

**24. Arthur Michael und Lewis M. Norton: Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf aromatische Amine.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLII.)

(Eingegangen am 31. December.)

Die Anwendbarkeit des Chlorjods zur Jodirung in der aromatischen Reihe wurde zuerst von P. Schützenberger im Jahre 1861 nachgewiesen, indem er durch Einwirkung dieses Reagens auf benzoösaures Natrium Mono- und Dijodbenzol darstellte. Bald darauf erhielten Schützenberger und Sengewald durch Einwirkung des Chlorjods auf nitrobenzoösaures Natrium ein nicht völlig reines Nitroiodbenzol; mit Phenol bildeten sich gleichzeitig Mono- und Dijodphenol. Später wurde durch längere Einwirkung eines Ueberschusses von Chlorjod auf Phenol auch Trijodphenol von Schützenberger dargestellt. Ein weiterer Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung des Chlorjods auf aromatische Substanzen hat J. Stenhouse geliefert. Es gelang ihm indessen nur in einem Falle ein durch glatte Substitution entstehendes jodirtes Produkt zu erhalten und zwar das Trijodorcin. Analog hat der Eine von uns und T. H. Norton durch Einwirkung des Chlorjods auf Resorcin, Trijodresorcin erhalten.

Wir haben die Einwirkung von Chlorjod auf aromatische Verbindungen wieder aufgenommen und richteten unsere Aufmerksamkeit zunächst auf sein Verhalten gegen die Amine. Bekanntlich gelang es A. W. Hofmann durch Einwirkung von Jod auf Anilin nur Monojodanilin darzustellen; die Entstehung von höher jodirten Anilinen bei dieser Reaction ist indessen vermuthet<sup>1)</sup> worden, ohne dass man sie bisher auf diese Weise isolirt hat. Diese Verbindungen haben indessen einige Wichtigkeit, da die bis jetzt fast unbekanntem Tri- und Tetrajodbenzole sich wohl daraus darstellen liessen. Die Einwirkung des Chlorjods auf Anilinsalze ist schon von Stenhouse untersucht. Es wurde dabei eine Verbindung erhalten, aus deren Elementaranalysen keine befriedigende Formel abzuleiten war, und Stenhouse glaubte deshalb eine neue complicirte Klasse von Jodverbindungen erhalten zu haben. Auffallend erschien es uns, dass während Stenhouse nahezu 15 pCt. zu wenig Jod für das nach der angegebenen Darstellungsweise zu erwartende Trijodanilin erhielt, die von ihm ausgeführten C-, H- und N-Bestimmungen Zahlen lieferten, die mit den berechneten für Trijodanilin sehr gut übereinstimmen. Wir werden weiter unten zeigen, dass diese Verbindung in der That Trijodanilin war, welches nur durch unrichtige Jodbestimmungen verkannt wurde.

Das von uns angewandte Chlorjod wurde dargestellt durch Ueberleitung eines trocknen Chlorstroms über Jod, bis das Gewicht des

<sup>1)</sup> Losanitsch, diese Ber. V, 157. Mills, Ann. Chem. Pharm. CLXXVI, 356.

letzteren eine um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hat. Monochlorjod, das auf diese Weise dargestellt wird, erstarrt nach kurzer Frist schon über dem Gefrierpunkt des Wassers zu zolllangen, hyacinthrothen Nadeln, die scheinbar ohne Zersetzung mehrere Wochen in geschlossenen Gefässen sich aufbewahren lassen. Wir haben bei der Einwirkung dieses Reagens auf die von uns untersuchten Amine dasselbe stets in den berechneten Mengen dampfförmig eintreten lassen in Lösungen der letzteren. Man erreicht dieses durch Erhitzen der, das Chlorjod enthaltenen Flasche auf dem Wasserbade, während man einen kräftigen Luftstrom mittelst eines Aspirators durch eine damit verbundene, die Lösung des Amins enthaltene zweite Flasche leitet. Chlorjod scheint im Luftstrom unzersetzt überzugehen, wenigstens haben wir die Bildung von chlorirten Verbindungen niemals beobachtet, selbstverständlich konnten sich kleine Mengen indessen leicht unsere Aufmerksamkeit entzogen haben.

