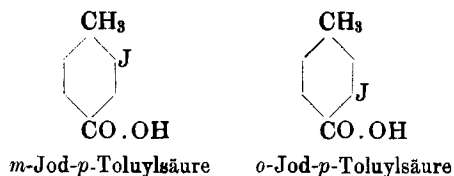


331. Edmund Kloeppel: Ueber jodirte und jodosirte *p*-Toluylsäuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Vor einiger Zeit wurde von Victor Meyer und Wilhelm Wachter die Jodosobenzoësäure beschrieben¹⁾. Auf Grund der bei der Untersuchung derselben beobachteten Thatsachen, dass von den drei isomeren Jodbenzoësäuren nur die *o*-Jodbenzoësäure sich zu einer Jodosoverbindung oxydiren liess, während die *m*-Jodbenzoësäure gar keine und die *p*-Jodbenzoësäure nur bei Substitution einer Nitrogruppe im Benzolkern eine Jodosoverbindung ergab, veranlasste mich Hr. Geh. Rath Victor Meyer, die eine der nächsthöheren Homologen der Benzoësäure, die *p*-Toluylsäure in den angedeuteten Richtungen zu untersuchen. Dabei bin ich zu folgenden, an anderer Stelle²⁾ bereits kurz erwähnten Resultaten gekommen.

Zunächst handelte es sich darum, die beiden bisher noch nicht bekannten Jod-*p*-Toluylsäuren:



darzustellen und diese dann auf ihre Ueberführbarkeit in Jodosoverbindungen zu prüfen.

Darstellung der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure.

Reine *p*-Toluylsäure wurde allmählich in die fünffache Menge rother rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Lösung wurde kurze Zeit stehen gelassen und darauf in eine grössere Menge kalten Wassers eingegossen, wobei sich die schon von Fittig und Ramsay³⁾ dargestellte *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 188—189° abschied. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser war dieselbe leicht rein zu erhalten.

Dieselbe wurde mit einer heissen Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38procentiger Salzsäure reducirt. Die Reduction verlief glatt nach ganz kurzer Zeit. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen. Derselbe erwies sich als salzsaures Salz der von Ahrens⁴⁾ durch

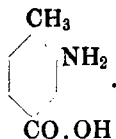
¹⁾ Diese Berichte 25, 2632 ff.

²⁾ Diese Berichte 26, 1367 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 168, 251.

⁴⁾ Beilstein, organ. Chem., 2. Aufl., 2, 864.

Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellten *m*-Amido-*p*-Toluylsäure:



Dies salzsaure Salz wurde nun in Wasser und $2\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure gelöst und die gut gekühlte Lösung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Darauf wurde eine Lösung von 2 Mol. Jodkalium zugegeben, wobei unter Stickstoffentwicklung und Jodabscheidung ein rothbrauner Niederschlag entstand. Zur Beendigung der Reaction wurde einige Zeit gekocht und darauf durch Zusatz einer Lösung von schwefliger Säure entfärbt.

Der immer noch röthlich gefärbte Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure in mikroskopisch kleinen weissen Prismen vom Schmelzpunkt $205-206^\circ$ erhalten. Löst man ihn in Aether und lässt diesen langsam verdunsten, so krystallisirt er in langen weissen Nadelchen. In Alkohol ist er leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht löslich.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

Procente: J 48.48.

Gef. » » 48.10.

Auf diesem Wege wurde also glatt eine *m*-Jod-*p*-Toluylsäure erhalten.

Zur Ueberführung in eine Jodosoverbindung wurden folgende Versuche angestellt:

1. versuchte ich die Säure in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, der grösste Theil wurde verbrannt, während eine kleine Menge unveränderter *m*-Jod-*p*-Toluylsäure zurück erhalten wurde.

2. 6 g *m*-Jod-*p*-Toluylsäure wurden in die fünffache Menge rother, rauchender Salpetersäure allmählich eingetragen, bei jedem Zusatz trat lebhafte Reaction ein. Nachdem Alles eingetragen und die Reaction beendet war, wurde durch Glaswolle in Eiswasser abgessogen, dabei schied sich ein dunkelrother flockiger Niederschlag ab, während ein braunes Pulver auf der Glaswolle zurückblieb. Dieses wurde nochmals mit der gleichen Menge Salpetersäure behandelt, wobei es ganz in Lösung ging, und ebenfalls in Eiswasser abgessogen, wobei sich ein anfangs weisser, allmählich sich röthender Niederschlag abschied.

Der dunkelrothe Niederschlag wurde mit Soda in Lösung gebracht, mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt (nahezu weiss) und

darauf aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirte in mikroskopischen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 162—164°.

Analyse: Ber. für $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot J \cdot NO_2 \cdot CO_2H$.

Procente: J 41.37, N 4.56.

