle zeigt, gar keine brauchbaren Resultate:

Lösungsmittel	Löslichkeit	Krystallisation
Aether	unlöslich	keine
Alkohol	schwer löslich	keine
Benzol	Zersetzung	keine
Eisessig	unlöslich	keine
Wasser	fast unlöslich	keine
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	keine
Ligroïn	unlöslich	keine

Analysen, die mit diesem Produkte ausgeführt wurden, ergaben Werte, die mit dem zu erwartenden Körper in keinerlei Uebereinstimmung zu bringen waren. Die Zahlen für den Jodgehalt waren oft bis 20 % zu gering und auch stimmten die Daten der Körper, die ich durch verschieden ausgeführte Operationen erhielt, nicht untereinander, so dass ich annehmen musste, dass hier sichtlich kein einheitliches Produkt vorlag. Deshalb war ich gezwungen einen anderen Weg einzuschlagen um ein zur Analyse verwendbares Jodid zu erhalten. Ich verfuhr folgendermassen:

2g des nach oben beschriebener Weise erhaltenen Jodides werden mit Wasser zu einem Brei verrieben und hierauf gibt man feuchtes Silberoxyd hinzu, und zwar auf ein Molekül Jodid ein und ein halbes Molekül Silbernitrat. (Dieses Silbernitrat behandelt man mit Natronlauge, um es in Silberoxyd überzuführen. Der Niederschlag von Silberoxyd wird solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert.) Dieses Gemisch von Jodid und Silberoxyd wird auf der Schüttelmaschine 2^h durchgeschüttelt. Hierauf filtriert man, das Filtrat versetzt man mit Jodkalium, wodurch wiederum das Jodid ausfällt.

Dieses saugt man ab, wäscht tüchtig aus, presst auf dem Tonteller ab und trocknet im Exsikator.

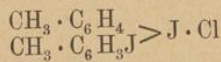
Um dieses Jodid vollständig zu reinigen, ist es notwendig, dasselbe zuerst mit Alkohol, dann mit Aether zu behandeln, um das noch eventuell vorhandene Jodtoluol zu entfernen. Sehr schwierig ist es, ein vollständig trockenes, wasserfreies Jodid zu erhalten, da es sich sowohl im Trockenschranke, als auch auf dem Wasserbade zersetzt. Nur durch langes andauerndes Evakuieren lässt sich ein konstant trockenes Jodid erhalten, was durch häufige, in bestimmten Zeiten erfolgte Wägungen festgestellt wurde. Dieses auf erwähnte Weise gereinigte Präparat verwendete ich zur Analyse.

Analyse:¹⁾

Berechnet für	Gefunden:
$(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{J}) \cdot \text{J} \cdot \text{J}$	
J 67.79	67.63 %

Das Jodid besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, da es unter Zersetzung schmilzt. Die Farbe ist eine rein gelbe. Aus einem Teil o-Jodosotoluol erhält man ein Teil des Jodides der Base. Auch das o-Jodotoluol liefert in der gleichen Weise, wie oben behandelt, dasselbe Jodid nur in erheblich geringerer Ausbeute als das Jodosotoluol.

o-Jodditolyljodoniumchlorid.



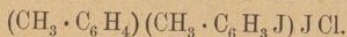
2g des Jodides werden mit Silberoxyd, das nur 3g Silbernitrat erhält, zu einem Brei verrieben und auf der Schüttelmaschine 2h tüchtig durchgeschüttelt. Hierauf filtrirt man und versetzt das Filtrat mit einer wässrigen Chlornatriumlösung,

1) Die Halogenbestimmungen wurden nach der Methode von Carius ausgeführt.

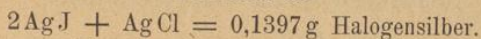
wodurch das Chlorid ausfällt, dies wird nach der bekannten Art getrocknet. Das Chlorid ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, und scheidet sich hieraus als weisses Pulver aus, wobei alle Krystallisationsversuche vergebens waren. Es schmilzt bei 162° C.

