

360. C. Willgerodt und B. R. Kok:
Über Derivate des 4-Nitro-2-jod-toluols mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 12. Juni 1908.)

Die nachfolgende Arbeit wurde von uns bereits im Jahre 1901 ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente das von Noelting-Collin¹⁾ dargestellte 4-Nitro-*o*-toluidin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$, das aus Eisessig, Alkohol und Benzol in prächtigen, gelben, durchsichtigen Tafeln, aus siedendem Wasser aber in langen Nadeln erhalten wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 107°; auch in allen anderen Eigenschaften stimmt das von uns erhaltene Produkt mit den in der Literatur angegebenen überein.

Das salzsaure Salz dieser Base erhält man in weißen Nadeln, wenn man das Nitrotoluidin mit verdünnter Salzsäure kocht und das Filtrat langsam abkühlen läßt. Beim Erwärmen über 100° nimmt es eine gelbe Farbe an, schwärzt sich bei 200° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 230°.

$C_7H_9O_2ClN_2$. Ber. Cl 18.83. Gef. Cl 18.73.

1898 führte Frédéric Reverdin²⁾ das 4-Nitro-*o*-toluidin in das 4-Nitro-2-jod-toluol über, das man nach unseren Erfahrungen nur dann in guter Ausbeute erhält, wenn man nicht über 30 g der Nitrobase in Anwendung bringt. 30 g des reinen Nitrotoluidins werden in 500 ccm Wasser, versetzt mit 75 g konzentrierter Salzsäure, unter Erwärmung aufgelöst und nach Abkühlung auf -5° unter stetem Umrühren mit einer wäßrigen Lösung von 13.8 g Natriumnitrit beschickt. In die erhaltene klare Lösung tröpfelt man nach einiger Zeit unter Bewegung der Flüssigkeit eine Lösung von 50 g Jodkalium in 150 g Wasser, wobei eine sehr lebhaft Stickstoffentwicklung stattfindet. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Stunden gestanden hat, erwärmt man es so lange auf einem Wasserbad, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Das entstehende unreine Nitrojodtoluol setzt sich zu Boden. Nachdem die überstehende braune, wäßrige Flüssigkeit abgegossen ist, wird die zurückbleibende feste Masse so lange zu verschiedenen Malen mit verdünnter Natronlauge digeriert, bis dieselbe farblos erscheint. Das so erhaltene Rohprodukt ist mit Wasserdampf zu destillieren und darauf mehrmals aus Alkohol umzukrystallisieren; man erhält alsdann wasserhelle Krystalle, die bei 58° schmelzen. Das von Reverdin erhaltene Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 51°. Große, rhombenförmige Tafeln werden erhalten,

¹⁾ Diese Berichte 17, 268 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 30, 3000 [1897].

wenn man den Äther verdünnter Lösungen dieser Substanz aus enghalsigen Gläsern langsam verdunsten läßt. Das 4-Nitro-2-jod-toluol ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig; in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig löst es sich leicht, in Ligroin dagegen ist es nur wenig löslich.

$C_7H_6O_2JN$. Ber. J 48.29. Gef. J 48.29.

A. 4-Nitro-2-tolyljodidchlorid, 2-Jodoso- und 2-Jodo-4-nitro-toluol.

1. 4-Nitro-2-tolyljodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).JCl_2$.

Leitet man Chlor in eine konzentrierte Chloroformlösung des Jodids, der man nach und nach Ligroin zusetzt, so krystallisiert das Jodidchlorid in schwefelgelben Prismen aus. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 83° ; in Chloroform und Äther ist es unzersetzt löslich.

$C_7H_6O_2Cl_2JN$. Ber. Cl 21.26. Gef. Cl 21.08.

