

517. C. Willgerodt: Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, des Jodoso- und Jodobenzols.

(Eingegangen am 28. November.)

I. Jodidchloride.

Aromatische Jodidchloride bilden sich mit der grössten Leichtigkeit in der Weise, dass man aromatische Jodverbindungen, in denen das Jod am Kohlenstoff des aromatischen Kerns ruht, in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid oder in einem anderen Lösungsmittel, das von Chlor nicht oder doch nur schwierig angegriffen wird, auflöst und darauf ohne Zusatz eines Halogenüberträgers Chlor einleitet.

Schon im Jahre 1886<sup>1)</sup> wurden von mir auf diesem Wege das Phenyljodidchlorid, das *p*-Bromphenyljodidchlorid, das *as*-Tribromphenyljodidchlorid, das *p*-Nitrophenyljodidchlorid, das *p*-Phenylendijodidtetraclorid, sowie das *as*-Trijodhexachloridbenzol dargestellt.

Ueber die letzten beiden Verbindungen habe ich zu jener Zeit aus dem Grunde nicht berichtet, weil ich von ihnen keine stimmende Chlorbestimmung erzielen konnte.

Das *p*-Phenylendijodidtetraclorid,  $C_6H_4(JCl_2)_2$ , stellt ein grüngelbes Pulver dar, dessen Zersetzungspunkt bei 155—156° liegt. Ist dies Product Luft und Licht ausgesetzt, so färbt es sich bald dunkler gelb und erleidet eine bestimmte Umsetzung; bei Luft- und Lichtabschluss dagegen behält es seine grüngelbe Farbe bei. Beim Titriren des durch abgewogene Mengen des Dijodidtetraclorides aus wässrigen Jodkaliumlösungen ausgeschiedenen Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 1. 28.8, 2. 28.4 pCt., statt 30.15 pCt. Chlor gefunden.

Das *as*-Trijodhexachloridbenzol,  $C_6H_3(JCl_2)_3$ , stand mir zu gedachter Zeit nur in sehr geringer Menge zur Disposition; es ist ein Körper, dessen Zersetzungspunkt bei 145° liegt. Die mit dieser Substanz auf titrimetrischem Wege ausgeführte Chlorbestimmung ergab nur 25.6, statt 31.8 pCt. Chlor.

Im Jahre 1886 vermochte ich auch vom Phenyljodidchlorid keine auf diese Verbindung genau stimmende Analyse zu erhalten: es wurde zu viel Kohlenstoff und zu wenig Chlor gefunden. Der Grund für obige Erscheinungen ist nunmehr von mir erkannt worden: die Jodidchloride setzen sich beim Liegen in mit Wasserdunst geschwängelter Luft mit dem Wasser unter Bildung von Salzsäure in der Weise um, dass sie Chlor abgeben und Sauerstoff dafür aufnehmen. Dass dem so ist, vermag man dadurch zu constatiren, dass man Phenyljodidchlorid mit Wasser übergiesst. Schon nach kurzem Stehen des Gemisches reagirt

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33, 154—160.

das Wasser sauer und liefert mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber; die hinterbleibende feste, gelbe Masse wird dabei an Chlor ärmer.

Frisch dargestellte Jodidchloride, deren Krystalle eine glänzende Oberfläche zeigen, liefern beim Analysiren stets den richtigen Chlorgehalt. Reines Phenyljodidchlorid lieferte auf titrimetrischem Wege 1. 25.4, 2. 25.7, statt 25.8 pCt. Chlor. Es ist somit zweifellos, dass der Wasserdunst der Luft nicht nur das Opakwerden der Jodidchloride veranlasst, sondern auch die Zusammensetzung derselben ändert.

Bei jüngst von mir ausgeführten Versuchen Jodidchloridphenole darzustellen, habe ich folgende Erfahrungen gemacht:

1. Leitet man in eine Chloroformlösung von *o*-Jodphenol Chlorgas ein, so beginnt schon nach kurzer Zeit eine starke Salzsäureentwicklung; die dunkle Farbe der Lösung wird nach und nach lichter und es scheidet sich alsdann, vorzüglich bei tüchtigem Umrühren der Flüssigkeit, ein gelbes, krystallinisches Jodidchlorid aus, das sofort abzufiltriren, mit Chloroform auszuwaschen und abzusaugen ist, wenn man es eine kurze Zeit erhalten will. Dasselbe konnte nicht analysirt werden, da es schon nach einigen Minuten unter Jodabscheidung zerfließt und schliesslich zu einem neuen festen, in Blättern krystallisirenden Körper führt. Aus wässerigen Jodkaliumlösungen deplacirt dieses Jodidchlorid sofort Jod.