Analyse:

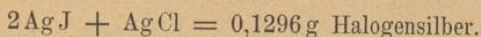
Berechnet für die Formel



Berechnet für

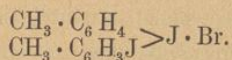


Gefunden für



Man kann auch das Chlorid direkt darstellen, indem man 5g o-Jodosotoluol in 75g konzentrierter Schwefelsäure gibt, dann mit Wasser unter Kühlung verdünnt, filtriert, das Filtrat mit Kochsalzlösung behandelt, wodurch das Chlorid ebenfalls ausfällt. Die Ausbeute ist jedoch geringer und vor allem lässt sich auch das auf diese Weise erhaltene Chlorid nicht reinigen. Das oben beschriebene Chlorid hat eine rein weisse Farbe, die sehr beständig ist.

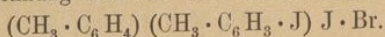
o-Jodditolyljodoniumbromid.



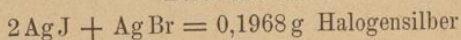
2g des Jodides werden mit 3g Silbernitrat verwandelt in Silberoxyd, 2h lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dem Filtrat wird eine wässrige Lösung von Bromkalium zugesetzt, wodurch das Bromid ausfällt. Man wäscht tüchtig mit Wasser aus und trocknet auf dem Thonteller. Das Bromid bildet ein amorphes in heissem Wasser lösliches Pulver vom Schmelzpunkte 159° C. Die Farbe ist eine gelblich-weisse.

Analyse: 1)

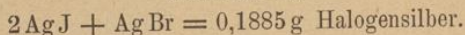
Die Berechnung fand für die Formel statt:



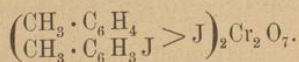
Berechnet für



Gefunden für



o-Jodditolyljodoniumpyrochromat.



2g des Jodides werden mit 3g Silbernitrat, verwandelt in Silberoxyd, 2h auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf filtriert man und versetzt das Filtrat mit einer schwefelsauren Lösung von chromsaurem Kalium, wodurch eine gelbe amorphe Masse ausfällt, das Pyrochromat. Man wäscht mit Wasser tüchtig aus, saugt und presst ab. Es wird dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. In heissem Wasser ist es unlöslich, resp. es zersetzt sich darin. Infolge dessen wurde direkt zur Analyse 2) geschritten, die, folgendermassen durchgeführt, sehr genaue Resultate liefert:

Die angewandte Menge Pyrochromat wurde mit Wasser zu einem Brei verrieben, dann gibt man in grossem Ueberschuss schweflige Säure hinzu, wodurch sich das Pyrochromat vollständig löst und die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annimmt. Nun erwärmt man und fügt der heissen Flüssigkeit 2g Hydroxylamin hinzu und fällt nun die sofort vom Feuer genommene Lösung unter stetem Umrühren mit einem mässigen

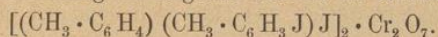
1) Ich gebe hier direkt die erhaltenen Gewichtsmengen von AgBr und JAg aus denselben ohne Ausführung einer indirekten Bestimmung an, da dieselbe eine willkürliche Annahme in sich schliessen muss und für diesen Fall unnötig ist.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 26, p. 1786. Ann. d. Chem. Suppl. 6, 235.

Ueberschuss von Ammoniak. Der Niederschlag wird direkt auf zwei bereit gehaltenen Filtern gesammelt, mit kochendem Wasser ohne Benützung der Saugpumpe ausgewaschen, genügend getrocknet, mit den Filtern zusammen im Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Das Pyrochromat hat eine gelbbraune Farbe, schmilzt bei 152° C. und ist an der Luft sehr leicht zersetzlich.