2. 2-Jodoso-4-nitro-toluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).JO$, entsteht beim Verreiben und Rühren des Jodidchlorids mit Sodalösung, der man von Zeit zu Zeit verdünnte Natronlauge hinzufügt. Nach dem Trocknen und Reinigen mit Äther oder Chloroform stellt es ein gelblichweißes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar, das durch den Jodosogeruch charakterisiert ist. Beim Erhitzen explodiert es bei $180-181^\circ$, indem es vorher in die entsprechende Jodo- und Jodverbindung zerfällt.

$C_7H_6O_3JN$. Ber. akt. O 5.73. Gef. akt. O 5.81.

Das Acetat dieser Jodosobase konnte weder durch Lösung derselben in Essigsäure, noch durch Umsetzung des Jodidchlorids mit essigsauren Salzen erhalten werden.

3. 2-Jodo-4-nitro-toluol, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).JO_2$.

Wird 2-Jodoso-4-nitrotoluol mit Wasser gekocht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung nur eine so geringe Menge der Jodoverbindung im amorphen Zustande ab, daß diese Darstellungsweise als eine ungeeignete bezeichnet werden muß. Sehr gute Ausbeuten an Jodonitrotoluol werden aber erhalten, wenn man frisch dargestelltes Jodidchlorid in einem Mörser sehr fein verreibt und darauf in einem Rührapparate so lange mit unterchloriger Säure bearbeitet¹⁾, bis das Reaktionsgemisch eine rein weiße Farbe angenommen hat. In kochendem Eisessig und kochendem Wasser ist es schwer löslich und scheidet sich deshalb beim Erkalten der Lösungen fast vollständig in schneeweißen Flocken wieder aus. Bei 204° explodiert es mit heftigem Knall.

$C_7H_6O_4JN$. Ber. akt. O 10.85. Gef. akt. O 10.75.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1568 [1896].

B. 4-Nitro-2-tolyljodiniumverbindungen.

1. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumverbindungen.

1. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd.

Zum Zweck der Darstellung dieser Base werden äquimolekulare Mengen der Jodoso- und Jodoverbindung mit Wasser zu einem dicken Brei angerieben und darauf mit mehr Wasser und der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds längere Zeit mittels einer Turbine gerührt, wobei sofort ein starker, an Zimtöl erinnernder Geruch auftritt. — Das nach vollendeter Reaktion erhaltene grünliche Filtrat enthält die Base und ihr jodsaures Salz. Um das Di-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd rein zu gewinnen, haben wir die Lösung mit Jodkalium und schwelliger Säure versetzt und das ausfallende Jodiniumjodid mit feuchtem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser umgesetzt. Die Lösung der reinen Base reagiert nur schwach alkalisch; der basische Charakter dieser Verbindung ist also durch die Anwesenheit der Nitrogruppen geschwächt worden. — Noch sei bemerkt, daß man wegen der Schwerlöslichkeit des 2-Jodoso-4-nitrotoluols in Wasser nur eine äußerst geringe Ausbeute von der Jodiniumbase erhält.

2. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.Cl)C_6H_3(CH_3)NO_2$, fällt aus der Lösung der Base als weißer, flockiger Niederschlag aus, wenn man dieselbe mit Salzsäure versetzt. Im Überschuß des Fällungsmittels löst sich die Verbindung wieder auf und krystallisiert dann beim Eindampfen der Lösung in kleinen, feinen, bei ca. 140° schmelzenden Nadeln aus.

$C_{14}H_{12}O_4ClJN_2$ Ber. Cl + J 37.40. Gef. Cl + J 37.21.

3. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumbromid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.Br)C_6H_3(CH_3)NO_2$, zersetzt sich bei ca. 145° ; es wird wie die vorige Verbindung als eine flockige, weiße Masse erhalten, wenn man die Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure beschickt. Im Überschuß des Fällungsmittels löst sich auch dieses Salz wieder auf. Bei Zusatz von Wasser wird aber ein Teil desselben amorph ausgefällt.

$C_{14}H_{12}O_4BrJN_2$ Ber. Br + J 43.01. Gef. Br + J 43.01.

4. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumjodid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J_2)C_6H_3(CH_3)NO_2$, entsteht als amorpher, schwach gelber Niederschlag, wenn die in Lösung befindliche Base mit einer Jodkaliumlösung zusammentrifft. Aus siedendem Alkohol scheidet sich das Salz in Form kleiner Nadeln aus, die sich am Lichte braun färben. Das für die Analyse bestimmte, sich bei 113° unter Jodentwicklung zersetzende Jodid darf nicht umkrystallisiert werden.

$C_{14}H_{12}O_4J_2N_2$ Ber. J 48.29. Gef. J 48.22.

5. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumnitrat, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.O_3N)C_6H_3(CH_3)NO_2$, wird durch Vereinigung der Basenlösung mit verdünnter Salpetersäure erzeugt. Aus der eingedampften Lösung krystallisiert das Ni-

trat in weißen Nadeln, die bei 147° schmelzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{12}O_7JN_3$. Ber. N 9.11. Gef. N 9.36.

6. Primäres Di-4-nitro-2-tolyljodiniumsulfat,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.O.SO_3H)C_6H_3(CH_3).NO_2$.

Die Lösung der Base wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit bei gelinder Wasserbadwärme konzentriert. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das saure Sulfat in Form weißer Nadeln ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 165° schmelzen.

$C_{14}H_{12}O_8JN_2$. Ber. SO_3 16.13. Gef. SO_3 16.00.

7. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumpyrochromat,
 $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J \rightarrow)C_6H_3(CH_3).NO_2]_2O_7Cr_2$.

Versetzt man die Lösung der Base mit einer Kaliumbichromatlösung, so fällt amorphes, orangegelb gefärbtes Jodiniumpyrochromat aus, das schnell abzufiltrieren, mit Wasser auszuwaschen und auf Ton zu trocknen ist. Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren; es explodiert gegen 128°.

$C_{28}H_{24}O_{15}J_2N_4Cr_2$. Ber. Cr 10.23. Gef. Cr 10.16.

8. Di-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid,
 $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.Cl)C_6H_3(CH_3).NO_2]_2PtCl_4$.

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes löse man das Chlorid unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure auf und versetze die Lösung mit Platinchlorid. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in dünnen, gelben Blättchen aus, die sich beim Abfiltrieren zu einem Filz zusammenlagern; der Zersetzungspunkt des Salzes liegt bei 180°.

II. 4-Nitro-2-tolyl-phenyljodinium-Verbindungen.

1. 4-Nitro-2-tolyl-phenyljodiniumhydroxyd,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.OH)C_6H_5$.

Wird 2-Jodo-4-nitrotoluol und Jodosobenzol in äquimolekularen Mengen mit feuchtem Silberoxyd und Wasser behandelt, so erfolgt die Umsetzung schon nach kurzer Zeit, und man erhält eine stark alkalisch reagierende Lösung der Base, aus der man die Salze darstellen kann.

2. 4-Nitro-2-tolyl-phenyljodiniumchlorid,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.Cl)C_6H_5$.

Bearbeitet man äquimolekulare Mengen von fein gepulvertem 4-Nitro-2-tolyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl unter Umschütteln oder Rühren mit Wasser, so beginnt die Umsetzung in Phenylquecksilberchlorid und das Chlorid der Jodiniumbase sofort, und nach einigen Stunden ist dieselbe beendet. Beim Filtrieren des Reaktionsgemisches bleibt das in Wasser fast unlösliche Phenylquecksilberchlorid zurück, und das Filtrat enthält das Jodiniumchlorid in Lösung. Dampft

man dieselbe ein, so krystallisiert das Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid in kleinen, weißen, bei 183° schmelzenden Nadeln aus. Es sei noch bemerkt, daß bei der Umsetzung ein starker Phenolgeruch auftritt; ein solcher wurde auch wahrgenommen bei der Darstellung der Base aus der Jodoso- und Jodoverbindung mit Silberoxyd.

