

von mir auf anderem Wege dargestellten Dioxystearinsäureanhydride.

Diese Erklärung scheint mir plausibler als die Annahme, daß sich aus der Ricinolsäure durch Isomerisierung ein gegen Acetanhydrid inertes Tetrahydrofuran-Derivat bildet.

Notiz über die vierte Dioxy-stearinsäure aus Ricinolsäure.

Nachdem aus dem Rohprodukt von der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Ricinolsäure die drei bereits bekannten Isomeren in der l. c. beschriebenen Weise abgetrennt waren, blieb eine geringe Menge der äußerst schwer löslichen, bei 120° schmelzenden Fraktion übrig. Aus dieser wurde durch weiteres Fraktionieren aus Alkohol eine auch nach wiederholtem Umkristallisieren konstant bei 126° schmelzende Substanz erhalten, die als Dioxystearinsäure identifiziert werden konnte.

Sie krystallisiert in mattweißen Nadelchen, ist in Ligroin, Äther und kaltem Alkohol vollkommen unlöslich und löst sich auch in heißem Alkohol nur sehr schwer. Die Lösung reagiert sauer. Die Verbindung zeigt die für alle Oxystearinsäuren charakteristische Eigenschaft, sich beim längeren Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in eine niedrig schmelzende, sirupöse Masse zu wandeln.

Zur polarimetrischen Bestimmung reichte die Menge nicht aus.

0.1710 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.1798 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 68.27, H 11.49.

Gef. » 67.97, » 11.68.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

**547. C. Willgerodt und Gustav Wiegand:
Über Derivate aromatischer *p*-Monojodphenyläther mit mehrwertigem Jod.**

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

I. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyl-äther und seine Derivate mit mehrwertigem Jod.

A. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyläther, J.C₆H₄.O.C₆H₃(NO₂)₂.

Zur Darstellung des *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyläthers wurden zunächst je 1.3 g Ätzkali (1 Mol.) in wenig Wasser und Alkohol gelöst und in eine alkoholische Lösung von 5 g *p*-Monojod-phenol (1 Mol.) unter Umschütteln eingetragen. Unter Bildung von Jodphenol-

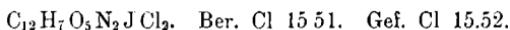
kalium geht hierbei die anfangs schwach rötliche Farbe der Jodphenolösung in eine grüne über. In die Phenolatlösung wurde alsdann unter beständigem Umschütteln eine kalte alkoholische Lösung von 4.6 g Dinitro-chlorbenzol (1 Mol.) eingetropft, wobei sofort eine intensive Rotfärbung auftritt. Nach kurzem, gelindem Erwärmen des Reaktionsgemisches scheidet sich der *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyl-äther krystallinisch ab. Der mit Alkohol ausgewaschene und aus Eisessig umkrystallisierte Äther stellt schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln dar; er schmilzt bei 156°.



*B. Jodoso- und Jodoverbindungen des *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyl-äthers.*

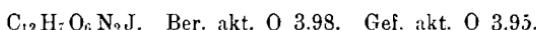
1. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodidchloridphenyl-äther,
 $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Leitet man unter Kühlung mit Eiswasser in eine nicht zu konzentrierte Lösung der Jodverbindung in Chloroform so lange Chlorgas ein, bis letzteres nicht mehr absorbiert wird, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln ab, die abgesaugt und mit Ligroin ausgewaschen werden. Das so erhaltene Jodidchlorid ist sehr beständig und läßt sich selbst bei Sommertemperatur längere Zeit unverändert in geschlossenen Gefäßen aufbewahren; sein Zersetzungspunkt liegt bei 123°.



2. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodosophenyl-äther,
 $\text{OJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Diese Jodosoverbindung wird in der Weise dargestellt, daß man das Jodidchlorid fein zerreibt und darauf mit verdünnter Sodalösung ein bis zwei Tage mit der Turbine verröhrt. Nach vollendeter Reaktion wurde die feste Masse abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur mit Äther extrahiert. Die gereinigte Jodosoverbindung stellt ein gelblichweißes, amorphes Pulver dar; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 131°.

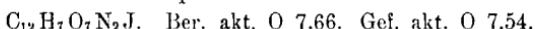


Um das Jodosoacetat zu erhalten, haben wir die reine Base unter gelindem Erwärmen in Eisessig gelöst. Bei allen diesbezüglichen Versuchen wurde jedoch stets statt des gewünschten Salzes die Jodosoverbindung unverändert wieder erhalten. Der basische Charakter dieses Äthers ist somit durch das Dinitrophenylradikal so stark geschwächt, daß sich ein Acetat nicht mehr zu bilden vermag.

