

Durch die obigen Versuche und durch andere, mit kleinen Mengen in zugeschmolzenen Röhren ausgeführte Operationen, hat sich weiter gezeigt, daß die entstandenen flüchtigen Säuren nicht aus der Cellulose, sondern aus den im Holz usw. vorhandenen anderen Substanzen stammen, und durch Versuche mit Pektin aus Stachelbeeren und mit Holzgummi (Pentosan) ist ferner wahrscheinlich gemacht, daß es nicht die zuletzt genannten Substanzen sind, welche bei der Hydrolyse in relativ niedriger Temperatur Ameisensäure und Essigsäure liefern, sondern das eigentliche Lignin.

Das Lignin selbst enthält also Formyl- und Acetyl-Gruppen.

Die ausführliche Arbeit wird später erscheinen.

Agrikulturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

240. Hans Finkelstein: Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

Die Darstellung organischer Jodide mit aliphatisch gebundenem Jod wird seit Perkin und Duppa¹⁾ in der Regel so ausgeführt, daß man die entsprechenden Chloride oder Bromide in warmer alkoholischer Lösung mit Jodkalium umsetzt. Gelegentlich wurde das Jodkalium durch Jodnatrium oder Jodcalcium und der Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt²⁾. Im Laufe anderer Untersuchungen fand ich nun eine Modifikation dieses Verfahrens, die sein Anwendungsbereich erweitert und bei bequemer Handhabung oft bessere Ausbeuten liefert. Sie beruht in der Verwendung von Jodnatrium mit Aceton als Lösungsmittel.

Wasserfreies Jodnatrium ist bei gewöhnlicher Temperatur in Aceton leicht löslich; man kann leicht normale (=15-prozentige) Lösungen herstellen, die unbegrenzt haltbar sind. Beim Verdunsten krystallisiert daraus das Jodnatrium mit drei Molekülen Krystallaceton.

0.4495 g Sbst. verloren im Exsiccator 0.2398 g.

$\text{NaJ}, 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Ber. Aceton 53.70. Gef. Aceton 53.35.

Bringt man eine solche Lösung mit der Acetonlösung einer geeigneten organischen Chlor- oder Bromverbindung zusammen, so erfolgt mehr oder weniger schnell, oft momentan die Ausscheidung von

¹⁾ Ann. d. Chem. **112**, 125 [1859].

²⁾ van Romburgh, diese Berichte **16**, 392 [1883]; Henry, diese Berichte **24**, Ref. 74 [1891].

Chlor- resp. Bromnatrium; in der Lösung hat man dann das entsprechende Jodid oder seine Umwandlungsprodukte. Da zu Beginn alle reagierenden Stoffe in gelöster Form vorliegen und sich der Eintritt einer Umsetzung durch Entstehung eines Niederschlages kundgibt, kann man die Reaktion allgemein zum Nachweis austauschfähigen Chlors und Broms benutzen. Gibt eine organische Halogenverbindung mit dem Reagens einen Niederschlag (eventuell ist Kochen notwendig), so kann man mit Bestimmtheit darauf schließen, daß sie das Halogen an einfach gebundenem Kohlenstoff trägt, während das Ausbleiben der Reaktion ziemlich sicher aussagt, daß das Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoff, resp. am aromatischen Kern haftet. Doch sind im letzteren Falle Täuschungen nicht ganz ausgeschlossen, da auch einige Verbindungen der erstgenannten Klasse sehr träge reagieren.

Überhaupt variiert die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen weiten Grenzen mit der Konstitution der organischen Verbindung. Quantitative Versuche in dieser Richtung stehen noch aus¹⁾. Qualitativ hat sich u. a. ergeben, daß die Reaktionsfähigkeit von Halogenverbindungen gegenüber Jodnatrium mit derjenigen gegenüber Wasser und Alkoholen nicht immer parallel geht. So reagieren z. B. die primären Alkylbromide mit Jodnatrium am leichtesten, schwerer die sekundären, am schwersten die tertiären. Eine Erklärung dieses Verhaltens läßt sich noch nicht geben. Bromide reagieren selbstverständlich stets schneller als die entsprechenden Chloride.

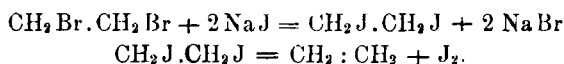
In präparativer Hinsicht eignet sich das Verfahren besonders zur Gewinnung von primären Alkyljodiden, von α -jodierten Ketonen und Säuren sowie deren Derivaten, und von Benzyljodid und seinen Substitutionsprodukten. Es hat den Vorzug, daß das Aceton auch gegenüber solchen Verbindungen, die mit dem Hydroxyl-Wasserstoff des Alkohols reagieren, oft indifferent ist. So kann man z. B. die Xylylenjodide durch Umsetzung der Bromide mit Jodkalium in Alkohol nicht darstellen, da in der Hauptsache Äther der Xylylenglykole entstehen. In acetonischer Lösung hingegen erhält man die Jodide in quantitativer Ausbeute²⁾.