#### Einwirkung von Chlorjod auf Acetanilid.

Man löst das Acetanilid in viel Eisessig; die, nach der Behandlung mit 1 Mol. Chlorjod dunkel gefärbte Lösung setzt beim längeren Stehen etwa die Hälfte des Jodacetanilids ab, der Rest fällt beim Zusatz von viel Wasser aus.

Das Jodacetanilid erhält man auf diese Weise als einen dunkel gefärbten krystallinischen Niederschlag, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten wird.

Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet.	Gefunden.
48.65	48.53.

Es bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse rhombische Tafeln, deren Ecken meist abgestumpft sind. Wenig in kaltem, löst es sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf. In Alkohol sowie Eisessig ist es sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $181\frac{1}{2}^{\circ}$ . Kocht man diese Verbindung einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, vertreibt durch Erhitzen den Ueberschuss der Säure, so erhält man durch Neutralisirung mit Ammoniak das Jodanilin<sup>1)</sup> von dem Schmelz-

<sup>1)</sup> Dieses Jodanilin wird, da es Griess einerseits durch Reduction des aus dem Paranitranilin dargestellten Paranitrojodbenzols erhalten und Körner andererseits den Zusammenhang des aus dieser Verbindung dargestellten Jodphenols mit Hydrochinon nachgewiesen hat, gewöhnlich als eine Paraverbindung aufgefasst. Hr. Hübner (diese Berichte X, 1717) hält es für eine Orthoverbindung, ohne indessen auf die Gründe, welche ihn zu dieser Ansicht bestimmte, näher einzugehen. Er sagt nur: „Jodcyan und Anilin giebt, wie bekannt, Jodanilin und zwar das Jodanilin mit dem Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  (?), dasselbe Jodanilin entsteht aus Jod und Anilin, ist also wohl Orthojodanilin.“ Auf Seite 1718 wird über ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Jodanilin berichtet, welches aus dem durch Einwirkung von Jodcyan auf Benzanilid erhaltenden Jodbenzanilid dargestellt wurde, dieses wird,

punkt 60°. Chlorjod wirkt mitten auf Acetanilid ganz analog wie Chlor und Brom unter Bildung einer Paraverbindung.

Die Ausbeute von Parajodacetanilid ist eine recht günstige, man erhält 80 bis 90 pCt. der theoretischen. Da bei der Bildung von Parajodanilin durch directe Einwirkung von Jod auf Anilin nur die Hälfte des Jods zur Bildung des Jodanilins verwendet werden kann, und ausserdem nach den neueren Angaben von Mills<sup>1)</sup> die Ausbeute eine nicht sehr erhebliche ist, dürfte die indirecte Darstellung aus Parajodacetanilid die vortheilhafteste sein. Parajodacetanilid wird von concentrirter Salpetersäure schon bei sehr gelindem Erwärmen unter Auftreten von freiem Jod zersetzt: löst man es dagegen im mehrfachen Volumen Eisessig, bringt dazu etwa das gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure und erhitzt gelinde einige Zeit, so gelingt es, allerdings unter Eliminiren der Acetylgruppe, eine nitrirte Verbindung zu erhalten. Durch Neutralisiren erhält man das Nitroparajodanilin als einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist sich leicht reinigen lässt.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	Gefunden.
J	48.10	48.46.

Aus Alkohol erhält man das Nitroparajodanilin als lange orange-gelbe Nadeln, die bei 122° schmelzen. In Wasser, selbst in heissem löst es sich wenig, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. Es löst sich in Salzsäure viel leichter als in Wasser, indessen nur als solches, da es nicht mehr fähig ist Salze zu bilden. Chlorjod wirkt im Gegensatz zu der Bildung von Dibrom- und Dichloracetaniliden durch weitere Einwirkung von Brom und von Chlor auf die Monoverbindungen nicht weiter auf Jodacetanilid ein: man erhält auch nur diese Verbindung durch Einwirkung von 2 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Acetanilid.