2. Das 2-, 4-, 6-Trijodphenol, in Chloroform gelöst, lieferte beim Einleiten von Chlor keine feste Ausscheidung; es rauchte in diesem Falle auch keine Salzsäure ab, wohl aber wurde Jod durch Chlor substituirt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Oel von sehr intensivem Geruche.

## II. Jodosobenzol und Derivate desselben.

### 1. Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$ .

Das Jodosobenzol gleicht in Bezug auf seine Umsetzungsfähigkeit mit Säuren den Oxyden zweiwerthiger Metalle; es ist ein Abkömmling des Phenyljodidchlorids, denn diese Verbindung ist in der That, wie ich später zeigen werde, salzsaures Jodosobenzol.

Zur Darstellung des Jodosobenzols durch Umsetzung des Phenyljodidchlorids eignen sich ausgezeichnet Natron- und Kalilauge, sowie kohlen-saures Natron und kohlen-saures Kali; überdies kann man auch Baryt- und Kalkwasser, sowie frisch gefälltes Silberoxyd zur Freimachung des Oxydes aus seinen Salzen verwenden.

Bei der praktischen Ausführung der Gewinnung des Jodosobenzols in grösserem Maasse wurden für gewöhnlich gegen 5 g Phenyljodidchlorid in Arbeit genommen; dasselbe wurde zunächst zerrieben, darauf mit einem Ueberschuss einer 4—5 pCt. Kalium- oder Natrium-

hydroxyd enthaltenden wässerigen Lauge übergossen, tüchtig durchgeschüttelt und darauf stehen gelassen. Bei der gegenseitigen Einwirkung ergab sich, dass zunächst die gelbe Farbe des Phenyljodidchlorids fast gänzlich verschwand, wobei indessen die Krystallstücke wasserhell und durchsichtig verblieben. Filtrirt man, nachdem das Gemenge ungefähr 5 Minuten zusammengestanden hat, einen Theil der Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit irgend einer Säure, so scheidet sich aus demselben eine weisse, flockige Masse ab, ein Zeichen dafür, dass die Umsetzung der auf einander reagirenden Körper ziemlich rasch von Statten geht.

Nach Verlauf von 15—20 Minuten beginnen die Phenyljodidchloridkrystalle opak zu werden, sie verlieren, indem sie undurchsichtig und immer dicker und dicker werden, schliesslich ihre Gestalt gänzlich und erscheinen alsdann, mit der Lupe betrachtet, als eine weissliche, amorphe Masse. Filtrirt man die alkalisch reagirenden Mutterlaugen nach 20—30 Minuten von dem festen Reactionsproduct ab, so erhält man selbstverständlich beim Auswaschen mit Wasser so lange alkalische Reaction, so lange die Lauge noch nicht vollständig ausgewaschen ist; sobald man aber die Lauge vollständig entfernt hat, schlägt die Reaction um, und es wird alsdann durch das Waschwasser blaues Lakmuspapier geröthet. Diese zuerst überraschende Erscheinung ist leicht zu erklären, sie findet nur dann statt, wenn die inneren Theile der Phenyljodidchloridkrystalle noch nicht gänzlich umgesetzt worden sind. Nach dem Auswaschen des Alkalis reagirt das Jodidchlorid mit dem Wasser unter Salzsäurebildung. — Niemals gewahrt man beim Auswaschen des Jodosobenzols mit Wasser eine saure Reaction, wenn man das Jodidchlorid und die Laugen 2—5 Stunden neben einander belässt, die aufeinander wirkenden Verbindungen von Zeit zu Zeit tüchtig durchschüttelt, und die sich zusammenklumpenden festen Massen mit einem Glasstabe an den Wänden des Glasgefässes zerreibt und vertheilt. Während der Zeit der Reaction prüfe man die Flüssigkeit öfters darauf, ob sie noch alkalisch reagirt; ist dies nicht der Fall, so hat man nochmals und zwar soviel Lauge hinzuzufügen, dass sie im Ueberschuss vorhanden ist. Schliesslich filtrire man die noch stark alkalisch reagirenden Mutterlaugen von dem festen, amorphen Rückstande ab und wasche denselben so lange aus, bis keine Reaction mit Lakmuspapieren mehr wahrzunehmen ist. Der so erhaltene Körper sieht, wenn er nicht länger als einige Stunden mit den Laugen in Berührung war, hellgelb aus; steht er mit denselben einige Tage lang zusammen, so dunkelt nicht nur die gelbe Farbe des erhaltenen festen Productes, sondern es nimmt auch die anfangs farblose Lösung eine gelbliche Farbe an. Beim Trocknen der gewonnenen festen Substanz an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wird sie etwas dunkler gefärbt; durch fol-

gende Analysen ist erwiesen worden, dass in ihr das Jodosobenzol vorliegt:

	Ber. für $C_6H_5JO$	Gefunden
C	32.7	31.9 pCt.
H	2.27	2.2 »
J	57.7	57.6 »

Ob bei der Umsetzung des Phenyljodidchlorids mit Natronlauge u. s. w. zunächst das Jodosobenzolhydrat gebildet wird, konnte nicht erwiesen werden; beim Trocknen an der Luft erhält man stets Jodosobenzol. Die vollständige Umsetzung von Phenyljodidchlorid und Natronlauge verläuft also entweder nach der Gleichung:



oder nach der Gleichung:



Was die Eigenschaften des Jodosobenzols anbetrifft, so ist darüber zu sagen, dass dasselbe eine amorphe, gelbliche Verbindung repräsentirt, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, zunächst an das Chlorid erinnernden Geruch besitzt. Nach dem Berühren riechen indessen die Hände schon nach kurzer Zeit nach Laugen und Chlorcalcium; überdies erinnert der Geruch an die Blüten von *Berberis vulgaris*. Das Jodosobenzol hat keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen auf ungefähr  $210^\circ$  explodirt es mit starker Detonation; im Röhrchen sind nach der Explosion Joddämpfe wahrzunehmen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft das Jodosobenzol. Die Heftigkeit der Explosion dieses Körpers führte mich zuerst auf den Gedanken, dass in ihm ein Salz vorliege; beim Abglühen desselben mit Schwefelsäure hinterblieben indessen nur Spuren eines schwefelsauren Alkalis.

In kochendem Wasser löst sich das frisch gewonnene, noch feuchte Jodosobenzol in ziemlicher Menge auf; die wässrige Lösung ist vollständig neutral; beim Erkalten scheidet sich aus derselben ein Theil des Oxydes unverändert und zwar im amorphen, flockigen Zustande aus; nach tagelangem Stehen krystallisiren überdies an der Grenze des Lösungsmittels feine weisse Nadelchen aus, die ich für Jodobenzol halte. Nächst dem Wasser muss noch der Alkohol als ein Lösungsmittel für das Jodosobenzol angesprochen werden; dasselbe löst sich beim Kochen in Alkohol auf und scheidet sich aus demselben als gelblich amorphe Masse ab. Fast alle übrigen neutralen organischen Lösungsmittel, wie Aether, Petroläther, Aceton und Benzol, die von mir zur Auflösung der Substanz herangezogen wurden, nahmen davon fast nichts auf; auch Chloroform muss für dieselbe als ein schlechtes Lösungsmittel bezeichnet werden, denn es schieden sich nach dem

Verdunsten desselben nur ganz geringe Mengen des amorphen Jodosobenzols ab. Auf Anilin wirkt das Jodosobenzol explosionsartig unter Zischen ein, indem ersteres stark gebräunt wird. Kocht man Jodosobenzol mit Ameisensäure, so wird dieselbe zu Kohlensäure oxydirt; heftig wirkt dasselbe auch auf die Pikrinsäure ein. — Alle Säuren dagegen, die sich vom Jodosobenzol nicht oxydiren lassen, scheinen mit demselben salzartige Verbindungen bilden zu können, von denen bereits eine ganze Reihe dargestellt worden ist.

2. Essigsäures Jodosobenzol (Phenyljodacetat) der  
Formel  $C_6H_5 \cdot J(O_2C \cdot CH_3)_2$ .

Das essigsäure Jodosobenzol lieferte beim Analysiren folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
C	37.27	37.8 pCt.
H	3.41	3.9 »
J	39.4	39.1 »

Man erhält die vorstehende Verbindung, wenn man Jodosobenzol in Eisessig auflöst und die Lösung zur Krystallisation hinstellt. Hat man viel Substanz in Eisessig aufgelöst, so krystallisirt das Phenyljodacetat sofort in grossen, farblosen Prismen aus der Lösung aus; beim Verdunsten der Mutterlaugen werden überdies noch sehr schöne, wasserhelle, wohlausgebildete Krystalle erhalten, wie sie sich überhaupt aus Lösungen, mit geringem Gehalt an fester Substanz, ausscheiden.