¹⁾ Quantitativ vergleichende Versuche dieser Art beschreibt Spindler, Ann. d. Chem. **231**, 257 [1885]. Er arbeitete mit wasserhaltigem Jodcalcium ohne Lösungsmittel bei 70–75° — eine Methode, die schwerlich einwandfreie Resultate zu geben vermag.

²⁾ Eine Methode, die den gleichen Vorzug eines indifferenten Lösungsmittels besitzt, ist von Bodroux und Taboury, Bull. soc. chim. [4], **1**, 909 [1907], am Beispiel einiger α -Jodfettsäureester beschrieben worden. Sie verwenden eine Lösung von Magnesiumjodid in Äther. Doch gibt das hier angegebene Verfahren in den meisten Fällen bessere Resultate.

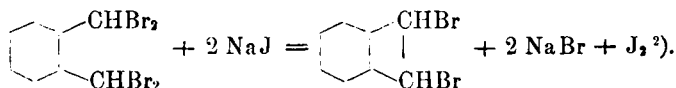
Nicht anwendbar ist die Methode bei den oben erwähnten Körpern mit reaktionsträgem Halogen, ferner bei den Säurechloriden und endlich in denjenigen Fällen, wo die entstehende Jodverbindung unbeständig ist und zum Zerfall unter Jodabspaltung neigt. Dies tritt in der Regel dann ein, wenn an dem Kohlenstoffatom, welches das Halogen trägt, mehrere Carbonyl-, Carboxyl- oder Phenylgruppen stehen, ferner stets bei den 1.2-Dijodiden. In erster Phase findet auch hier Ersatz von Chlor oder Brom durch Jod statt; das entstehende Jodid verliert aber sofort Jod, und es bildet sich eine neue Kohlenstoffbindung, entweder innerhalb des Moleküls (Spezialfall: Herstellung einer Doppelbindung, falls ein 1.2-Dibromid als Ausgangsmaterial diene) oder zwischen den Resten zweier getrennter Moleküle¹⁾. Folgende Beispiele erläutern dies:

I. Bildung einer Doppelbindung. Äthylen aus Äthylenbromid:



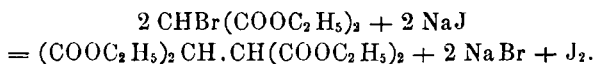
In derselben Weise erhält man Zimtsäure aus ihrem Dibromid, Fumarsäure aus Dibrom-bernsteinsäure u. a. m.

II. Ringschluß. Dibrom-benzocyclobutan aus Tetrabrom-*o*-xylol:

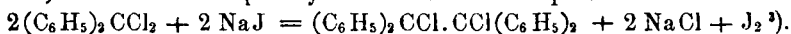


III. Vereinigung getrennter Moleküle:

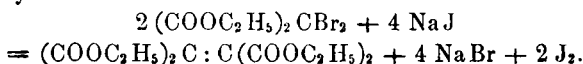
a) Äthan-tetracarbonsäureester aus Monobrom-malonester:



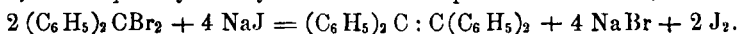
b) Dichlor-tetraphenyläthan aus Benzophenonchlorid:



c) Äthylen-tetracarbonsäureester aus Dibrom-malonester:



d) Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenonbromid³⁾:



¹⁾ Derartige Synthesen sind bereits früher in einigen Fällen mittels Jodkalium ausgeführt worden.

²⁾ Bei dieser Reaktion ist ausnahmsweise Alkohol als Lösungsmittel geeigneter. Über das dabei entstehende Cyclobutan-Derivat soll später berichtet werden.

³⁾ Vergl. die folgende Mitteilung.

Bei den unter III c und d aufgeführten Fällen sind die nicht-existenzfähigen Dibromide des Äthylen-tetracarbonsäureesters resp. Tetraphenyläthylens als Zwischenprodukte anzunehmen.

Die Jod-Abspaltung wird durch überschüssiges Jodnatrium begünstigt, offenbar indem sich die Verbindung NaJ_2 bildet.

Experimentelles.

Amyljodid aus Amylbromid.

15 g (Iso-)Amylbromid werden mit 100 ccm einer 15-prozentigen Lösung von Jodnatrium in Aceton eine Stunde gekocht. Dann destilliert man ca. zwei Drittel des Acetons ab und gießt den Rückstand in Wasser. Das schwere Öl wird abgelassen, durch Schütteln mit Quecksilber von Jod befreit und durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute 16.5 g Amyljodid = 85%.

Isopropyljodid aus Isopropylbromid.