#### Einwirkung von 2 Molekülen Chlorjod auf 1 Molekül essigsaures Anilin.

Das Anilin wird im mehrfachen Volumen Eisessig gelöst und die berechnete Menge Chlorjod dampfförmig eingeleitet, indem für das Abkühlen der, das essigsaure Anilin enthaltenden Flasche gesorgt wird.

Man versetzt die dunkel gefärbte Lösung mit viel Wasser, wodurch zuerst eine schwarze Masse sich abscheidet; die davon abfil-

---

auch ohne Weiteres, für eine Paraverbindung gehalten. Es entspricht, soweit die Eigenschaften angeführt sind, dem indirect aus Metanitrilanilin von Griess dargestellten Metajodanilin.

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass durch Einwirkung von Jodcyan auf Benzanilid ein Metajodderivat entstehen soll, während Chlorjod auf Acetanilid unter Bildung eines Parajodderivats einwirkt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXVI, 354.

trirte Lösung setzt beim längeren Stehen lange Nadeln ab, worüber weiter unten die Rede sein wird. Aus dem schwarzen Niederschlag ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol eine nur wenig gefärbte, krystallinische Verbindung zu erhalten; viel vortheilhafter ist es indessen, den Niederschlag gleich mit Wasserdampf in Gegenwart von Kalilauge zu behandeln. Die Verbindung geht allerdings sehr langsam über, ist aber dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein zu erhalten. Der dunkle Rückstand enthält einen violetten Farbstoff, auf dessen Reindarstellung wir verzichten müssen.

Die Analyse der krystallinischen Substanz lieferte die folgenden Zahlen, die mit den berechneten für Dijodanilin übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	20.86	21.38	—	—
H	1.46	1.97	—	—
J	73.62	—	73.09	—
N	4.06	—	—	4.23
	<hr/> 100.00.			

Das Dijodanilin stellt lange, weisse Nadeln dar, welche bei 95 bis 95½° schmelzen und erst bei 63° wieder erstarren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch in heissem ist die Löslichkeit nur gering. In kaltem Alkohol löst es sich etwas, sehr leicht dagegen in heissem. Auch von Eisessig wird es ziemlich leicht aufgenommen. Reines Dijodanilin geht mit Wasserdampf sehr leicht über, indem es einen eigenthümlichen penetranten Geruch verbreitet; das langsame Uebergehen mit Wasserdampf bei der Gewinnung der Verbindung ist veranlasst durch Anwesenheit fremder Substanzen. Das Dijodanilin besitzt wie die aus Dichlor- und Dibromacetaniliden dargestellten Dichlor- resp. Dibromaniline noch schwach basische Eigenschaften. Man erhält das salzsaure Salz durch Auflösen der Base in siedender concentrirte. Salzsäure, das Salz scheidet sich in Gestalt langer weisser Nadeln beim Erkalten ab. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lässt sich nicht genau angeben, da sie sich schon theilweise unter 100° zu zersetzen anfangen.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J <sub>2</sub> NHCl.	Gefunden.
Cl	9.30	9.88.

In Aether sind sie fast unlöslich. Von Wasser werden sie vollständig in die freie Base und Salzsäure gespalten. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Dijodanilin schon in der Kälte, wohl unter Bildung einer Nitroverbindung, die kochende Säure bewirkt Abscheidung von Jod. Concentrirte Schwefelsäure löst es nicht in der Kälte, beim Erhitzen wird es aber unter Entwicklung von Joddämpfen aufgelöst.

Die oben erwähnten Nadeln sind meistens ein Gemenge von Mono- und Dijodanilin. Zur Trennung löst man das Gemenge in siedender Salzsäure, lässt erkalten und behandelt alsdann den entstandenen Niederschlag mit heissem Wasser, wodurch das salzsaure Jodanilin in Lösung geht, während das Dijodanilin ungelöst zurückbleibt.

