

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform.

	Ber. für $C_{38}H_{32}O_8$:	Gef.:
M.-G.	520	531 530.

Das Triketon ist identisch mit dem oben erwähnten. Es wird nach von Kostanecki durch längeres Digerieren mit Natronlauge in die bei 256° schmelzende β -Modifikation verwandelt.

Campher und Benzalacetophenon lassen sich also auf die angegebenen Weisen nicht miteinander vereinigen.

p-Jodbenzaldehyd und Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod;

von

C. Willgerodt und Alexis Ucke.

I. p-Jodbenzaldehyd, $C_6H_4 \cdot CHO^{(1)} \cdot J^{(4)}$.

Diese bereits bekannte Verbindung wurde von uns folgendermaßen aus dem technisch hergestellten Anhydroparaamidobenzaldehyd, C_7H_5N , den wir aus der Fabrik von Geigy in Basel bezogen, dargestellt:

35 g konz. Schwefelsäure wurden mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser versetzt und in die zum Sieden erhitzte verdünnte Schwefelsäure 20 g Anhydro-p-amidobenzaldehyd eingetragen. In einem 3—4 Liter fassenden Kolben wurde dann die dunkel gefärbte Lösung unter fortwährendem Umschütteln mit Wasser und Eis auf 5° abgekühlt, wobei sich dunkelbraune Kryställchen des schwefelsauren p-Amidobenzaldehydes ausschieden. Die Diazotierung geschah in der üblichen Weise mit einer Lösung von 12 g Natriumnitrit. Da sich die Umsetzung ziemlich langsam vollzieht, so ist es geboten, das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang oder länger in Eiswasser stehen zu lassen. Es entsteht dabei eine hellgelbe Lösung, auf der sich eine Schicht dunkler Flocken ablagert. Ohne zu filtrieren, gießt man in diese Lösung der Diazoverbindung eine Lösung von 40 g Jodkalium und erhitzt den Kolben am Rückflußkühler auf einem Wasser-

bade so lange, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Lösung wird hierauf bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure behandelt. Der p-Jodbenzaldehyd lagert sich auf dem Boden des Kolbens als ein dunkel gefärbtes Öl ab; beim Überdestillieren mit Wasserdampf wird er rein weiß und erstarrt meist schon im Kühlrohr, so daß ein Verstopfen desselben leicht eintreten kann. Die Ausbeute von 20 g Anhydro-p-amidobenzaldehyd betrug 30–33 g, während die Theorie 45 g erfordert.

Der mit Wasserdampf überdestillierte p-Jodbenzaldehyd ist schon so rein, daß ein Umkrystallisieren für weitere Verwendung in den meisten Fällen unnötig war.

II. Jodosoverbindungen, die sich vom p-Jodbenzaldehyd ableiten.

1. p-Jodidchloridbenzaldehyd, $\text{JCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, fällt aus einer konzentrierten, abgekühlten Chloroformlösung des Jodbenzaldehyds in Form gelber Krystalle aus, wenn man dieselbe mit Chlor sättigt. Es ist so beständig, daß es abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und getrocknet werden kann.

2. p-Jodosobenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JO} \cdot \text{CHO}$.

Zur Darstellung vorstehender Verbindung wird das Jodidchlorid mit konz. Sodalösung verrieben und alsdann einen Tag lang vermittelt einer Turbine gerührt. Hierauf wird die entstandene Jodosoverbindung abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und schließlich mit Äther extrahiert.

III. p-Tolylbenzaldehydjodiniumverbindungen.

1. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumhydroxyd,
 $\text{CH}_3^{(1)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{J} \cdot \text{OH})^{(4)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}^{(1)}$.

Werden p-Jodosobenzaldehyd und p-Jodotoluol zu gleichen Gewichtsteilen mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds und Wasser zusammengerieben und das Gemisch darauf in einem Gefäße mittels eines Rührapparates 12 Stunden lang umgerührt, so hat sich bereits der größte Teil der reagierenden Substanzen umgesetzt. Man filtriert die festen Massen ab und behandelt sie wiederum mit Wasser in der beschriebenen Weise. Die klaren, farblosen Filtrate werden vereinigt, sie reagieren alkalisch und enthalten die freie Base,

die sich aber nicht isolieren läßt. Beim Eindampfen und selbst beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung der Base ein, wie aus der Trübung der klaren Flüssigkeit hervorgeht. Die Basenlösung muß deshalb bald nach ihrer Darstellung auf Salze verarbeitet werden.

2. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumchlorid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

Da dieses Salz selbst in kaltem Wasser leicht löslich ist, so erhält man beim Versetzen der Lösung der Base mit Kochsalzlösung nur einen geringen Niederschlag. Die Abscheidung des Chlorhydrats kann aber dadurch sehr vermehrt werden, daß man so lange festes Kochsalz in die Lösung einträgt, bis sie damit gesättigt ist. Krystallisiert man das abfiltrierte Salz mehrmals aus absolutem Alkohol um, so gewinnt man es in kleinen, farblosen, länglichen Tafeln. Bei langsamem Erhitzen schmilzt das Chlorid bei 132°.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OClJ}$. J + Cl 45,28. Gef. J + Cl 45,46.

3. Platindoppelsalz, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}]_2, \text{PtCl}_4$.

Wird die Basenlösung mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, so fällt eine orangegelbe, amorphe Substanz aus, die in kaltem Wasser unlöslich ist. Da sich dies Platindoppelsalz mit heißem Wasser zersetzt, konnte es nicht umkrystallisiert werden. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 173°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{J}_2\text{Pt}$. Ber. Pt 18,49. Gef. Pt 18,79.

4. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Br})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, fällt als weißer Niederschlag aus, wenn man die Basenlösung mit Bromkalium versetzt. Es ist sowohl in heißem Wasser, als auch in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in kleinen, durchsichtigen Nadeln. Bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 154°—155°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OBrJ}$. Ber. J + Br 51,33. Gef. J + Br 51,24.

5. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumjodid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{J})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

Versetzt man die Lösung der Base mit Jodkaliumlösung, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung auflöst. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach hellgelb gefärbte Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als kleine, aneinander-

gelagerte, durchsichtige Pyramiden erscheinen. Der Schmelzpunkt des Jodids ist nicht konstant; er wechselt je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt. Bei langsamem Erhitzen lag der Schmelzpunkt bei 150° — 151° . In Äther ist das Jodid unlöslich und in Alkohol ist es schwerer löslich als in Wasser. Um ein halbes Gramm des Salzes aufzulösen, hat man gegen 150 ccm Alkohol anzuwenden.

$C_{14}H_{13}OJ_2$. Ber. J 56,40. Gef. J 56,52.

6. p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumperjodid,
 $CH_3.C_6H_4(J.J_3)C_6H_4.CHO$.

Übergießt man das schwerlösliche Jodiniumjodid in einem Kolben mit viel Alkohol, den man zum Sieden erhitzt, so lösen sich nur geringe Mengen davon auf. Unter Bildung des Perjodids erfolgt aber sofort vollständige Lösung, wenn man die berechnete Menge Jod in den Alkohol einträgt. Wenn der Alkohol nicht in genügender Menge vorhanden ist, so scheidet sich ein dunkles, schweres Öl auf dem Boden des Kolbens ab. Tritt dieser Fall ein, so hat man das Reaktionsgemisch zu erhitzen und so lange mit Alkohol zu versetzen, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann lange Nadeln ab, die je nach ihrer Größe braun bis schwarz erscheinen. In Wasser ist das Perjodid fast unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 95° .

$C_{14}H_{13}OJ_4$. Ber. J 72,1. Gef. J 72,34.

7. Das Acetat, $CH_3C_6H_4(J.O_2C_2H_3)C_6H_4.CHO$, entsteht, wenn man die Basenlösung durch Zusatz von Eisessig übersäuert. Da hierbei nur ein geringer Teil ausfällt, so ist es am besten, die Lösung des Salzes abdunsten zu lassen. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisiert aus demselben in langen, farblosen Nadeln, die erst bei 265° schmelzen.

$C_{16}H_{15}O_3J$. Ber. J 33,21. Gef. J 33,07.

8. Das Bichromat fällt in Form eines gelben, flockigen Niederschlags aus, wenn man die Basenlösung mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt. Dieses Salz ist sehr zersetzlich und geht schon nach kurzer Zeit in eine dunkle, harzige Masse über, die nicht analysiert werden kann. Es ist indessen nicht daran zu zweifeln, daß der flockige Niederschlag das Bichromat darstellt; es sprechen dafür die quantitativen Bestimmungen der Dichromate analoger Basen.