3. *as-m* - Dinitrophenyl-*p*-jodophenyl-äther,
 $O_2J \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$.

Kocht man Dinitrophenyl-*p*-jodosobenzol mit Wasser, so wird nur eine geringe Ausbeute von der Jodoverbindung erhalten. Wird dagegen das Jodidchlorid mit Natriumhypochloritlösung zu einem Brei verrieben und darauf in einem Stutzen ein bis zwei Tage mit einem Überschuß der oxydierenden Lösung unter zeitweisem Zusatz von etwas Eisessig gerührt, so entsteht die Jodoverbindung in größerer Ausbeute. Das erhaltene weiße Pulver wurde getrocknet, mit Äther ausgezogen und aus Eisessig umkristallisiert. Die reine Jodoverbindung ist sehr beständig, sie krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln und explodiert bei 193°.

Da die Umsetzung des Jodidchlorids mit der Hypochloritlösung in der Kälte sehr langwierig ist, haben wir versucht, das Reaktionsgemisch zu erwärmen, um die Reaktionsdauer abzukürzen. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben überraschende Resultate; stets war die Reaktion schon nach 10—15 Minuten langem Kochen beendet, und aus der Lösung schieden sich kleine, weiße Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Explosionspunkt von 193° zeigten. Die Ausbeute an Dinitrophenyl-*p*-jodophenyläther ist nach diesem Verfahren nahezu quantitativ.



Um diese neue Darstellungsweise der Jodoverbindungen auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen, haben wir sie zur Gewinnung von Jodosobenzol und *p*-Jodotoluol angewandt, und es zeigte sich, daß sowohl Phenyljodidchlorid als auch *p*-Tolyljodidchlorid beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung binnen kurzer Zeit vollständig in die entsprechenden Jodoverbindungen übergingen.

C. Jodiniumverbindungen.

I. *as-m* - Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodinium-hydroxyd und Salze desselben.

1. *as-m* - Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodinium-hydroxyd, $H_5C_6J(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$.

Nach einer Reihe von Versuchen stellten wir fest, daß sich dieses Hydroxyd am besten bildet, wenn man äquimolekulare Mengen von Dinitrophenyl-*p*-jodophenyläther und Jodosobenzol mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds und Wasser versetzt und das Gemisch während des Umrührens in einem Wasserbade auf 40—60° erhitzt. Aus der so erhaltenen, nicht alkalisch reagierenden Lösung konnte die freie Base im festen Zustande nicht erhalten werden.

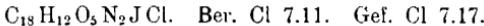
2. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodiniumjodid,
 $\text{H}_5\text{C}_6\text{J}(\text{J})\text{C}_6\text{H}_4\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Versetzt man die mit Soda schwach alkalisch gemachte Basenlösung mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, so fällt das Jodiniumjodid in Form eines gelblichweißen, flockigen Niederschlags aus, der aus Wasser und wenig Alkohol umkristallisiert wird. Die so erhaltenen, feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln schmelzen bei 159°.



3. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodiniumchlorid,
 $\text{H}_5\text{C}_6\text{J}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$,

wird erhalten, wenn man die Basenlösung mit einer konzentrierten Lösung von Chlorkalium behandelt. Aus heißem, mit Alkohol versetztem Wasser krystallisiert das Chlorid in weißen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 178°. Bei der Analyse wurde das Chlor mit salpetersaurem Silber aus der mit Salpetersäure angesäuerten wäßrigen Lösung des Salzes ausgefällt.



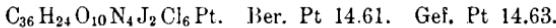
4. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodiniumbromid,
 $\text{H}_5\text{C}_6\text{J}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_4\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Das mit Bromkalium aus der wäßrigen Lösung der Base ausgefällte Bromid wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und dabei in Form weißer Nadeln erhalten; es schmilzt bei 183°. Das Brom wurde mit salpetersaurem Silber aus der mit Salpetersäure angesäuerten wäßrigen Lösung des Salzes ausgefällt.



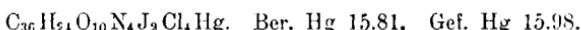
5. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodiniumchlorid-
 Platinchlorid, $[\text{H}_5\text{C}_6\text{J}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2, \text{PtCl}_4$.