Einwirkung von 3 Molekülen Chlorjod auf 1 Molekül  
salzsaures Anilin.

Wir haben zur Darstellung eines Trijodanilins zunächst 3 Mol. Chlorjod in einer Lösung von 1 Mol. Anilin in Essigsäure dampfförmig geleitet, die Erfahrung zeigte aber, dass es viel vortheilhafter ist eine mässig verdünnte salzsaure Lösung anzuwenden.

Die, nach der Behandlung mit Chlorjod sehr dunkel gefärbte Lösung setzt nach und nach einen schmutzigen amorphen Niederschlag ab, wobei die darüber stehende Flüssigkeit sich aufklärt. Im Laufe einiger Stunden wird abfiltrirt, das hellbraun gewordene Filtrat mit viel Wasser versetzt und etwa 12 Stunden sich selbst überlassen. Die abgeschiedenen, langen, röthlich gefärbten Nadeln werden zur weiteren Reinigung mit sehr wenig Eisessig ausgekocht, wodurch der grösste Theil der färbenden Verunreinigung entfernt wird, alsdann in alkoholischer Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und zuletzt drei- oder viermal aus Alkohol umkrystallisirt. Nach diesem Verfahren entfernt man ziemlich leicht eine sonst sehr hartnäckig haftende röthliche Substanz.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden.				Stenhouse, Mittelzahlen.
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> J <sub>3</sub> N.	I.	II.	III.	IV.	
C	15.28	15.62	—	—	—	15.66
H	0.86	1.23	—	—	—	1.07
N	2.97	—	3.08	—	—	3.22
J	<u>80.89</u>	—	—	80.35	81.75	66.23
	100.00.					

Man erhält auf diese Weise das Trijodanilin in Gestalt langer weisser Nadeln, welche unzersetzt bei  $185\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzen und bei  $146^{\circ}$  wieder erstarren. In Wasser, kaltem wie heissem, vollkommen unlöslich, löst es sich etwas in mässig concentrirter heisser Salzsäure, fällt aber beim Erkalten wieder unverändert aus. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, von kochendem dagegen wird es ziemlich leicht aufgelöst; beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich häufig zolllange Nadeln ab, die in der That, wie Stenhouse schon hervorhebt, Aehnlichkeit mit den schönen Krystallen des sublimirten Pthalsäureanhydrids besitzen. Die besten Lösungsmittel sind indessen Schwefelkohlenstoff und Essigäther, von welchen es mit grosser Leich-

tigkeit aufgenommen wird, auch Eisessig vermag es ziemlich leicht aufzulösen.

Mit Wasserdampf ist es flüchtig, indessen schwieriger als das Dijodanilin; es verbreitet dabei auch einen ähnlichen penetranten Geruch wie jene Verbindung. Dem Trijodanilin gehen basische Eigenschaften ab, es lässt sich aus sehr concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Das Trijodanilin wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, von sehr concentrirter wird es unter Bildung eines neuen Körpers, wohl einer nitrirten Verbindung, aufgelöst, dabei findet eine geringe Abscheidung von Jod statt; rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung schon in der Kälte vollkommen, unter Ausscheidung von Jod. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte geschwärzt, gelindes Erwärmen veranlasst die Entwicklung von Joddämpfen.

Wie oben schon erwähnt wurde, hat Stenhouse <sup>1)</sup> vor längerer Zeit durch Einwirkung einer Lösung von Chlorjod in Salzsäure auf Anilinsalze einen schönen krystallinischen Körper erhalten. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Trijodanilins vollkommen überein, auch die angeführten Analysen, deren Mittelzahlen oben angeführt sind, weichen mit Ausnahme der Jodbestimmungen nicht viel von den unserigen ab. Wir haben indessen, um jeden Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen zu beseitigen, die von Stenhouse angegebene Verfahrungsweise wiederholt und überzeugten uns dadurch, dass die beiden Verbindungen in allen Stücken sich gleichen. Was dieser Darstellungsweise betrifft, so ist sie nicht nur viel umständlicher als die oben angegebene, sondern liefert auch wegen der ungleich grösseren Bildung von amorphen Nebenprodukten eine wenige günstige Ausbeute. Indessen lässt auch bei dem von uns eingeschlagenen Verfahren die Ausbeute viel zu wünschen übrig, da wir nicht über 15 pCt. der theoretischen erhielten.