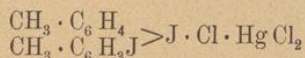
Analyse:

Der Berechnung ist folgende Formel zu Grunde gelegt:



Berechnet	Gefunden
Cr. 9.65 %	Cr. 9.47 %

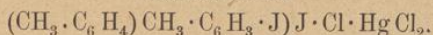
Doppelsalz von o-Jodditolyljodoniumchlorid mit Quecksilberchlorid.



2 g des Jodides der Base werden mit 3 g Silbernitrat, verwandelt in Silberoxyd, auf der Schüttelmaschine 2h geschüttelt. Man filtriert hierauf und versetzt das Filtrat zur gleichen Zeit mit etwas Salzsäure und mit Quecksilberchlorid, wodurch das Doppelsalz ausfällt. Man wäscht mit Wasser aus, saugt und presst ab. Das Quecksilberdoppelchlorid löst sich in heissem Wasser und kochendem Alkohol, woraus es als weisses Pulver ausfällt, das bei 137° C. unter Zersetzung schmilzt.

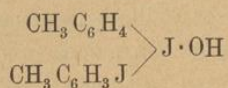
Analyse:

Berechnet für



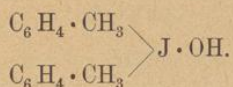
Berechnet	Prozente	Hg	27.01
Gefunden	„	„	26.48.

Die freie Base



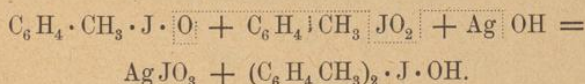
aus dem Jodid mittelst feuchtem Silberoxyd erhalten, bildet in wässriger Lösung eine stark alkalische reagierende Substanz, aus welcher ihre Salze leicht gewonnen werden können. Bei längerem Aufbewahren trübt und zersetzt sie sich allmählich. Dies tritt auch beim Eindampfen ein, wobei sie in eine amorphe klebrige Masse übergeht. Sie lässt sich demnach nicht aus der wässrigen Lösung isolieren.

III. Darstellung der jodärmeren Base und deren Salze



Diese Base stellt man durch eine innige Mischung äquivalenter Mengen von o-Jodoso- und o-Jodotoluol mit feuchtem Silberoxyd, indem man auf der Schüttelmaschine 3—4 h durchschüttelt, dar.

Folgende Gleichung zeigt die Bildung der Base:

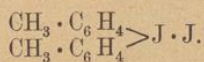


Man filtriert und benützt das Filtrat zur Darstellung der betreffenden Salze.

Die Base $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{J} \cdot \text{OH}$ ist ebenfalls nur in wässriger Lösung bekannt.

Bei der Behandlung des Jodidchlorides mit Natronlauge behufs Ueberführung in Jodosotoluol scheidet sich im Filtrat durch Zusatz von schwefliger Säure ebenfalls obige Base, aber in sehr geringer Menge, aus.

Orthoditolyljodoniumjodid.



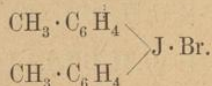
3 g o-Jodoso- und 3 g o-Jodotoluol werden mit 3 g Silbernitrat verwandelt in Silberoxyd, auf der Schüttelmaschine 3—4 h geschüttelt. Je länger man schüttelt, eine desto bessere Aus-

beute der Base erhält man. Das Gemisch wird filtriert, dem Filtrat setzt man eine wässrige Lösung von Jodkalium hinzu, wodurch eine weisse amorphe Masse ausfällt, das Jodid. Man wäscht mit Wasser aus, saugt und presst ab. Das Jodid krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen Nadelchen. Es schmilzt bei 158° C. und färbt sich am Lichte etwas gelb.

Analyse:

Berechnet für	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\}$	J · J = 58.18% J.
Gefunden	" "	= 58.32% J.

Orthoditolyljodoniumbromid.

