

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Ueber Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol

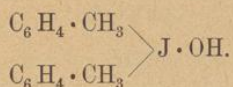
Heilbronner, Martin

1897

III. Darstellung der jorärmeren Base und deren Salze

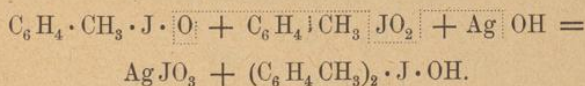
[urn:nbn:de:bsz:31-280290](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-280290)

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:

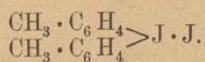


Man filtriert und benützt das Filtrat zur Darstellung der betreffenden Salze.

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.



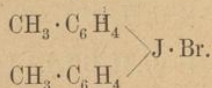
3 g o-Jodoso- und 3 g o-Jodotoluol werden mit 3 g Silbernitrat verwandelt in Silberoxyd, auf der Schüttelmaschine 3—4 h geschüttelt. Je länger man schüttelt, eine desto bessere Aus-

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.

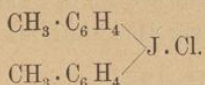


3g o-Jodoso- und 3g o-Jodotoluol werden mit 3g verwandeltem Silberoxyd auf der Schüttelmaschine 8h durchgeschüttelt. Man filtriert und setzt dem Filtrate eine wässrige Lösung von Bromkalium hinzu. Es fällt eine weisse amorphe Masse aus, welche das Bromid ist. Nachdem man ausgewaschen, abgesaugt und auf 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.

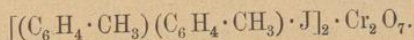


3 g o-Jodoso- und 3 g o-Jodotoluol werden mit 3 g verwandeltem Silberoxyd tüchtig auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Man filtriert und setzt dem Filtrate eine wässrige Lösung von Chlornatrium hinzu, wodurch ein krystallinischer Niederschlag direkt entsteht, welcher das Chlorid ist. Ein Umkrystallisieren 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 %.

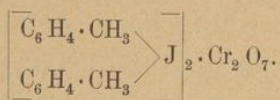
Orthoditolyljodoniumpyrochromat.



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:

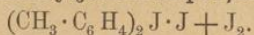
Dieselbe wurde nach der auf S. 18 angegebenen Weise ausgeführt. Die Berechnung fand statt für die Formel:



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.

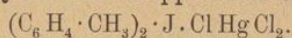
Analyse:

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.

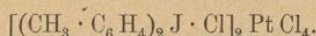


3 g o-Jodoso- und 3 g o-Jodotoluol werden mit 3 g Silbernitrat verwandelt, in Silberoxyd zu einem Brei angerührt und auf der Schüttelmaschine einige Stunden durchgeschüttelt. Man filtriert und säuert zuerst das Filtrat mit Salzsäure an, dann versetzt man es mit einer Quecksilberchloridlösung, wodurch 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:
$C_6H_4 \cdot CH_3$	} $J \cdot Cl \cdot HgCl_2.$	
$C_6H_4 \cdot CH_3$		
Hg	32.52 %	32.85 %.

Platinchloriddoppelsalz



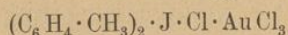
Aus den bekannten Mengen von o-Jodoso- und o-Jodotoluol mit feuchtem Silberoxyd wird ein Brei hergestellt, der, nachdem er tüchtig auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde, filtriert wird. Das Filtrat wird zuerst mit Salzsäure angesäuert, dann versetzt man es mit einem Ueberschuss einer wässrigen Lösung 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

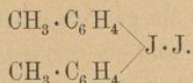


wird genau wie das Platinsalz dargestellt, man fällt es mit einer wässrigen Lösung von Goldchlorid, wodurch es in gelben Massen ausfällt, und krystallisiert aus viel heissem Wasser in goldgelben Nädelchen, die bei 108° C. unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

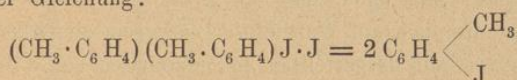
Berechnet für	Gefunden:
$\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \end{array} \right) \text{J} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Au Cl}_3$	
Au 30.34 %	30.37 %

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

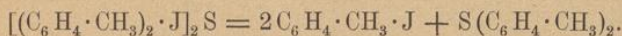
durch eine Siedepunktbestimmung des Ueberlaufes nachgewiesen wurde. Das Oel siedet bei 204—206° C. Nachdem ich so das Oel als Jodtoluol erkannt hatte, stellte ich zur weiteren Identifizierung einen Nitrokörper daraus her. Denselben erhält man durch Eintragen von o-Jodtoluol in rauchende Salpetersäure. 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.