IV. p-Tolylbenzylidenphenylhydrazonjodiniumbromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Br})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung lösten wir 0,5 g p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid vollkommen in siedendem Wasser auf und versetzten die Lösung mit einer Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins, ohne die Lösungen weiter zu erhitzen. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis keine Salzsäure mehr im Waschwasser nachzuweisen ist. In einem Exsiccator wurde das Hydrazon getrocknet; es zeigte dann eine hellgelbe Farbe und schmolz bei 134° . Aus Wasser kann die amorphe Verbindung nicht umkrystallisiert werden, weil sie sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrJN}_2$. Ber. N 5,7. Gef. N 5,68.

V. Di-p-tolyljodiniumbromid-p-benzylidenazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Br})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Br})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Bei der Darstellung dieser komplizierten Verbindung wird ein bestimmtes Gewicht von p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid, das 2 Mol. entspricht, in wenig heißem Wasser gelöst und zu der Lösung die auf 1 Mol. berechnete Gewichtsmenge Hydrazinsulfat hinzugefügt. Nach kurzem Erhitzen des Gemenges hat sich die Reaktion vollzogen, und es scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Um ihn zu reinigen, wird er so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 185° .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{J}_2\text{N}_2$. Ber. N 3,5. Gef. N 3,29.

VI. p-Tolyl-p-benzylidenjodiniumbromidsemicarbazon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{J} \cdot \text{Br})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Dieses Kondensationsprodukt wird dadurch erhalten, daß man eine berechnete Menge p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromid (1 Mol.) in siedendem Alkohol löst und in die heiße konz. Lösung die berechnete Menge festen, salzsauren Semicarbazids (1 Mol.) einträgt. Nach kurzem Erhitzen der in Alkohol vereinigten Verbindungen hat sich die Kondensation vollständig

vollzogen und es scheidet sich beim Erkalten der größte Teil des entstandenen Semicarbazons in Krystallen ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form kurzer, farbloser Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei 216°.

$C_{16}H_{15}OBrJN_3$. Ber. N 9,15. Gef. N 8,99.

VII. p-Tolyl-p-benzylidenjodiniumbromidbenzidid,
 $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4N:CH \cdot C_6H_4(J \cdot Br)C_6H_4 \cdot CH_3$.

Bei den Kondensationsversuchen des p-Tolyl-p-benzaldehydjodiniumbromids mit Benzidin stellte sich heraus, daß nur 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Benzidin in Reaktion tritt. Trägt man nämlich in eine konzentrierte, siedende, alkoholische Lösung des Aldehyds so viel Benzidin ein, daß auf 2 Mol. des Aldehyds 1 Mol. des Benzidins kommt, so färbt sich der Alkohol dunkelbraun, und es fällt ein dunkler Niederschlag aus, der ein so heftiges Stoßen veranlaßt, daß das Erhitzen nicht fortgesetzt werden kann. Das abfiltrierte und getrocknete Benzidid stellt ein amorphes, gelbes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist; sein Schmelzpunkt liegt bei 155°. Durch nachfolgende Analyse wird bewiesen, daß dem Benzidid die obige Formel zukommt, denn wären 2 Mol. Aldehyd in Reaktion getreten, so würde die entstandene Verbindung nur 2,94 % N enthalten haben.

$C_{26}H_{22}BrJN_2$. Ber. N 4,94. Gef. N 5,11.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es uns unmöglich war, mit Anilin eine Kondensation zu erzielen. Ein Oxim ließ sich zwar darstellen, es ist aber so zersetzlich, daß eine Isolierung desselben nicht möglich war.

VIII. 1. p-Dijodbenzoin, $JC_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4J$.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Cyankalium entsteht Benzoin in fast quantitativer Ausbeute. Von Halogenderivaten des Benzaldehyds ist bisher nur m-Chlorbenzaldehyd von Klimont zu m-Dichlorbenzoin kondensiert worden. Wird eine Lösung von 5 g Jodbenzaldehyd in 20 g Alkohol mit 5 Tropfen einer konz. Cyankaliumlösung versetzt und das Gemisch eine Stunde lang auf einem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von p-Dijodbenzoin ab; die Ausbeute ist aber sehr schlecht, 5 g p-Jodbenzaldehyd lieferten nur $\frac{1}{2}$ g des neuen

Stoffes. Nach einer ganzen Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Methylalkohol statt des Äthylalkohols die Ausbeute bedeutend besser, wenn auch nicht befriedigend ausfällt: Aus je 5 g p-Jodbenzaldehyd wurden zwischen 2—2,5 g p-Dijodbenzoin erhalten.