Der hellgelbe Niederschlag des Platin-doppelsalzes, den man bei Zugabe von Platinchlorid zur wäßrigen Lösung des Jodiniumchlorids erhält, löst sich beim Erwärmen auf und scheidet sich dann beim Erkalten der Lösung in Form kleiner, gelber Prismen ab; sein Schmelzpunkt liegt bei 180°.



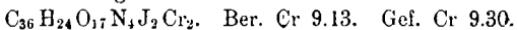
6. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodinium-
 chlorid-Quecksilberchlorid,
 $[\text{H}_5\text{C}_6\text{J}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2, \text{HgCl}_2$.

Versetzt man eine Lösung des Jodiniumchlorids mit einer Quecksilberchloridlösung, so fällt das Doppelsalz sofort als weißer Niederschlag aus, der aus kleinen Nadeln besteht; sein Schmelzpunkt liegt bei 185°. Zur Bestimmung des Quecksilbers ist es nötig, die organische Substanz des Doppelsalzes durch längeres Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohre zu zerstören.



7. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-phenylenäther-phenyl-jodiniumpyrochromat,
 $[H_5C_6J.C_6H_4.O.C_6H_3(NO_2)_2]_2O_7Cr_2$.

Die Lösung der **Base** liefert auf Zusatz einer Kalumbichromatlösung einen gelben, **amorphen** Niederschlag. Das gereinigte und getrocknete Salz schmilzt unter Zersetzung bei 112° .

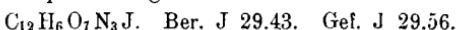


Bei einem Versuche, die symmetrische Base aus der Jodoso- und Jodo-Verbindung des *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-Jodphenyläthers darzustellen, wurde eine Lösung mit so geringem Gehalt an Base erhalten, daß es nicht möglich war, deren Salze zu gewinnen.

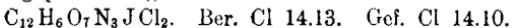
II. **Pikryl-*p*-Jodphenyl-äther und seine Derivate mit mehrwertigem Jod.**

1. **Pikryl-*p*-Jodphenyl-äther, $J.C_6H_4.O.C_6H_3(NO_2)_3$.**

Der Pikrylätther wurde in ganz analoger Weise wie der Dinitrophenylätther dargestellt. Es wurden also zunächst 1.3 g Ätzkali (1 Mol.) in wenig Wasser und Alkohol gelöst und unter Umschütteln in eine alkoholische Lösung von 5 g *p*-Jodphenol (1 Mol.) eingetragen. Versetzt man die so erhaltene grüne Lösung des Jodphenolkaliums unter beständigem Umschütteln mit einer alkoholischen Lösung von 5.6 g Pikrylchlorid (1 Mol.), so färbt sie sich intensiv rot, und nach gelindem Erwärmen scheidet sich der Pikryl-*p*-Jodphenyläther **kristallinisch ab**. Aus Eisessig krystallisiert er in großen, gelben Prismen; sein Schmelzpunkt liegt bei 136° .



2. **Pikryl-*p*-Jodidchloridphenyl-äther, $Cl_2J.C_6H_4.O.C_6H_2(NO_2)_3$** , wird in kleinen, gelben Nadeln erhalten, wenn man in eine abgekühlte Chloroformlösung der Jodverbindung Chlor einleitet; sein Zersetzungspunkt liegt bei 151° .



3. **Versuche zur Darstellung der Jodoso- und Jodo-Verbindung des Pikryl-*p*-Jodphenyl-äthers waren erfolglos.** Durch das Eintreten des Pikrylradikals in die Verbindung ist somit die Grenze der Reaktionsfähigkeit in Bezug auf die Bildung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen überschritten.

III. **Acetyl-*p*-Jodphenyl-äther und seine Derivate mit mehrwertigem Jod.**

1. **Acetyl-*p*-Jodphenyl-äther, $J.C_6H_4.O.CO.CH_3$.**

Zum Zweck der Darstellung dieses Esters wurden 5 g *p*-Jodphenol (1 Mol.) in Äther gelöst, mit 1.3 g fein gepulvertem Ätzkali

(1 Mol.) versetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Zu dem entstandenen Jodphenolkalium wurde dann unter stetem Umschütteln eine ätherische Lösung von 1.7 g Acetylchlorid (1 Mol.) tropfenweise hinzugefügt und einige Zeit stehen gelassen. Schließlich wurde die ätherische Lösung von den festen, anorganischen Stoffen abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich das entstandene Acetat in weißen, prismatischen Nadeln ab, die sich aber als so unbeständig erwiesen, daß weder eine Analyse noch eine Schmelzpunktbestimmung davon ausgeführt werden konnte.

