s-Jodpseudocumol und Derivate;

von C. Willgerodt und Robert Meyer.

I. s-Jodpseudocumol, $C_6H_2(CH_3)_3^{(1,2,4)}J^{(6)}$.

(Eingelaufen am 12. Oktober 1911.)

Das s-Jodpseudocumol ist das Ausgangsmaterial für alle nachstehend beschriebenen Verbindungen. Am bequemsten und billigsten gewinnt man es nach Edingers Jodierungsmethode¹⁾, indem man 11 g Pseudocumol in 100 ccm benzolfreiem Petroläther löst und mit 20 g fein zerriebenem Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,34 gegen 4 Stunden auf einem Wasserbade gelinde am Rückflußkühler erwärmt. Nach Abdestillieren des Petroläthers wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und im Vakuum destilliert. Das so gewonnene, reine Jodpseudocumol schmilzt scharf bei 37°.

	Ber. für $C_6H_{11}J$	Gef.
J	51,63	51,52

II. Derivate des s-Jodpseudocumols mit mehrwertigem Jod.

a) Jodosoverbindungen des s-Jodpseudocumols.

1. s-Pseudocumyljodidchlorid, $C_6H_2(CH_3)_3.JCl_2$.

Als bestes Lösungsmittel für das Ausgangsmaterial hat sich bei der Darstellung des Jodidchlorides das Ligroin erwiesen. Wegen der ziemlich großen Löslichkeit des Chloradditionsproduktes in Ligroin ist es erforderlich bei der Chlorierung sehr konzentrierte Lösungen des Jodids zu verwenden. Während des Einleitens von Chlor ist sehr stark zu kühlen, denn bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Chlorsubstitutionsprodukte. Die Abscheidung des Jodidchlorids kann durch Reiben an den Gefäßwänden erheblich beschleunigt werden. Die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2875 (1900).

abfiltrierte Krystallmasse ist hellgelb. Leitet man in das Filtrat wiederum Chlor ein, so werden die letzten Reste des Jodids chloriert, und die Ausbeute an Jodidchlorid wird dadurch fast quantitativ. Auf Tonteller ausgebreitet, hält sich das Jodidchlorid einige Zeit. In geschlossenen Gefäßen dagegen zersetzt es sich bald und zerfließt unter Bräunung und Ausstoßen von Salzsäure. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 66°. Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung findet man immer viel zu wenig Chlor. Dieser Mindergehalt erklärt sich in der Weise, daß während der Titration Chlor substituierend in den Kern eintritt und somit als aktives, Jod freimachendes Chlor verloren geht, wie das häufig der Fall ist.

	Ber. für $C_9H_{11}JCl_2$	Gef.
Cl	22,39	12,59

Chinolin-s-Pseudocumyljodidchlorid und *Pyridin-s-Pseudocumyljodidchlorid* werden in Form weißer Nadeln erhalten, wenn man Chinolin- oder Pyridin-Benzollösungen mit festem Jodidchlorid versetzt und die entstehenden Lösungen verdunsten läßt. Die erhaltenen Produkte wurden auf Tontellern durch Übergießen mit Äther gereinigt, sie konnten aber wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht analysiert werden.

2. *s-Jodosopseudocumol*, $C_9H_2(CH_3)_3JO$.

Wird frisch bereitetes, völlig von Ligroin befreites Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge innig verrieben, so tritt sofort ein Farbenwechsel ein und nach wenigen Stunden ist die Reaktion vollendet. Nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Ausziehen mit Äther stellt das reine Jodosopseudocumol ein gelblich weißes Pulver dar, das den charakteristischen Jodosogeruch besitzt; in Wasser, Äther und Benzol ist es fast unlöslich. Zersetzungsp. 171°.

	Ber. für $C_9H_{11}OJ$	Gef.
O	6,11	5,91

Das Jodosopseudocumol ist nicht sehr haltbar; nachdem es 3 Tage aufbewahrt worden war, lieferte es beim Titrieren nur noch 5,67 Proz. Sauerstoff.