Zur Darstellung des p-Dijodbenzoins verfahren wir folgendermaßen: In einem Bechergläschen wurden 5 g p-Jodbenzaldehyd abgewogen und nur mit so viel Methylalkohol versetzt, daß sich in der Kälte nicht alles löste. Auf einem Wasserbade wurde der Inhalt des Glases vollständig bei einer Temperatur von 40°—50° gelöst, mit 4—5 Tropfen einer konz. Lösung von Cyankalium versetzt und mit einem Glasstäbchen tüchtig durchgerührt. Nach einiger Zeit scheidet sich auf dem Boden des Gefäßes ein Öl ab, das bei weiterem Rühren fest wird. Die Reaktion ist als beendet anzusehen, sobald die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt ist. Von der Zeit der Zugabe des Cyankaliums bis zur Beendigung des Versuches vergehen etwa 5—10 Minuten. Ein weiteres Erwärmen verschlechtert die Ausbeute. Die Krystalle werden abfiltriert, mit Methylalkohol und Wasser ausgewaschen und mehrere Male fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt stellt farblose Nadeln dar und schmilzt bei 122°. Das p-Dijodbenzoin ist in Wasser fast unlöslich, dennoch reduziert es Fehlingsche Lösung, wenn auch viel langsamer als das gewöhnliche Benzoin.

$C_{14}H_{10}O_2J_2$.	Ber. J 54,7	Gef. J 54,8.
	„ C 36,22	„ C 36,08.
	„ H 2,17	„ H 2,36.

2. p-Dijodbenzoinbenzoat,
 $JC_6H_4.CO.CH(O.CO.C_6H_5)(C_6H_4J)$.

Bei der Darstellung des Benzoats wurden 5 g Dijodbenzoin mit einem sehr großen Überschuß von Benzoylchlorid übergossen und so lange am Rückflußkühler auf einem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit 100 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein Öl ausscheidet, das in 24 bis 30 Stunden in eine breiige Masse übergeht. Um die entstandenen Säuren zu binden, versetzt man das Reaktionsgemisch mit Sodalösung oder mit verdünnter Natronlauge, filtriert den

festen Rückstand ab und wäscht ihn vollständig mit Wasser aus. Aus Alkohol krystallisiert das Benzoat in langen, farblosen Nadeln, die ein großes Lichtbrechungsvermögen besitzen; sein Schmelzpunkt liegt bei 152°.

$C_{21}H_{14}O_3J_2$.	Ber. C 44,38	Gef. C 44,22.
	„ H 2,48	„ H 2,95.
	„ J 44,7	„ J 45,0.

IX. p-Dijodbenzil, $JC_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4J$.

p-Dijodbenzil entsteht durch gelindes Erwärmen des p-Dijodbenzoin mit konz. Salpetersäure. In etwa 20 Minuten ist die Oxydation beendet; erhitzt man länger, so spaltet sich das Molekül des entstandenen p-Dijodbenzils unter Sauerstoff-Wasseraufnahme und geht in p-Jodbenzoesäure über.

Das Oxydationsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit Sodalösung, Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Da es in Wasser und allen niedriger siedenden Lösungsmitteln, die wir angewandt haben, unlöslich und selbst in siedendem Eisessig schwer löslich ist, haben wir es in siedendem Xylol gelöst und daraus umkrystallisiert; es scheidet sich das p-Dijodbenzil aus diesem Lösungsmittel in schönen, gelben Nadeln ab; sein Schmelzpunkt liegt bei 255°.

$C_{14}H_8O_2J_2$.	Ber. C 36,38	Gef. C 36,15.
	„ H 1,74	„ H 2,06.
	„ J 54,94	„ J 54,92.

Zum Schlusse sei noch mitgeteilt, daß wir die p-Dijodbenzoinverbindungen (VIII) und das p-Dijodbenzil (IX) zu dem Zwecke darstellten, um sie auf Verbindungen mit mehrwertigem Jod zu verarbeiten. — Löst man p-Dijodbenzoin in Chloroform auf und leitet Chlor in die Lösung, so fällt in der Tat ein gelbes Jodidchlorid aus. Unter fortwährender Chlorabgabe verliert es seine intensive Farbe binnen kurzer Zeit, und es hinterbleibt eine Substanz, die mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch ist. Beim Chlorieren des p-Dijodbenzoinbenzoats wird ebenfalls ein Jodidchlorid erhalten, aber auch dieses ist so unbeständig, daß es nicht weiter verarbeitet wurde. — Eine Anlagerung von Chlor an das p-Dijodbenzil halten wir für möglich, sobald ein brauchbares Lösungsmittel für dasselbe aufgefunden sein wird.

Freiburg i. B., im März 1912.