

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Ueber Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol**

**Heilbronner, Martin**

**1897**

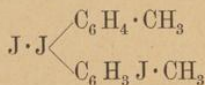
II. Darstellung der jodreichen Base und deren Salze

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

## 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<sup>h</sup> 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.

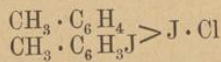
Um dieses Jodid vollständig zu reinigen, ist es notwendig, dasselbe zuerst mit Alkohol, dann mit Aether zu behandeln, um das noch eventuell vorhandene Jodtoluol zu entfernen. Sehr schwierig ist es, ein vollständig trockenes, wasserfreies Jodid zu erhalten, da es sich sowohl im Trockenschranke, als auch 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:<sup>1)</sup>

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,

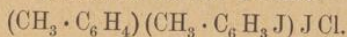
1) Die Halogenbestimmungen wurden nach der Methode von Carius ausgeführt.



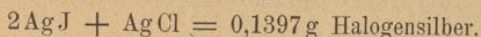
wodurch das Chlorid ausfällt, dies wird nach der bekannten Art getrocknet. Das Chlorid ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, und scheidet sich hieraus als weisses Pulver aus, wobei alle Krystallisationsversuche vergebens waren. Es schmilzt bei 162° C.

Analyse:

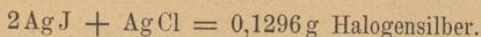
Berechnet für die Formel



Berechnet für

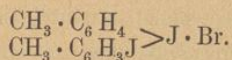


Gefunden für



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.

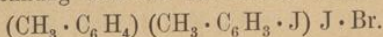


2g des Jodides werden mit 3g Silbernitrat verwandelt in Silberoxyd, 2h lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Dem Filtrat wird eine wässrige Lösung von Bromkalium zugesetzt, wodurch das Bromid ausfällt. Man wäscht tüchtig mit Wasser aus und trocknet auf dem Thonteller. Das Bromid bildet ein amorphes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

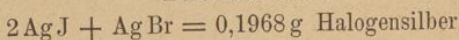


Analyse: 1)

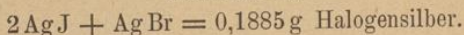
Die Berechnung fand für die Formel statt:



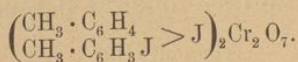
Berechnet für



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.

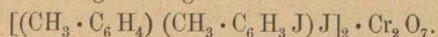
2) Ber. d. d. chem. Ges. 26, p. 1786. Ann. d. Chem. Suppl. 6, 235.



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.

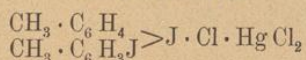
Analyse:

Der Berechnung ist folgende Formel zu Grunde gelegt:



Berechnet	Gefunden
Cr. 9.65 %	Cr. 9.47 %

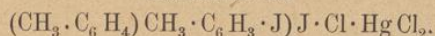
Doppelsalz von o-Jodditolyljodoniumchlorid mit Quecksilberchlorid.



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.

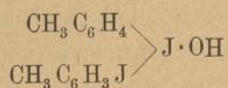
Analyse:

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.