Wurde das Filtrat vom Jodosopseudocumol mit schwefliger Säure versetzt, so entstand eine starke Trübung, die durch das unlösliche Jodid der symmetrischen Jodiniumbase hervorgerufen wurde.

3. Essigsäures s-Jodosopseudocumol.

Löst man Jodosopseudocumol in Eisessig, so kristallisieren beim Verdunsten des Lösungsmittels weiße Nadeln des Acetats aus. Schmelzp. 123°.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_4J$	Gef.
act. O	4,40	4,48

Während das essigsäure s-Jodosopseudocumol sich durch Beständigkeit auszeichnet, sind die Salze der anorganischen Sauerstoffsäuren so zersetzlich, daß ihre Reindarstellung nicht gelingt.

b) s-Jodopseudocumol, $C_6H_2(CH_3)_3JO_2$.

Zur Darstellung verreise man das Jodidchlorid mit konz. Natriumhypochlorit zu einem feinen Brei und rühre denselben nach Zusatz einer größeren Menge des Oxydationsmittels einige Tage mit einem Rührapparat, bis die suspendierte Masse vollständig weiß erscheint. Das mit Wasser und Äther ausgewaschene Jodopseudocumol löst sich in heißem Wasser und ebenso in kochendem Eisessig, aus dem es sich gallertartig abscheidet. Sein Explosionspunkt liegt bei 210°.

	Ber. für $C_6H_{11}O_2J$	Gef.
O	11,51	11,47

c) Jodiniumverbindungen.

α) Di-s-pseudocumyljodiniumverbindungen, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J$ -Anion.

1. Das *Hydroxyd* entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen s-Jodoso- und Jodopseudocumol längere Zeit mit

frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser behandelt. Die vom überschüssigen Silberoxyd und vom jodsauren Silber abfiltrirte, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit enthält die Jodiniumbase, die im reinen Zustande nicht gewonnen werden kann.

Sowohl die Salze dieser wie aller anderen in dieser Arbeit beschriebenen Jodiniumbasen werden aus den Lösungen der Basen durch Zusatz der entsprechenden Säuren oder Salze erhalten.

2. Das *Chlorid* fällt als weißes, krystallinisches Pulver, wenn die Base mit konz. Salzsäure versetzt wird. Beim Aufbewahren wird es schon nach kurzer Zeit gelblich. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 107°. Das als Säurerest gebundene Chlor läßt sich aus wäßriger Lösung durch Silbernitrat fällen.

	Ber. für $C_{18}H_{22}ClJ$	Gef.
Cl	8,86	8,72

3. Das *Platindoppelsalz* wird mit Salzsäure und Platinchlorid aus der Base als orangegelbes Krystallpulver abgeschieden. Schmelzp. 159°.

	Ber. für $C_{30}H_{44}Cl_6J_2Pt$	Gef.
Pt	17,14	17,38

4. Das *Goldchloriddoppelsalz* wird mit einer Lösung von Goldchlorid in verdünnter Salzsäure aus der Lösung der Base als citronengelbe Fällung ausgeschieden. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln. Schmelzp. 90°.

	Ber. für $C_{18}H_{22}Cl_4J_4Au$	Gef.
Au	27,99	27,4

5. Das *Bromid* fällt als weißer Niederschlag, wenn man Bromkalium in die Lösung der Base einträgt. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei 118° schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{22}BrJ$	Gef.
Hal.	46,52	45,87

6. Das *Jodid*, mit Jodkalium als hellgelber krystallinischer Niederschlag ausgefällt, ist sehr zersetzlich. Schmelzp. 120°.

	Ber. für $C_{18}H_{22}J_2$	Gef.
J	51,63	51,44

7. Das *Pyrochromat* wird mit Kaliumbichromatlösung dargestellt. Der erhaltene gelbe, amorphe Niederschlag muß, da er zersetzlich ist, rasch getrocknet werden. Bei 95° fängt das Salz an sich zu zersetzen; bei 120° explodiert es.

	Ber. für $C_{36}H_{44}O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr	10,99	10,90

β) *Monojod-di-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,
 $(C_9H_{11})(C_9H_{10}J).J$ -Anion.