$C_{13}H_{11}O_2ClJN$. Ber. Cl + J 43.26. Gef. Cl + J 43.10.

3. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumbromid,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.Br)C_6H_5$.

Der größte Teil dieses Salzes fällt in gelblichen Flocken aus, wenn man die Lösung der Base mit wäßriger Bromwasserstoffsäure versetzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165°.

$C_{13}H_{11}O_2BrJN$. Ber. Br + J 49.38. Gef. Br + J 49.12.

4. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumjodid,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J_2)C_6H_5$,

wird auf Zusatz von Jodkalium zu den Lösungen der Base oder des Chlorids als hellgelbes, amorphes Pulver niedergeschlagen. Durch Kochen mit Alkohol löst es sich unter geringer Zersetzung auf und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in Nadeln aus. Das zuerst erhaltene Pulver hat einen Zersetzungspunkt von 131°.

$C_{13}H_{11}O_2J_2N$. Ber. J 54.39. Gef. J 54.20.

5. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumperjodid,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J_4)C_6H_5$.

Zum Zweck der Darstellung dieser Verbindung wird das Jodiniumjodid mit Alkohol verrieben und darauf unter Erwärmen mit einer konzentrierten, alkoholischen Jodlösung aufgelöst. Nach dem Konzentrieren der Lösung scheidet sich das Perjodid in tief dunkelbraunen, bei 50° schmelzenden Prismen aus, die bei längerem Liegen an der Luft durch Zersetzung eine hellere Farbe annehmen.

$C_{13}H_{11}O_2J_4N$. Ber. J 70.46. Gef. J 69.96.

6. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumnitrat,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.O_3N)C_6H_5$.

Wird eine mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung der Base auf einem Wasserbade stark eingedampft, so scheiden sich bei weiterer freiwilliger Verdunstung des Wassers kleine, weiße Prismen aus. Gegen 167° schmelzen dieselben unter starkem Aufbrausen.

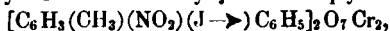
$C_{13}H_{11}O_5JN_2$. Ber. N 6.96. Gef. N 7.15.

7. Primäres Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumsulfat,
 $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J.O.SO_3H)C_6H_5$,

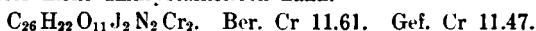
krystallisiert in kleinen, weißen, bei 142° schmelzenden Prismen, wenn man die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Base bei mäßiger Temperatur stark eindampft und dann der freiwilligen Verdunstung überläßt.

$C_{13}H_{12}O_6JNS$. Ber. SO_3 16.13. Gef. SO_3 16.00.

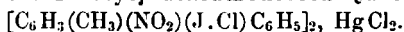
8. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumpyrochromat,



ist ein eigelbes Pulver, das bei 137—138° unter schwacher Explosion schmilzt. Die Verbindung scheidet sich sofort aus, wenn man die Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt, sie ist so zersetzlich, daß man sie aus Wasser nicht umkrystallisieren kann.



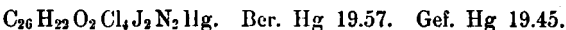
9. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,



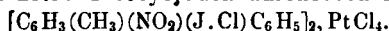
Dieses Doppelsalz wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. Eine wäßrige Lösung des Jodiniumchlorids wurde mit einem Überschuß einer kalten, konzentrierten Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei das Doppelsalz in Form eines weißen, amorphen Niederschlags ausfällt, der beim Umkrystallisieren aus Wasser kleine, weiße Nadeln liefert.

2. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodidchlorid wurde mit Quecksilberdiphenyl und Wasser auf einem Wasserbad erhitzt. Auch in diesem Fall schieden sich aus dem wäßrigen Filtrat Nadeln ab, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 157° liegt.



10. Phenyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid,

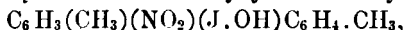


Der gelblichrote, amorphe Niederschlag, der entsteht, wenn man eine Lösung des Jodiniumchlorids mit Platinchlorid versetzt, löst sich durch einen Überschuß des Fällungsmittels wieder auf, und es scheiden sich dann beim langsamen Verdunsten des Wassers gelbrote, wohl ausgebildete Prismen aus, die unter Zersetzung bei 175° schmelzen.



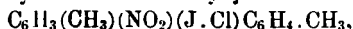
III. 4-Nitro-2-tolyl-o-tolyljodiniumverbindungen.

1. o-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd,

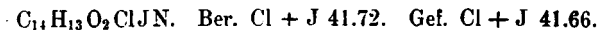


wird aus Jodonitrotoluol und o-Jodosotoluol mit feuchtem Silberoxyd auf dem gewöhnlichen Wege erhalten.

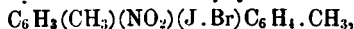
2. o-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid,



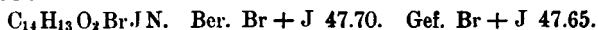
krystallisiert aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen in kleinen, weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt. Dargestellt wird das Salz aus der Basenlösung mit Salzsäure.

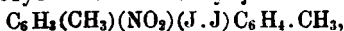


3. o-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumbromid,



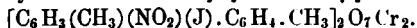
wird mit der Lösung der Base und Bromkalium dargestellt. Aus seinen wäßrigen Lösungen krystallisiert es in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 151°.



4. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumjodid,

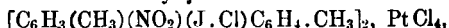
wird mittels Jodkalium amorph und von hellgelber Farbe erhalten. In kochendem Wasser löst es sich und scheidet sich aus demselben mikrokrySTALLINISCH aus; sein Zersetzungspunkt liegt bei 116°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}_2\text{N}$. Ber. J 52.81. Gef. J 52.77.

5. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumpyrochromat,

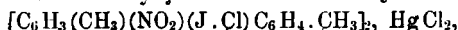
Versetzt man die Lösung der Base mit Kaliumbichromatlösung, so erhält man einen amorphen, orangefarbenen Niederschlag, der nach dem Auswaschen das reine Pyrochromat darstellt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist dasselbe unlöslich; bei 136° explodiert es, ohne vorher zu schmelzen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{J}_2\text{N}_2\text{Cr}_2$. Ber. J 27.49. Gef. J 27.25.

6. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid,

fällt aus einer heißen, mit Salzsäure angesäuerten Chloridlösung auf Zusatz von Platinchlorid in dünnen, goldglänzenden Blättchen aus, die bei 158° schmelzen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Cl}_6\text{J}_2\text{N}_2\text{Pt}$. Ber. Pt 17.47. Gef. Pt 17.41.

7. *o*-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,

entsteht, wenn man eine siedend heiße Lösung des Chlorids in verdünnter Salzsäure mit einer Quecksilberchloridlösung versetzt. Es kristallisiert in derben Nadeln, die bei 168° schmelzen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Cl}_4\text{Hg}$. Ber. Hg 19.05. Gef. Hg 18.82.

Freiburg i. B., den 11. Juni 1908.

361. C. J. Enklaar: Zur Hydrierung der aliphatischen Terpenkörper.

Die im vorletzten Hefte dieser Berichte¹⁾ erschienene Abhandlung von Richard Willstätter und Erwin W. Mayer über Reduktion mit Platin und Wasserstoff veranlaßt mich zur endgültigen Veröffentlichung einer Untersuchung, über welche ich eine vorläufige Mitteilung bereits auf dem 11. Kongreß holländischer Naturforscher und Ärzte im April 1907²⁾ gemacht habe. Meine in holländischer Sprache erschienene Abhandlung dürfte Willstätter und Mayer nicht be-

¹⁾ Diese Berichte 41, 1475 [1908].

²⁾ Handelingen van het Elfde Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres. bladz. 220 [1907]; Chemisch Weekblad 4, 322 [1907]; Chem. Zentralblatt 1907, II, 56.