Das essigsäure Jodosobenzol löst sich leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform auf und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln fast unverändert wiedergewinnen; ausgezeichnete Krystalle lassen sich aus der Benzollösung erzielen. Aether nimmt selbst beim Kochen nur wenig des Acetates auf. Aus Aceton umkrystallisirt, erscheinen die Krystalle zum Theil gelblich. — Löst man dieses Salz in neutralen Lösungsmitteln in der Kälte auf, so reagirt es neutral, sobald aber die in die Lösungen eingetauchten Lackmuspapiere mit der Feuchtigkeit der Luft in Berührung kommen, werden sie roth. Erhitzt man eine Benzollösung des Acetats zum Kochen, so reagirt sie sauer; es wird also das Lakmuspapier schon in der Flüssigkeit geröthet.

Der Schmelzpunkt des essigsäuren Jodosobenzols liegt zwischen 156—157°.

Wenn man bedenkt, dass Schützenberger schon vor vielen Jahren ein Chlorjodacetat der Formel  $J(C_2H_3O_2)_2Cl^1)$  auffand, so kann die Existenz der Phenyljodsalze nicht mehr auffällig erscheinen.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1868, 482, 590.

3. Auch die Propionsäure löst das Jodosobenzol mit sehr grosser Leichtigkeit auf und aus dieser Lösung scheidet sich ein Salz ab, das in farblosen Nadeln und Prismen krystallisirt; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 63—64°.

4. Die normale Buttersäure liefert mit Jodosobenzol eine farblose krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 68—69°.

5. Salzsäures Jodosobenzol entsteht, wenn man Jodosobenzol mit kalter verdünnter oder auch mit conc. Salzsäure übergiesst und kurze Zeit schüttelt. Es ist ein interessanter Vorlesungsversuch zu zeigen, dass sich Jodosobenzol in kaltem Chloroform nicht auflöst, dass dasselbe aber beim Umschütteln momentan in Lösung geht, sobald man dem Gemisch etwas conc. Salzsäure hinzufügt. Giesst man die so erhaltene Chloroformlösung in eine nicht zu kleine Krystallisirschale, so verdunstet das Chloroform sehr rasch und der ganze Boden des Gefässes wird mit langen Nadeln des Jodosobenzols bedeckt. Es lässt sich also durch diesen Versuch in kürzester Zeit demonstrieren, dass man im Stande ist, einen amorphen, in Chloroform fast unlöslichen Körper in einen ausgezeichnet krystallisirenden, mit grosser Leichtigkeit in Chloroform auflösbaren, umzuwandeln.

Schliesslich sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das Phenyljodidchlorid auch noch dadurch erhältlich ist, dass man das Jodosobenzol mit Phosphorpentachlorid behandelt. Man nehme indessen bei diesem Versuche, wenn man das Jodosobenzol mit keiner schützenden Flüssigkeit überschichten will, immer nur wenig davon in Arbeit; denn die erfolgende Reaction des Oxydes mit dem Pentachlorid ist eine sehr heftige, es entwickeln sich bei derselben weisse Dämpfe. Das auf diesem Wege erhaltene Chlorid wurde aus Chloroform umkrystallisirt; es wurden dabei die dem Phenyljodidchlorid entsprechenden Nadeln erhalten, die aus Jodkalium Jod abscheiden. — Versetzt man wässrige oder auch stark übersäuerte Salzlösungen des Jodosobenzols mit Salzsäure, so fällt sofort salzsaures Jodosobenzol aus; es ist das Jodosobenzol in dieser Beziehung dem Silber- resp. Bleioxyd an die Seite zu stellen.

6. Auch die Flusssäure vermag das Jodosobenzol mit ziemlicher Leichtigkeit aufzulösen; versetzt man solche Lösungen mit Natronlauge, so vermag man das Oxyd wieder zu fällen.

