Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

VIII. Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen;

von

C. Willgerodt.

Die nachfolgende Arbeit wurde von mir bereits im Jahre 1884 ausgeführt und war auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg¹⁾ Gegenstand eines Vortrages. Die Veranlassung zu derselben war die Absicht, aromatisch alkylirte primäre bis tertiäre Hydroxylamine der Formeln

zu erzeugen. Bei den bis jetzt ausgeführten Versuchen sind dergleichen Körper nicht entstanden; die Jodstickstoffarten wirkten vielmehr immer jodirend auf die Phenole ein, indem sie sich mit denselben umsetzten. Der Lauf der Reaction lässt sich beispielsweise durch folgende Gleichungen wiedergeben:

Die Beweisführung, dass sich bei der Behandlung von Carbolsäure mit Jodstickstoff Ammoniak regenerirt, ist schwierig und gefährlich, weil der Jodstickstoff lange ausgewaschen und vom Ammoniak befreit werden muss. Bei dieser Operation wird nun aber der Jodstickstoff sehr empfindlich, so dass er selbst bei vorsichtigem Arbeiten unter Wasser zu explodiren vermag. Da Wunden, veranlasst durch explodirenden Jodstickstoff, schwierig heilen, so ist zu rathen, bei der Wiederholung dieser Versuche mit der grössten Vorsicht zu Werke zu gehen. Zur Verminderung der Explosionen wurde der Jodstickstoff auf Leinwandfilter gebracht, die etwas über den Rand des Trichters hervorragten, und ausgewaschen. Die von Ammoniak befreite Substanz

¹⁾ Tagebl. d. 57. Vers. d. Nat. u. Aerzte zu Magdeburg S. 304.

versenke man gleich mit dem Filter in die alkoholisch-wässrige Kaliumphenolatlösung und trage sie nicht in kleinen Portionen mit Hülfe harter Spatel in dieselbe ein. Sobald das Filter von der rasch reagirenden Flüssigkeit benässt wird, scheint keine Explosion mehr eintreten zu können: ich habe zum wenigsten keinen Unfall zu verzeichnen. Die Umsetzung geht prompt unter starker Ammoniakentwicklung von statten. Nachdem dies constatirt worden war, hatte es selbstverständlich keinen Zweck mehr, mit den gefährlichen ausgewaschenen Verbindungen zu arbeiten: die Phenolatlösung wurde mit dem so leicht erhältlichen Gemisch von Jodstickstoff und Ammoniak versetzt. Schliesslich wurde auch dieser Weg der Darstellung der Jodphenole verlassen und in der Weise gearbeitet, dass gepulvertes Jod in alkoholisch-wässrig-ammoniakalische Phenollösungen eingetragen wurde. Es ist wohl anzunehmen, dass sich in diesem Falle die Jodirung auf zweierlei Weisen vollzieht: erstens mit Hülfe des sich bildenden Jodstickstoffes, zweitens direct mit dem Jode selbst.

Ueber die Resultate, die ich schon vor 4 Jahren mit Hülfe gedachter Jodirungsmethoden erzielte, berichte ich kurz folgendermassen:

Behandelt man eine alkoholisch-wässrige Kaliumphenolatlösung mit fertig gebildetem Jodstickstoff, so erhält man als Hauptprodukt der Reaction Trijodphenol vom Schmelzp. 155° , nebenbei aber auch einen Körper, der in langen Nadeln krystallisirt und bei 73° schmilzt, es kann dies wohl nur p-Jodphenol sein, dessen Schmelzpunkt, als bei 64° — 66° liegend, angegeben wird.

Bei der Jodirung wässrig-alkoholisch-ammoniakalischer Phenollösungen mit Jodpulver entsteht scheinbar als Hauptprodukt o-Jodphenol, ausser diesem entstehen aber jodhaltige Verbindungen vom Schmelzp. 71° , 130° , 143° und 156° , Substanzen, die zum Theil noch nicht vollständig gereinigt worden sind, die aber von vorn herein ein Gemisch von p-Jodphenol, Trijodphenol und sehr wahrscheinlich auch von Dijodphenolen repräsentiren.