#### Einwirkung von Chlorjod auf Metanitrilanilin.

In der Erwartung, dass durch die Einwirkung von Chlorjod auf Metanitrilanilin, gleich wie bei der Einwirkung von Brom auf diese Verbindung ein trisubstituirtes Derivat entstehen würde, liessen wir 3 Mol. des ersteren dampfförmig in eine salzsaure Lösung von 1 Mol. des letzteren eintreten. Nach längerem Stehen verdünnt man die Lösung mit Wasser, wodurch eine gelbe Substanz im Laufe einiger Stunden sich abscheidet. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von zwei Verbindungen, von welchen eine, die in überwiegender Menge gebildete, sehr leicht im reinen Zustande erhalten werden kann, indem man den Niederschlag in heissem Alkohol auflöst; beim Erkal-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 213.

ten scheidet sich die Substanz als lange feine Nadeln ab, die durch abermaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten werden; die zweite in Alkohol viel löslichere Verbindung bleibt dabei in den Mutterlaugen. Die Analyse der gelben Nadeln ergaben Zahlen, welche der Formel  $C_6 H_4 J_2 N_2 O_2$  entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	18.46	19.00	—
H	1.02	1.38	—
J	65.12	—	65.66

In Alkohol, selbst in kaltem, ist das Dijodmetanitränilin leicht löslich, dagegen fast unlöslich in kaltem Essigäther. Der Schmelzpunkt liegt bei  $145\frac{1}{2}^{\circ}$ . Mit concentrirter Salzsäure gekocht geht es in das salzsaure Salz über, welches durch Wasser in die Base und Salzsäure gespalten wird. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte ohne Abscheidung von Jod gelöst. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nahezu die theoretische. Eine Lösung von Chlorjod in Salzsäure wirkt selbst bei  $100^{\circ}$  nicht auf diese Verbindung ein.

Beim Verdünnen der oben erwähnten alkoholischen Filtrate mit viel Wasser fallen neben gelben Nadeln des Dijodnitränilins gelbe Tafeln aus. Annähernd kann man die beiden Verbindungen trennen durch Behandlung mit kaltem Essigäther, wobei der grösste Theil des Dijodnitränilins ungelöst zurückbleibt. Durch Zusatz von Wasser erhält man die Verbindung in Gestalt schöner Tafeln, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind. Eine vollkommene Reindarstellung dieser Verbindung gelang uns indess wegen des sehr untergeordneten Auftretens nicht. Günstiger gestaltet sich die Ausbeute an dieser Substanz nicht, wenn man 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Metanitränilin einwirken lässt. Der Schmelzpunkt liegt bedeutend unter dem des Dijodnitränilins zwischen  $85-95^{\circ}$ . Die Verbindung ist muthmasslich ein Monojodderivat des Metanitränilins.

#### Einwirkung von Chlorjod auf Paranitränilin.

Wie bei der Einwirkung des Chlorjods auf Metanitränilin werden auch hier zwei Jodderivate gleichzeitig gebildet und zwar eins in überwiegenden Verhältnisse. Man verfährt dabei ganz in analoger Weise, indem man 2 Mol. Chlorjod in einer mässig verdünnten salzsauren Lösung von 1 Mol. des Paranitränilins leitet, die Lösung mit viel Wasser verdünnt und einige Zeit sich selbst überlässt. Der schöne krystallinische Niederschlag wird wiederholt mit heissem Wasser extrahirt, wodurch man leicht den grössten Theil in Auflösung bringt, der in heissem Wasser fast unlösliche kleine Rückstand enthält einen zweiten Körper, welcher weiter unten beschrieben wird.