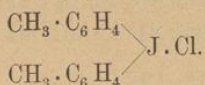


3g o-Jodoso- und 3g o-Jodotoluol werden mit 3g verwandeltem Silberoxyd auf der Schüttelmaschine 8h durchgeschüttelt. Man filtriert und setzt dem Filtrate eine wässrige Lösung von Bromkalium hinzu. Es fällt eine weisse amorphe Masse aus, welche das Bromid ist. Nachdem man ausgewaschen, abgesaugt und auf dem Thonteller abgepresst hat, löst man es in heissem Wasser, woraus es in schönen weissen lichtbrechenden Nadeln krystallisiert. Diese Krystalle schmelzen bei 178° C.

Analyse:

Berechnet für		Gefunden:
	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{array} \right\}$	J · Br.
Br	20.59%	20.43%

Orthoditolyljodoniumchlorid.

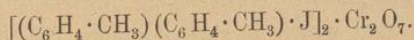


3 g o-Jodoso- und 3 g o-Jodotoluol werden mit 3 g verwandeltem Silberoxyd tüchtig auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Man filtriert und setzt dem Filtrate eine wässrige Lösung von Chlornatrium hinzu, wodurch ein krystallinischer Niederschlag direkt entsteht, welcher das Chlorid ist. Ein Umkrystallisieren war nicht notwendig, da die weissen Krystallnadelchen rein waren. Das Chlorid schmilzt bei 179° C.

Analyse:

Berechnet für	Gefunden:
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}} \right\} \text{J} \cdot \text{Cl}.$	
Cl 10.03 %	9.60 %.

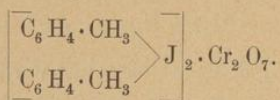
Orthoditolyljodoniumpyrochromat.



Die stets angewandte Menge von o-Jodoso- und o-Jodotoluol werden mit der nötigen Menge feuchtem Silberoxyd zu einem Brei angerührt und hierauf auf der Schüttelmaschine einige Stunden durchgeschüttelt. Nachdem man filtriert hat, versetzt man das Filtrat mit einer schwefelsauren Lösung von Kaliumbichromat, wodurch ein gelbbrauner amorpher Niederschlag entsteht, das Pyrochromat. Man wäscht tüchtig mit Wasser aus, saugt und presst ab. Das Pyrochromat ist in heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus in feinen gelben Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen, am Lichte sich sehr leicht zersetzen und bei 160° C. unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

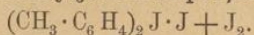
Dieselbe wurde nach der auf S. 18 angegebenen Weise ausgeführt. Die Berechnung fand statt für die Formel:



Berechnet:	Gefunden:
Cr 12.51 %	12.83 %

Das Nitrat und das Sulfat dieser Base konnte nicht dargestellt werden, da beim Versetzen der Lösung der Base mit den entsprechenden Alkalisalzen keine Fällung entsteht und beim Konzentrieren der Lösung Zersetzung eintritt.

o-Ditolyljodoniumperjodid.



2 g des auf S. 22 beschriebenen Jodides werden mit Alkohol angerührt und mit einer alkoholischen Jödlösung tüchtig verrieben. Die Addition vollzieht sich momentan, indem sich das Jodid in einen violettbraunroten Niederschlag verwandelt. Löst man diesen getrockneten Niederschlag in Wasser und erhitzt, so zersetzt er sich wieder in einfach Jodid. Dies ist auch beim Lösen in Alkohol der Fall. Eine Krystallisation war daher unmöglich. Das Perjodid schmilzt bei 155° C. unter Zersetzung.

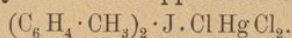
Analyse:

Berechnet für	Gefunden:
$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{J} \cdot \text{J} + \text{J}_2.$	
J 73.56 %	70.71 %

Dieses so wenig günstige Resultat rührt davon her, dass ein weder rein noch unzersetzt gebliebener Körper zur Analyse gebracht werden konnte.

Das o-Ditolyljodoniumchlorid dieser Base bildet einige bemerkenswerte Doppelsalze.

Quecksilberdoppelchlorid.