Gef. » » 42.18, » 4.53.

Der weissgefärbte, ebenfalls in Alkalien leicht lösliche und mit Säuren wieder ausfällbare Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem er in kleinen glänzenden weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 235—237° auskrystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_8H_6 \cdot N \cdot J \cdot O_4$.

Procente: J 41.37, N 4.56.

Gef. » » 40.64, » 4.68.

Es sind also offenbar in der Kälte zwei isomere Mononitro-*m*-Jod-*p*-Toluylsäuren entstanden.

3. Als ich dagegen *m*-Jod-*p*-Toluylsäure mit etwa der zwanzigfachen Menge rother rauchender Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe kochte, bildete sich beim Eingiessen in viel Eiswasser ein weisser flockiger Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und, da er nach dem Trocknen etwas schmierig aussah, mit Aether, in welchem er fast unlöslich ist, gewaschen wurde, wobei er als ein Pulver vom Schmelzpunkt ca. 160° (unter Zersetzung) zurückblieb.

Aus Jodkalium macht er in der Kälte Jod frei.

Analyse: Ber. für $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot JO \cdot NO_2 \cdot CO_2H$.

Procente: N 4.33, J 39.32.

Gef. » » 4.41, » 40.51.

4. Analog dem von Willgerodt¹⁾ mitgetheilten Verfahren zur Darstellung des Jodosobenzols versuchte ich vermittelst des Jodidchlorids der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure zu einer Jodosoverbindung zu gelangen.

Ich löste die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure in Chloroform, worin sie sich mit schwach milchiger Trübung löste, und leitete in diese Lösung ca. $\frac{1}{2}$ Stunde einen Strom von trockenem Chlorgas ein. Dabei schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag vom Schmelzpunkt 193 bis 195° ab.

Das so erhaltene Jodidchlorid wurde unter den üblichen Cautelen im Bombenrohr 2 Stunden mit Jodkalium und verdünnter Essigsäure auf 100° erhitzt und darauf das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natronthiosulfatlösung titirt: dabei ergaben sich folgende Werthe:

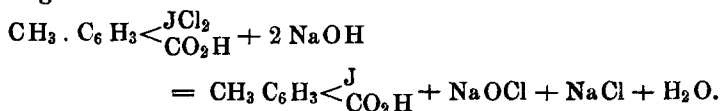
Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot JCl_2 \cdot CO_2H$.

Procente: Cl 21.32.

Gef. » » 20.15, 19.90.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3495 ff.

Beim Behandeln mit chemisch reinem Natron spaltet es sich in unterchlorige Säure und *m*-Jod-*p*-Toluylsäure, nach folgender Gleichung:



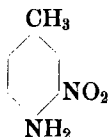
Die wenig guten Analysenresultate haben ihren Grund darin, dass es sehr schwer ist, den Körper unzersetzt rein zu erhalten.

Demnach haben sich für die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure diejenigen Resultate ergeben, welche nach dem Verhalten der beiden Jodbenzoesäuren, welche das Jod nicht in Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, zu erwarten waren.

Einerseits war es nicht möglich, die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure in eine Jodosoverbindung zu verwandeln, andererseits liess sie sich gerade wie die *p*-Jodbenzoesäure durch Kochen mit Salpetersäure in eine Nitrojodosoverbindung überführen.

Darstellung der *o*-Jod-*p*-Toluylsäure.

Vom *o*-Nitro-*p*-Toluidin:



gelangt man nach Sandmeyer bequem zum entsprechenden Nitril¹⁾ und zwar wird der nach dem Vermischen der Lösung von schwefelsaurem *o*-Nitro-*p*-Diazotoluol mit der Kupfercyanür-cyanalilösung entstandene Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt, darauf mit Wasser zerrieben, im Schütteltrichter mehrmals mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgedampft und der dabei verbleibende Rückstand aus heissem Lignoïn umkrystallisirt. Dabei krystallisirte das *o*-Nitro-*p*-Tolunitril in röthlich-gelben Nadeln. Diese Methode ergab eine bessere Ausbeute, als die von Niementowski²⁾ angegebene des Auskochens mit Wasser.

Um von dem *o*-Nitro-*p*-Tolunitril zur *o*-Amido-*p*-Toluylsäure zu gelangen, wurde ein von dem von Niementowski a. a. O. angegebenen etwas abweichender Weg eingeschlagen.

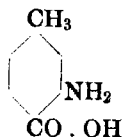
Zur Reduction wurde das Nitril allmählich in die oben erwähnte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Aus der salzsauren Lösung wurde das Amidonitril dann mit Natronlauge abgeschieden und ausgeäthert. Ausbeute etwa 80 pCt. der theoretischen. Darauf

¹⁾ Leuckart und Holzborn, diese Berichte 19, 175.