Beim Erkalten der wässrigen Auszüge scheiden sich canariengelbe lange Nadeln ab, welche zur vollkommenen Reindarstellung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden.	
	$C_6 H_5 N_2 J O_2$ .	I.	II.
C	27.27	27.71	—
H	1.89	2.22	—
J	48.10	—	47.91

Das Monojodparanitranilin löst sich in kaltem, wie heissem Alkohol sehr leicht, auch in heissem Wasser, wie aus der Darstellung sich ergibt, ist es ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $105\frac{1}{2}^{\circ}$ . Die Ausbeute ist sehr günstig, etwa 70 bis 80 pCt. der theoretischen. Erhitzt man das Jodparanitranilin mit concentrirter Salzsäure, so nimmt es eine gelblich weisse Farbe an, indem es in das salzsaure Salz desselben übergeht. Dieses Salz schmilzt erst bei  $162$  bis  $164^{\circ}$  unter Zersetzung. Von Wasser wird es sofort in die freie Basis und Salzsäure gespalten.

Der in heissem Wasser unlösliche röthlich gelbe Rückstand enthält eine zweite Verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch Alkohol und Nitrobenzol zuletzt einmal aus viel Alkohol sich reinigen lässt. Die Ausbeute an dieser Substanz ist nur eine sehr minimale. In der Meinung, dass durch Einwirkung von Chlorjod auf das Paranitranilin, anstatt wie oben auf das salzsaure Salz desselben, die Ausbeute an dieser Verbindung günstiger ausfallen dürfte, haben wir 2 Mol. Chlorjod in eine Lösung von 1 Mol. Paranitranilin in Chloroform geleitet. Es zeigt sich in der That, dass in diesem Falle die Alleinbildung der zweiten Substanz und zwar in fast theoretischer Menge stattfindet. Beim Stehen setzt sich ein grosser Theil der Verbindung aus der Lösung ab, den Rest erhält man durch Zusatz von Alkohol und Entfernung des Chloroforms durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade. Die weitere Reinigung der auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Verbindung geschah durch zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol.

Die Formel  $C_6 H_4 J_2 N_2 O_2$  verlangte 65.12 pCt. Jod, während 65.25 pCt. gefunden wurde.

Aus Alkohol krystallisirt das Dijodparanitranilin in Gestalt kurzer hellgelber Nadeln oder Prismen, welche in reflectirtem Lichte einen schönen blauen Reflex besitzen und bei  $243$ — $244^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol selbst in kochendem nur wenig löslich, leichter löst es sich dagegen in Chloroform oder Essigäther; heisses Nitrobenzol nimmt es sehr leicht auf. Es ist ohne basischen Charakter.

### Einwirkung von Chlorjod auf salzsaures Paratoluidin.

Die leichte Bildung des Jodacetanilids aus Chlorjod und Acetanilid veranlasste uns zu versuchen ein entsprechendes Derivat des Acetparatoluid darzustellen. Es zeigt sich nun das merkwürdige Resultat, dass das Chlorjod ohne Einwirkung auf Acetparatoluid ist. Es war dies um so überraschender, da man durch Einwirkung von Chlor und von Brom auf diese Verbindung leicht Chlor- resp. Bromacettoluide erhalten hat.

Das Jodiren des Paratoluidins gelingt indessen leicht, wenn man anstatt Acetparatoluid eine salzsaure Lösung des Paratoluidins anwendet. Wir haben die Einwirkung von 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. salzsaures Paratoluidin untersucht.

Nach Verlauf einiger Stunden klärt sich die dunkel gefärbte Lösung auf, indem eine schwarze amorphe Masse sich abscheidet, die man filtrirt; beim längeren Stehen setzt sich nun ein flockiger weisser Niederschlag ab, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird.

Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_7 H_7 J_2 N.$	
J	70.75	71.41.