2. *Acetyl-p-jodidchloridphenyl-äther,*
 $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Wegen seiner Hinfälligkeit wurde das aus dem Äther abgeschiedene Acetat sofort in der Weise weiter verarbeitet, daß es in Chloroform gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung trocknes Chlor-gas eingeleitet wurde. Schon nach kurzer Zeit fiel das Jodidchlorid in Form kleiner, gelber Nadeln aus; es war dasselbe jedoch ebenso unbeständig wie der Jodkörper selbst, so daß es auch bei guter Kühlung nicht gelang, dasselbe unzersetzt zu erhalten. Aus diesem Grunde konnte das Jodidchlorid weder näher bestimmt, noch auf andere Verbindungen verarbeitet werden.

IV. *Benzoyl-p-jodphenyl-äther und seine Derivate*
mit mehrwertigem Jod.

A. *Benzoyl-p-jodphenyl-äther.* $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Vorstehende Jodverbindung wird in der Weise gewonnen, daß man durch Vereinigung einer alkoholischen Lösung von 1.3 g Ätzkali mit einer alkoholischen Lösung von 5 g *p*-Jodphenol Jodphenolkalium darstellt und das Reaktionsgemisch unter Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von 3.2 g Benzoylchlorid versetzt. Der entstehende Äther fällt sofort als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Benzoyl-*p*-jodphenyl-äther weiße, silbergänzende, rhombische Blättchen dar; sein Schmelzpunkt liegt bei 125°.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$. Ber. J 39.17. Gef. J 39.30.

B. *Jodoso- und Jodoverbindungen.*

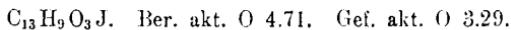
1. *Benzoyl-p-jodidchloridphenyl-äther,*
 $\text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Leitet man in eine Chloroformlösung des Benzoyl-*p*-jodphenyl-äthers Chlor ein, so fallen nach einiger Zeit kleine, gelbe Nadeln des Jodidchlorids aus, das abzusaugen, mit Ligroin auszuwaschen und an

der Luft zu trocknen ist. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 132°.

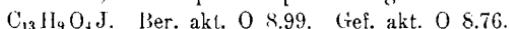


2. *p*-Jodosophenyl-benzoyl-äther, $\text{O}_2\text{J.C}_6\text{H}_4\text{.O.CO.C}_6\text{H}_5$, ist von uns nicht in vollständig reinem Zustande erhalten worden. Behandelt man das Jodidchlorid mit einer Sodalösung, so bleibt es selbst nach längerem Röhren fast unverändert, und nur an dem charakteristischen Geruch erkennt man, daß sich geringe Mengen der Jodosoverbindung gebildet haben. Auch durch Röhren des Jodidchlorids mit verdünnter Natronlauge ist es schwierig, die Jodosoverbindung zu erhalten, weil zum Teil Chlor abgespalten, zum Teil das Jodidchlorid nicht umgesetzt wird. Der auf diesem Wege dargestellte *p*-Jodosophenyl-benzoyläther lieferte bei der Analyse das folgende ungenügende Resultat:



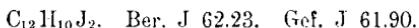
3. *p*-Jodophenyl-benzoyl-äther, $\text{O}_2\text{J.C}_6\text{H}_4\text{.O.CO.C}_6\text{H}_5$.

Kocht man das gelbe Jodidchlorid mit Natriumhypochlorit und etwas Eisessig, so wird es binnen kurzer Zeit in die weiße, krystallische Jodooverbindung übergeführt. Nach dem Trocknen mit Äther extrahiert und aus Eisessig umkrystallisiert, stellt sie kleine, rhombische Täfelchen dar; ihr Explosionspunkt liegt bei 221°.



C. Jodiniumverbindungen.

Benzoyl-*p*-phenylenäther-aryl-jodiniumverbindungen lassen sich nach dem Verfahren von V. Meyer und C. Hartmann nicht darstellen. Wenn *p*-Jodo- und *p*-Jodosophenyl-benzoyläther mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser behandelt werden, so entsteht überhaupt keine Jodiniumbase; bearbeitet man aber *p*-Jodo-phenyl-benzoyläther und Jodosobenzol nach dieser Methode, so entsteht eine alkalisch reagierende Lösung von Diphenyljodiniumhydroxyd; die Jodooverbindung tritt somit nicht in Reaktion. Mit Jodkalium wurde aus der Baseulösung Diphenyljodiniumjodid ausgefällt.



Freiburg i. B., den 2. Oktober 1909.