Das Sulfat der diesen Verbindungen zugrunde liegende Base entsteht, wenn man z. B. 5 g des nicht vollkommen getrockneten Jodpseudocumols in etwa 75 g stark abgekühlter, konz. Schwefelsäure auflöst. Ist die Jodosoverbindung trocken, so tritt leicht Verpuffung ein. Die hellgelb gefärbte Lösung des entstandenen Sulfats wird durch Eintragen von Eisstücken verdünnt und von den verharzten Nebenprodukten abfiltriert. Sämtliche Salze lassen sich direkt aus der verdünnten Sulfatlösung ausfällen.

1. Das *Chlorid* fällt als gelblicher Niederschlag aus dem Sulfat durch Salzsäure. Es zersetzt sich, wie alle Salze dieser Base, am Lichte binnen kurzer Zeit. Schmelzpunkt 106°. In Alkohol und Chloroform ist es unverändert löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es zum Teil zersetzt.

Da das Chlorid durch seine Doppelsalze charakterisiert wird, wurde es nicht analysiert.

2. Das *Platinchloriddoppelsalz* fällt beim Eintragen einer salzsauren Platinchloridlösung in die Lösung des Sulfats als fleischartiger, krystallinischer Niederschlag aus. Schmelzp. 150°, nachdem schon vorher teilweise Zersetzung eingetreten ist.

	Ber. für $C_{36}H_{42}Cl_6J_4Pt$	Gef.
Pt	14,03	14,31

3. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*. Fügt man zu dem Sulfat eine mit Salzsäure versetzte Quecksilber-

chloridlösung, so fällt das Doppelsalz als hellgelber, amorpher Niederschlag aus, der leicht in Chloroform, Alkohol und warmem Wasser löslich ist. Es schmilzt bei 108°.

Ber. für $C_{13}H_{21}Cl_3J_2Hg$	Gef.
Hg 25,08	24,65

4. Das Goldchloriddoppelsalz wird als citronengelber, amorpher Niederschlag durch Goldchloridchlorwasserstoff gefällt. Etwas über 100° beginnt die Zersetzung des Doppelsalzes, seine Verflüssigung tritt aber erst bei 134° ein.

Ber. für $C_{18}H_{31}Cl_4J_2Au$	Gef.
Au 23,72	23,9

5. Das Bromid wurde mit Bromkalium ausgefällt in Form einer hellgelben, amorphen Masse. Es löst sich leicht in Chloroform, weniger leicht in Alkohol; in Äther und Wasser ist es unlöslich. Schmelzp. 105°.

Ber. für $C_{18}H_{31}BrJ_2$	Gef.
Hal. 58,49	57,94

6. Das Jodid fällt aus der Sulfatlösung mit Jodkalium als weißes, amorphes Pulver aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sintert es zusammen und schmilzt gegen 112°. In Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich.

Ber. für $C_{18}H_{31}J_3$	Gef.
J 61,65	61,39

7. Das Pyrochromat wird mit Kaliumbichromatlösung aus der Sulfatlösung gefällt. Der orangefarbige, flockige Niederschlag muß wegen seiner leichten Zersetzbarkeit schnell abfiltriert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden; bei 113° fängt das Bichromat an sich zu zersetzen.

Ber. für $C_{86}H_{42}O_7J_4Cr_2$	Gef.
Cr 8,68	8,94

γ) *Phenyl-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,
 $(C_6H_5)(C_9H_{11}) \cdot J$ -Anion.

1. Das Hydroxyd ist das Ausgangsmaterial für die hierher gehörigen Salze, die entweder direkt aus der

Base selbst oder aus dem daraus gewonnenen Chlorid dargestellt werden. — Die alkalisch reagierende Lösung der Base erhält man durch Verarbeitung von Jodobenzol und s-Jodosopseudocumol mit feuchtem Silberoxyd und Wasser.

2. *Das Chlorid* scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man die Base mit Salzsäure versetzt und die Wände des Gefäßes mit einem Glasstabe reibt. Es schmilzt bei 186°. Analysen wurden vom Platin-, Gold- und Quecksilberchloriddoppelsalz ausgeführt.