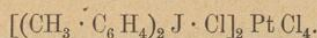


3 g o-Jodoso- und 3 g o-Jodotoluol werden mit 3 g Silbernitrat verwandelt, in Silberoxyd zu einem Brei angerührt und auf der Schüttelmaschine einige Stunden durchgeschüttelt. Man filtriert und säuert zuerst das Filtrat mit Salzsäure an, dann versetzt man es mit einer Quecksilberchloridlösung, wodurch ein weisser amorpher Niederschlag ausfällt, das Quecksilberdoppelchlorid. Man wäscht mit Wasser aus, saugt und presst ab. Das Doppelsalz löst sich in heissem Wasser und krystallisiert daraus in glänzenden weissen Blättchen, welche bei 133,5 °C. schmelzen.

Analyse:

Berechnet für	Gefunden:
$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}} \right\} J \cdot Cl \cdot HgCl_2.$	
Hg 32.52 %	32.85 %.

Platinchloriddoppelsalz



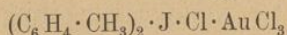
Aus den bekannten Mengen von o-Jodoso- und o-Jodotoluol mit feuchtem Silberoxyd wird ein Brei hergestellt, der, nachdem er tüchtig auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde, filtriert wird. Das Filtrat wird zuerst mit Salzsäure angesäuert, dann versetzt man es mit einem Ueberschuss einer wässrigen Lösung von Platinchlorid, wodurch das Doppelsalz ausfällt. Es bildet einen fleischfarbigen flockigen Niederschlag, der in sehr viel heissem Wasser löslich ist und daraus in gelben irisierenden

Nädelchen krystallisiert. Dieselben schmelzen bei 169° C. unter Zersetzung.

Analyse:

Berechnet für	Gefunden
$\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \end{array} \right) \text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Pt Cl}_4$	
Pt 18.98 %	19.30 %

Das Goldchloriddoppelsalz

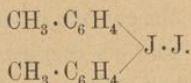


wird genau wie das Platinsalz dargestellt, man fällt es mit einer wässrigen Lösung von Goldchlorid, wodurch es in gelben Massen ausfällt, und krystallisiert aus viel heissem Wasser in goldgelben Nädelchen, die bei 108° C. unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

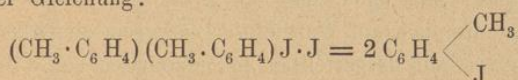
Berechnet für	Gefunden:
$\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \end{array} \right) \text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Au Cl}_3$	
Au 30.34 %	30.37 %

Zersetzung des o-Ditolyljodoniumjodid.



2g des Jodids werden in einem kleinen Fraktionskolben gegeben. Leitet man nämlich an einer Stelle des Kolbens durch Erhitzen die Zersetzung ein, so pflanzt sie sich ohne weitere Wärmezufuhr unter starker Selbsterhitzung durch die ganze Masse fort. Das Jodid zersetzt sich dabei in o-Jodtoluol, was

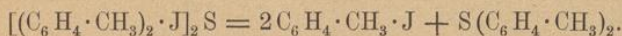
durch eine Siedepunktbestimmung des Ueberlaufes nachgewiesen wurde. Das Oel siedet bei 204—206° C. Nachdem ich so das Oel als Jodtoluol erkannt hatte, stellte ich zur weiteren Identifizierung einen Nitrokörper daraus her. Denselben erhält man durch Eintragen von o-Jodtoluol in rauchende Salpetersäure. Auf Wasserzusatz fällt dann bald ein erstarrendes Oel aus, das man durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Nitriertes Jodtoluol¹⁾ bildet kleine mikroskopische Nadeln, die bei 103—104° schmelzen und in kochendem Alkohol leicht löslich sind. Die Zersetzung des Jodides verläuft nach folgender Gleichung:



und ist beinahe quantitativ, indem alles übergeht und nur ein minimaler kohligter Rückstand vorhanden ist.

Verhalten der Base: o-Ditolyljodoniumhydroxyd gegen Schwefelammonium.