Das Dijodparatoluidin krystallisirt in Gestalt langer, feiner, verästelter Nadeln, welche bei  $124\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem, auch nur wenig in heissem Wasser. In kaltem Alkohol ziemlich, löst es sich sehr leicht in heissem.

Das Filtrat, aus welchem diese Substanz sich abgeschieden hat, gibt mit Ammoniak neutralisirt eine Ausscheidung von unverändertem Toluidin.

Die Einwirkung von 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Paratoluidin scheidet sich durch Bildung eines Dijodderivats von der Einwirkung von Brom auf Paratoluidin in entsprechendem Verhältnisse, wobei hauptsächlich ein Monobromderivat entsteht. Vielleicht erhält man ein Monojodparatoluidin, wenn man 1 Mol. Chlorjod auf 2 Mol. Paratoluidin einwirken liesse.

Die untersuchten Fälle der Einwirkung von Chlorjod auf aromatische Amine zeigen zur Genüge, dass dieses Reagens wegen der grösseren Reactionsfähigkeit als das Jod, zur Darstellung höher substituirtter Jodaminderivate sich besonders eignet. Trotzdem es uns gelungen ist Di- und Trijodaniline mittelst dieses Reagens darzustellen, ist es im Betreff der Reactionsfähigkeit bei Weitem nicht dem Brom oder dem Chlor zur Seite zu stellen: schon bei der Einwirkung auf Acetanilid, wobei nur eine Monojodverbindung erhalten werden konnte, kam dies zum Vorschein; besonders aber bei der Einwirkung auf salzsaure Meta- und Paranitraniline; während man durch Einwirkung

von Brom auf Metanitrilaniln nur Tribrommetanitrilaniln, auf Paranitranilin nur Dibromparanitranilin erhalten konnte, wurden durch Einwirkung von Chlorjod auf diese Verbindungen stets niedriger substituirte Produkte gewonnen; auf salzsaures Metanitrilaniln Spuren eines Monojod- und reichliche Mengen eines Dijodderivates; auf salzsaures Paranitranilin hauptsächlich eine Monojod- mit kleinen Mengen einer Dijodverbindung; reichliche Quantitäten letzterer liessen sich nur dann erhalten, wenn man die Base anstatt des salzsauren Salzes derselben der Einwirkung unterwarf.

Die schwachbasischen Eigenschaften des Dijodanilins und der vollständige Verlust basischen Charakters bei dem Trijodanilin deuten darauf hin, dass das zweite und das dritte Jodatome gegen die Amidogruppe die Orthostellung eingenommen haben, da unter den bekannten Dibrom- und Tribromaniline nur diejenigen eine ähnliche Abschwächung basischen Charakters zeigen, worin die Bromatome gegen die Amidogruppe in der Orthostellung stehen. Zur endgültigen Entscheidung der Ortstellung müssen indessen besondere Versuche angestellt werden.

## 25. A. Michael und A. Adair: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

### II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLIII.)

(Eingegangen am 31. December.)

Vor Kurzem wurde<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass von den zwei Naphtylphenylsulfonen, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzolsulfonsäure und Naphtalin entstehen, das bei 115<sup>0</sup> schmelzende in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmte mit dem auf analoge Weise aus einem Gemenge von  $\beta$ -Naphtalinsulfonsäure und Benzol dargestellten Sulfon. Wir haben in der Hoffnung, dass auch andere auf verschiedene Weise dargestellte gemischte aromatische Sulfone ein ähnliches Verhältniss aufweisen werden, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Gemenge, einerseits Benzolsulfonsäure und Toluol und andererseits Paratoluolsulfonsäure und Benzol, dargestellten Sulfone eingehend untersucht.

### Phenyltoluylsulfon.

Zur Darstellung des Sulfons wendet man gleiche Theile Benzolsulfonsäure und Toluol an, gemengt mit etwa zweimal der theoretischen Menge Phosphorsäureanhydrid. Das Gemisch wird in zuge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 583. Auf Seite 583 letzte Zeile, muss es Toluol anstatt Toluolsulfonsäure heissen.