3. *Das Platinchloriddoppelsalz* fällt gelb und amorph aus, wenn man die alkoholische Lösung des Jodiniumchlorids mit Platinchlorid versetzt. Bei 168° beginnt es, sich zu zersetzen, schmilzt aber erst vollkommen bei 188°.

	Ber. für $C_{30}H_{32}Cl_6J_3Pt$	Gef.
Pt	18,50	18,28

4. *Das Goldchloriddoppelsalz* fällt als citronengelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Base mit einer salzsauren Goldchloridlösung versetzt. Schmelzpunkt 117°.

	Ber. für $C_{15}H_{16}Cl_4JAu$	Gef.
Au	29,76	29,24

5. *Das Quecksilberchloriddoppelsalz* scheidet sich auf Zusatz von konz. Sublimatlösung zur Lösung des Chlorids als weißer Niederschlag aus. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Nadeln, die bei 161° schmelzen.

	Ber. für $C_{15}H_{16}Cl_3JHg$	Gef.
Hg	31,77	31,18

6. *Das Bromid* läßt sich aus dem Chlorid mit Bromkalium fällen. Das so erhaltene weiße Pulver krystallisiert aus heißem Wasser in Form von Nadeln. Schmelzpt. 173°.

	Ber. für $C_{15}H_{16}BrJ$	Gef.
Br	19,85	19,79

7. *Das Jodid* wird mit Jodkalium aus der Chloridlösung als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab-

geschieden. Schon nach kurzer Zeit bräunt es sich unter Zersetzung. Zersetzungspunkt 147° .

	Ber. für $C_{18}H_{16}J_2$	Gef.
J	56,44	56,32

8. Das *Pyrochromat* wurde aus der Base mit Kaliumbichromat in orangefarbigen Flocken ausgefällt, die sich zusammenballen und in ein krystallinisches Pulver übergehen. Sein Explosionspunkt liegt bei 184° .

	Ber. für $C_{30}H_{32}O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr	12,07	12,05

δ) *p-Tolyl-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,

1. Das *Hydroxyd* ist nur in seiner stark alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung erhalten worden, die entsteht, wenn Jodotoluol und Jodosopsendocumol mit Silberoxyd und Wasser in bekannter Weise verarbeitet werden.

2. Das *Chlorid* entsteht als weißer Niederschlag beim Ansäuern der Base mit Salzsäure. Aus heißem Wasser krystallisiert es in Nadeln, die bei 171° schmelzen.

	Ber. für $C_{16}H_{18}ClJ$	Gef.
Cl	9,53	9,34

3. Das *Platinchloriddoppelsalz* krystallisiert aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen, die sich bei 165° schwärzen und, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, zusammensintern. Es wurde aus alkoholischem Platinchlorid und wäßriger Basenlösung erhalten.

	Ber. für $C_{33}H_{36}Cl_6J_2Pt$	Gef.
Pt	18,02	17,85

4. Das *Goldchloriddoppelsalz* kann aus der Base mit salzsaurer Goldchloridlösung gefällt werden. Es krystallisiert in citronengelben Nadeln, löst sich in Alkohol und Chloroform und schmilzt bei 71° .

	Ber. für $C_{16}H_{18}Cl_4JAu$	Gef.
Au	29,14	28,77

5. *Das Quecksilberchloriddoppelsalz* fällt aus dem Jodniumchlorid mit Quecksilberchlorid als weißer Niederschlag, der in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Es krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 81°.

Ber. für $C_{16}H_{18}Cl_2JHg$	Gef.
Hg 31,08	30,62

6. *Das Bromid* wird aus der Base mit Bromkalium dargestellt; es ist ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 148°.

Ber. für $C_{16}H_{18}BrJ$	Gef.
Br 19,18	18,96

7. *Das Jodid* fällt beim Versetzen der Base mit Jodkalium als hellgelbes Pulver und beginnt sich zu zersetzen bei 108°. Es ist in Alkohol und Äther schwer löslich.