²⁾ Diese Berichte 21, 1535.

wurde das Nitril zwei bis drei Tage mit überschüssigem alkoholischen Kali gekocht, der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure die *o*-Amid-*p*-Toluylsäure ausgefällt.

Diese



diazotirte ich nun in derselben Weise wie oben für die *m*-Verbindung angegeben. Eine Probe der Diazolösung kochte ich bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und erhielt dann mit Eisenchlorid eine violette Färbung, ein Beweis, dass sich die Diazogruppe wirklich in Orthostellung zur Carboxylgruppe befand. Hierauf wurde mit 2 Mol. Jodkalium versetzt und so im Wesentlichen unter denselben Erscheinungen wie bei der *m*-Verbindung die *o*-Jod-*p*-Toluylsäure erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in weissen Nadelchen von anfangs weisser, allmählich röthlich werdender Farbe. Schmp. 127°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Procente: J 48.48.

Gef. » » 48.34.

Darstellung der Jodoso-*p*-Toluylsäure.

o-Jod-*p*-Toluylsäure wurde in Chloroform (sehr leicht löslich) gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde trockenes Chlorgas hindurchgeleitet. Dann wurde die Lösung in einer flachen Glasschale stehen gelassen, bis alles Chloroform verdunstet war, wobei das Jodidchlorid als gelbe Masse, die bei ganz langsamem Verdunsten zum Theil in Nadeln anschießt, zurückbleibt. Es macht aus Jodkalium Jod frei. Auf eine Analyse verzichtete ich wegen der bei der isomeren Verbindung gemachten Erfahrungen.

Das Jodidchlorid verrieb ich nun in der Kälte mit chemisch reiner Natronlösung und liess die Lösung längere Zeit stehen. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der ausgefällte Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Filtrat reagirt, wenn man durch vorsichtiges Eindampfen die noch gelöste Säure möglichst abgeschieden hat, kaum noch auf Jodkalium, riecht auch nicht nach unterchloriger Säure, giebt aber mit Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber.

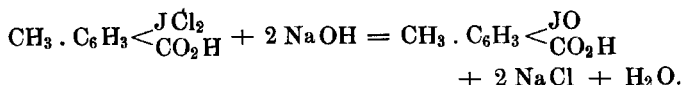
Der aus der Natronlösung abgeschiedene Niederschlag scheidet schon in der Kälte aus Jodkaliumlösung Jod ab. Diese Reaction verläuft quantitativ ebenso wie bei der Jodosobenzoësäure. Beim Titriren des abgeschiedenen Jods mit $\frac{n}{10}$ Natronthiosulfatlösung ergaben sich

Ber. für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot JO \cdot CO_2H$.

Procente: activer O 5.76.

Gef. » » » 5.72.

Es ist also das Jodidchlorid ganz glatt in Jodoso-*p*-Toluylsäure und Salzsäure zerfallen, nach folgender Gleichung:



Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sich einige Unregelmässigkeiten.

Die aus möglichst wenig Wasser krystallisirte Säure schmolz bei 186^0 unter Zersetzung, wurde sie jedoch aus viel Wasser umkrystallisirt, wobei deutliche wenn auch kleine Kryställchen entstanden, so schmolz sie bei $167-169^0$ unter Zersetzung. Bei ca. 120^0 trat schon ein geringes Erweichen ein.

Natronsaltz der Jodoso-*p*-Toluylsäure.

Um dasselbe rein zu erhalten, wurde die reine Säure mit $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge chemisch reinen Natrons kurze Zeit erwärmt, von der ungelöst gebliebenen Säure nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Dabei blieb ein fester Körper in hellgelben glänzenden Lamellen zurück, der sich bei ca. 106^0 ohne Zersetzung trocknen liess und aus Jodkalium Jod frei machte.

Analyse: Ber. für $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot JO \cdot CO_2Na$.

Procente: Na 7.67.

Gef. » » » 8.04.

Silbersaltz der Jodoso-*p*-Toluylsäure.

Eine Lösung des reinen Natronsaltzes wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge salpetersauren Silbers versetzt. Dabei schied sich ein weisser, rasch gelb werdender Niederschlag aus. Derselbe schied aus Jodkaliumlösung Jod ab, zersetzte sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr unter Bildung eines Silberspiegels, liess sich jedoch im offenen Tiegel ohne Gefahr und Verluste einäschern.

Analyse: Ber. für $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot JO \cdot CO_2Ag$.

Procente: Ag 28.05.

Gef. » » » 28.22.

Demnach hat die Untersuchung für die *o*-Jod-*p*-Toluylsäure das nach dem Verhalten der *o*-Jodbenzoesäure zu erwartende Resultat gehabt: das Jod in Orthostellung zur Carboxylgruppe lässt sich in die Jodosogruppe überführen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.