10 g Isopropylbromid werden mit 100 ccm $n\text{-NaJ}$ in Aceton sechs Stunden gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie beim Amyljodid. Ausbeute 8.5 g Isopropyljodid = 63%.

Tertiärbutylbromid reagierte auch in der Siedehitze so langsam mit Jodnatrium in Aceton, daß die Darstellung des Jodids auf diesem Wege nicht empfehlenswert ist.

Trimethylenjodid aus Trimethylenbromid.

10 g Trimethylenbromid werden mit 100 ccm $n\text{-NaJ}$ in Aceton zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen; dann werden vom Wasserbad ca. zwei Drittel des Acetons abdestilliert; die Aufarbeitung geschieht wie oben. Ausbeute 12.5 g Trimethylenjodid = 84%.

Jod-essigester aus Brom-essigester.

16 g Bromessigester werden mit 100 ccm $n\text{-NaJ}$ versetzt. Der Umsatz tritt momentan ein. Man läßt einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit Wasser, äthert aus, trocknet, verjagt den Äther und destilliert. Ausbeute 89% Jodessigester.

p-Nitro-benzyljodid aus *p*-Nitro-benzylchlorid.

1.7 g *p*-Nitrobenzylchlorid werden in Aceton gelöst und mit 10 ccm $n\text{-NaJ}$ versetzt. Von dem sofort ausfallenden Chlornatrium wird schnell abgesaugt; aus dem Filtrat krystallisiert das Jodid fast analysenrein in langen Nadeln. Weitere Mengen sind aus der Mutterlauge und dem Chlornatrium-Kuchen durch Verdünnen mit Wasser zu gewinnen. Ausbeute 2.6 g = quantitativ. Man krystallisiert aus Aceton um. Schmp. 124°).

0.2046 g Sbst.: 0.1820 g AgJ.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. J 48.28. Gef. J 48.08.

*) Vergl. Kumpf, Ann. d. Chem. 224, 99 [1884].

o-, *m*- und *p*-Xylylenjodid aus den Xylylenbromiden.

3 g des betreffenden Xylylenbromids werden in Aceton gelöst und mit 12 ccm *n*-NaJ versetzt. Verlauf der Reaktion und Anarbeitung genau wie beim *p*-Nitrobenzyljodid. Ausbeute in allen drei Fällen 4 g = quantitativ.

o-Xylylenjodid ¹⁾, Schmp. 109°.

0.2070 g Sbst.: 0.2706 g AgJ.

$C_8H_8J_2$. Ber. J 70.94. Gef. J 70.63.

m-Xylylenjodid, Schmp. 106°.

0.1784 g Sbst.: 0.2350 g AgJ.

$C_8H_8J_2$. Ber. J 70.94. Gef. J 71.19.

p-Xylylenjodid ²⁾, Schmp. 175° (Grimaux: 170°).

0.2476 g Sbst.: 0.3248 g AgJ.

$C_8H_8J_2$. Ber. J 70.94. Gef. J 70.88.

Äthan-tetracarbonsäuretetraäthylester aus
Monobrom-malonester.

2.4 g Monobrommalonester werden in Aceton gelöst und mit 16 ccm *n*-NaJ drei Stunden gekocht. Dann verdünnt man mit Wasser und entfärbt mit schwelliger Säure. Die ausgefallenen Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1.3 g = 80%. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 72°, durch Mischprobe als Äthantetracarbonsäureester identifiziert.

Äthylen-tetracarbonsäuretetraäthylester aus Dibrom-malonester.

3 g Dibrommalonester werden in Aceton gelöst und mit 30 ccm *n*-NaJ eine Stunde gekocht. Man verdünnt mit Wasser, entfärbt mit Schwefligsäure, äthert das ausgefallene Öl aus, wäscht und trocknet die ätherische Lösung. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, aus dem sich allmählich 0.4 g Krystalle abcheiden, die abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 54°; durch Mischprobe als Äthylentetracarbonsäureester identifiziert.

Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenonchlorid ³⁾.

6 g Benzophenonchlorid werden mit 55 ccm *n*-NaJ in Aceton acht Stunden gekocht. Nach dieser Zeit sind 90% der berechneten Menge Jod in Freiheit gesetzt. Durch Fällen mit Wasser und Entfärben mit Schwefligsäure erhält man Tetraphenyläthylen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin bei 219° schmilzt. Durch Mischprobe identifiziert.

Das Verfahren ist zum Patent angemeldet ⁴⁾.

¹⁾ Von Leser, diese Berichte 17, 2826 [1884] aus *o*-Xylylenglykol und Jodwasserstoff dargestellt.

²⁾ Von Grimaux, Z. 1870, 395 aus dem Glykol und Jodwasserstoff dargestellt.

³⁾ Vergl. die folgende Mitteilung.

⁴⁾ D. R.-P.-Anmeldung K. 38507, Kl. 120.