Versetzt man eine Lösung der freien Base mit einer solchen von gelbem Schwefelammonium, so entsteht ein dicker, grossflockiger, orangerot gefärbter Niederschlag, der bei einiger Konzentration die Flüssigkeit breiartig erstarren lässt. Der Niederschlag sieht frisch gefälltem Schwefelantimon sehr ähnlich. Die Fällung wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt; nach kurzer Zeit begann der Niederschlag in der Flüssigkeit zu zischen und weisse Dampfvolken auszustossen, er verliert seine feste Beschaffenheit und ist nach einiger Zeit in ein leicht bewegliches Oel verwandelt. Das Sulfid zerfällt in zwei Moleküle Jodtoluol und ein Molekül Ditolylsulfid.



1) Annalen 158, p. 36. Beilst. 2, p. 98.

Mit neutralem Natriumsulfid findet absolut keine Reaktion statt.

Die vorstehende Untersuchung beweist, dass die Bildung von Jodoniumbasen nicht nur in den beiden von C. Hartmann und V. Meyer erwähnten Fällen stattfindet, sondern dass die von ihnen durchgeführten Reaktionen zu einer Reihe von homologen Jodoniumbasen führten.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Jodoniumbasen aus Jodbenzol auf ihr physiologisches Verhalten hin untersucht worden sind; man fand, dass sie giftig seien und sowohl auf Kaltblüter als auch auf Warmblüter energisch einwirken. Dass auch die von mir dargestellten Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol dieselben Eigenschaften zeigen dürften, ist bei ihren sonstigen Analogien mit den Jodoniumbasen aus Jodbenzol wohl anzunehmen.

Uebersicht der neu dargestellten Körper.
I.

Name	Formel	Farbe Krystallisation	Schmelzpunkt
Base	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_3} \cdot \text{CH}_3 > \text{J} \cdot \text{OH}$	gelbe Flüssigkeit	—
Jodid	$(\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{J}})(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J})$	gelber, unlöslicher Körper	Zersetzung
Bromid	$(\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{J}})(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J})$	weisses Pulver	162° C.
Chlorid	$(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J}) \cdot \text{Cl}$	weisses Pulver	162,5° C.
Pyrochromat	$[(\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{J}})_{12} \text{Cr}_2\text{O}_4](\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J})$	gelbes Pulver	152° C.
Quecksilber- doppelchlorid	$[(\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{J}})_{12} \text{ClHgCl}_2](\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J})$	rein weisses Pulver	137° C.

II.

Name	Formel	Farbe Krystallisation	Schmelzpunkt
Base	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{OH}$	gelbe Flüssigkeit	—
Jodid	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{J}$	weisse Krystallnadeln	152° C.
Bromid	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{Br}$	stark lichtbrechende, durchsichtige Nadeln	178° C.
Chlorid	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{Cl}$	derbe, weisse, säulen- förmige Krystalle	179° C.
Pyrochromat	$\left[\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \right]_2 \text{Cr}_2\text{O}_4$	gelbe Nadeln	Zersetzung
Perjodid	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{J} + \text{J}_2$	braunrot, krystallisier- bar	155° C.
Nitrat	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{NO}_3$	Analyse ergab Unbrauchbarkeit.	
Quecksilber- doppelchlorid	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{ClHgCl}_2$	weisse, glänzende Blättchen	133—144° C.
Platindoppelchlorid	$\left[\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{Cl} \right]_2 \text{PtCl}_4$	gelbe irisierende Nadeln	169° C.
Golddoppelchlorid	$\frac{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4} > \text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	goldgelbe Nadeln	108° C.



Lebenslauf.

Verfasser vorstehender Arbeit wurde als Sohn des Banquiers Max Heilbronner zu München 1874 geboren. Nachdem er das Zeugnis der Reife erhielt, bezog er die Technische Hochschule zu München, an welcher er drei Semester verblieb. Hierauf studierte er zwei Semester an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe, die er verliess, um an der Universität zu Heidelberg seine Studien zu vollenden. Nach Verlauf dreier Semester promovierte er daselbst.

BLB Karlsruhe



52 80050 6 031