Ber. für $C_{16}H_{18}J_2$	Gef.
J 54,74	54,58

8. *Das Pyrochromat* wurde aus der Basenlösung mit Kaliumbichromat gefällt. Da es in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so krystallisieren aus dem Filtrat beim Verdunsten des Wassers schöne, orangefarbige Nadeln aus vom Zersetzungspunkt 149°.

Ber. für $C_{33}H_{36}O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr 11,96	11,83

ε) *Dichlorovinyl-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,
($CHCl=CCl$)(C_9H_{11}).J-Anion.

1. *Chlorid.* s-Pseudocumyljodidchlorid wird mit der berechneten Menge Acetylsilber-Silberchlorid und Wasser verrieben und der erhaltene Brei einige Stunden mittelst eines Rührwerkes gerührt. Aus dem Filtrat kann alsdann das weiße Chlorid mit konz. Salzsäure gefällt werden. Schmelzp. 169°, in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Äther aber unlöslich.

2. *Das Platinchloriddoppelsalz* fällt als hell fleischfarbiges, krystallinisches Pulver, wenn man die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt. Beim Erhitzen

über 100° beginnt es sich zu zersetzen, wird bei höherer Temperatur schließlich schwarz und schmilzt bei 150° . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es wenig oder gar nicht löslich.

	Ber. für $C_{22}H_{24}Cl_{10}J_2Pt$	Gef.
Pt	17,82	17,92

3. *Das Goldchloriddoppelsalz* entsteht als citronengelber, krystallinischer Niederschlag, wenn die Chloridlösung mit salzsaurer Goldchloridlösung versetzt wird. Bei 108° bräunt es sich, schrumpft bei steigender Temperatur zusammen und verflüssigt sich gegen 134° .

	Ber. für $C_{11}H_{13}Cl_9J_2Au$	Gef.
Au	28,93	28,66

4. *Das Bromid* wird durch Bromkalium aus dem Chlorid als weißer, amorpher Niederschlag von geringer Beständigkeit gefällt. Schmelzp. 131° .

	Ber. für $C_{11}H_{13}Cl_2BrJ$	Gef.
Br	18,95	18,65

5. *Das Jodid* wird als gelber, amorpher Niederschlag aus dem Chlorid durch Jodkalium gefällt. Es ist sehr zersetzlich. Schmelzp. 96° .

	Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_2J_2$	Gef.
Hal.	69,29	68,49

III. p-Dichlor-s-jodpseudocumol und Versuche zur Darstellung seines Jodidchlorids.

Wird in eine nicht gekühlte Chloroformlösung des s-Jodpseudocumols Chlor eingeleitet, so erhält man nicht das Jodidchlorid, sondern ein Chlorsubstitutionsprodukt, das beim Verdunsten des Chloroforms in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisiert, die kein aktives Chlor enthalten, da sie aus Jodkalium kein Jod frei machen. Zu derselben Verbindung gelangt man auch, wenn man

in verdünnter Ligroinlösung chloriert, aus der sich das Jodidchlorid nicht in kurzer Zeit ausscheiden kann.

Das *p*-Dichlor-*s*-jodpseudocumol ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Besonders schöne Kristalle bleiben zurück beim Eindunsten einer Benzollösung; Schmelzp. 188—189°.

	Ber. für $C_9H_9Cl_2J$	Gef.
Hal.	62,86	62,70

Versuche, das Jodidchlorid des p-Dichlor-s-jodpseudocumols darzustellen. Alle diesbezüglichen, von uns angestellten Versuche mißlingen. Leitet man mehrere Stunden Chlor in eine gut gekühlte Chloroformlösung des Jodids ein, so fällt kein Jodidchlorid aus. Läßt man die Lösung verdunsten, so entstehen wohl etwas gelb gefärbte Nadeln; dieselben vermögen aber kein Jod aus Jodkalium abzuscheiden. Mit Natronlauge übergossen, liefern sie keine Jodosoverbindung, sondern das Ausgangsmaterial.

Aus diesen Resultaten folgt, daß das Jod im *p*-Dichlor-*s*-jodpseudocumol an der Aufnahme von Chlor und Sauerstoff gehindert ist.

Freiburg i.B., den 11. Okt. 1911.