Wässrig-alkoholische Lösungen von β -Naphtholkalium

liefern mit Jodstickstoff vorzüglich Monojod- β -naphtol; dasselbe wird nach beendigter Reaction aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Form eines dunklen Peches erhalten. Alkoholisch - wässrig - ammoniakalische β -Naphtol-lösungen liefern beim Eintragen von Jodpulver ebenfalls Monojod- β -naphtol, welches sich zunächst als dunkles Oel abscheidet; durch Destillation mit Wasserdämpfen, oder durch fractionirtes Lösen und Krystallisiren aus wässrigem Alkohol lässt sich dasselbe rein darstellen.

Das Monojod- β -naphtol krystallisirt in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 100° liegt; es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, dazu auch in alkalischen Lösungen, ist aber fast unlöslich in Wasser; mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig.

Da diese Verbindung auch von Medola¹⁾ auf anderem Wege dargestellt und als o- β -Jodnaphtol erkannt wurde, so ist dieselbe von mir nicht genauer studirt worden.

Beim Jodiren des β -Naphtols nach meiner Methode können ausserdem Nebenprodukte auftreten, wovon das eine in Nadeln krystallisirt und bei 223° schmilzt; das andere dagegen ist ein amorpher, weissgrauer Körper.

Um die Brauchbarkeit meiner Jodirungsmethode zu erproben, habe ich Hrn. Kornblum veranlasst, Phenole mit Hülfe derselben zu jodiren; über die fast vollendete Arbeit werde ich später mit demselben eingehend berichten, heute will ich nur die von uns erzielten Resultate kurz auf-führen. Wir haben das Monojodthymol in grösserem Mass-stabe dargestellt und bewiesen, dass die bei 69° schmelzende Verbindung der Formel $C_6H_2CH_3C_3H_7(OH)J$ entspricht.

Sie liefert einen bei 52° schmelzenden Aethyläther und einen bei 71° schmelzenden Essigsäureester; der Schmelzpunkt des Pikrinsäure-monojodthymoläthers liegt bei 155° und der der Benzoësäure bei 95° .

Das o-Kresol liefert Dijod-o-kresol vom Schmelzp. $69,5^{\circ}$; das p-Kresol dagegen führte zu den bereits bekannten

¹⁾ Journ. chem. soc. **47**, 525.

Willgerodt: Vorl. Mittheil. z. Kenntn. d. Hydrazine. 449

Mono- und Dijodparakresolen, die zuerst durch Schall¹⁾ und Dralle bekannt wurden.

Mit den Untersuchungen derjenigen Körper, welche bei der gedachten Jodirung aus Metakresol entstehen, sind wir beschäftigt.

Freiburg i. B., im Mai 1888.

IX. Vorläufige Mittheilungen zur Kenntniss der Hydrazine;

von

C. Willgerodt.

Wie ich bereits mitgetheilt habe, bilden sich bei der Einwirkung von *a*-m-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin unter geeigneten Umständen zwei in physikalischer Hinsicht verschiedene Körper, die zu denselben Derivaten²⁾, nämlich zum Dinitrosoazobenzol und Dinitroazobenzol führen. Die feste dieser Verbindungen, erhalten durch Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin, ist mit Sicherheit als ein symmetrisches Dinitrophenyl-phenylhydrazin erkannt; die syrupöse Flüssigkeit dagegen, die aus denselben Ausgangsmaterialien mehrere Male in der Wärme erhalten worden ist, später aber als solche mit Hülfe alkoholischer Lösungen nicht wieder rein gewonnen werden konnte, lieferte bei der Verbrennung Zahlen, die auf Nitrosonitrophenylphenylhydrazin hindeuteten. Dass dieser Körper indessen nicht vorliegen kann, dafür spricht sein Uebergang in Dinitroazobenzol beim Oxydiren mit Quecksilberoxyd; denn die Annahme, dass die Nitrosogruppe der Verbindung in alkoholischer Lösung durch das Oxyd zur Nitrogruppe oxydirt wird, ist unzulässig. Die Entstehung genannten Abkömmlings der Schmiere könnte nun noch auf zweierlei Art erklärt werden: 1. In der syrupösen Flüssig-

¹⁾ Ber. 17, 2533.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 350 ff.