7. Kieselflussssäure löst das Jodosobenzol, und mit Natronlauge wird es aus der Lösung wieder ausgefällt.

8. Das Phenyljodnitrat (salpetersaures Jodosobenzol),  $H_5 C_6 \cdot J(O_3 N)_2$ , wird beim Auflösen des Jodosobenzols in verdünnter Salpetersäure gewonnen, es krystallisirt in grossen, grüngelben Säulen, die sich unter schwacher Explosion bei 105—106° zersetzen. Diese Verbindung lässt sich nur in der Weise erzielen, dass man die Lösung nach und nach verdunsten lässt.

Das salpetersaure Jodosobenzol lässt sich aufbewahren; legt man Krystalle desselben auf blaues Lakmuspapier und betröpfelt sie mit Wasser, so zeigt sich sofort stark saure Reaction.

Der Stickstoff in dieser Verbindung wurde qualitativ und quantitativ nachgewiesen. Beim Titriren des Salzes wurden 8.75 statt 8.5 pCt. Stickstoff gefunden.

9. Uebergiesst man Jodosobenzol mit verdünnter Schwefelsäure und rührt die Substanzen tüchtig durcheinander, so löst sich dasselbe in einem solchen Maasse, dass nicht daran gezweifelt werden kann, dass sich schwefelsaures Jodosobenzol bildet, das in Wasser leicht löslich ist. Aus der Lösung vermochte ich das Salz bislang nicht krystallisirt zu erhalten. Noch feuchtes Jodosobenzol liefert ebenso wohl mit Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure ausser den Salzlösungen ein Oel.

Aus Schlusse dieses Capitels angelangt, unterlasse ich es nicht, noch darauf hinzuweisen, dass man aus den bei der Darstellung des Jodosobenzols erhaltenen, alkalisch reagirenden Mutterlaugen mit Säuren eine organische Säure auszufällen vermag. Die mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte Säure sieht weiss und flockig aus, beim Auswaschen mit destillirtem Wasser löst sie sich zum Theil auf, krystallisirt dann aber aus dem sauren Filtrat nadelförmig wieder aus. Die Säure enthält Jod und Chlor zugleich, sie röthet zunächst Lackmuspapier, um es später total zu bleichen. Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass in ihr sehr wahrscheinlich die phenylchlorjodige Säure,  $C_6H_5 \cdot J(ClOH)$ , vorliegt. Aus Chloroform krystallisirt diese Verbindung in schönen gelblichen Nadeln oder Prismen, die gegen  $108^\circ$  schmelzen. Stehen die Krystalle offen im Krystallisirgefäss, so werden sie opak und nehmen einen Geruch an, der an die Benzolchloradditionsverbindungen erinnert.

### III. Jodobenzol, $C_6H_5 \cdot JO_2$ .

Das Jodobenzol entsteht aus dem Jodosobenzol, wenn man dasselbe an der Luft auf  $90-100^\circ$  erhitzt; das Jodosobenzol nimmt also schon bei dieser Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf und wird dadurch in eine ganz anders geartete Verbindung übergeführt. Bei der Oxydation verschwindet die gelbliche Farbe des Jodosobenzols gänzlich, und das entstehende Jodobenzol erscheint schliesslich als ein schneeweisses Pulver.

Das Jodobenzol ist ein vollständiger Neutralkörper; es vermag nicht wie das Jodosobenzol mit Säuren Salze zu bilden.

Ueber die Löslichkeit des Jodobenzols ist zu bemerken, dass es fast unlöslich ist in Benzol, Chloroform und Aceton, dass aber geringe Mengen desselben von Petroläther aufgenommen werden, woraus es alsdann in Form breiter, kleiner Nadelchen gewonnen wird. Bessere

Lösungsmittel für das Jodobenzol sind kochendes Wasser, Eisessig und Ameisensäure. Hat sich das Jodobenzol einmal in Wasser aufgelöst, so krystallisirt es aus demselben in langen, weissen Nadeln erst dann wieder aus, wenn man das Wasser bei ca.  $80^{\circ}$  abgedampft, oder wenn man dasselbe verdunsten lässt.

Sehr schöne weisse, weiche nadelförmige Krystalle werden aus Eisessig und Ameisensäure erhalten. Das Jodobenzol, das aus Wasser und Ameisensäure umkrystallisirt worden war, explodirte im Schmelzpunktröhrchen mit starkem Knall bei  $227^{\circ}$ , die Krystalle dagegen, die aus Eisessig erhalten waren, explodirten bei  $230^{\circ}$ . Weisses pulverförmiges, nicht umkrystallisirtes Jodobenzol explodirt wie das Jodosobenzol bei  $210^{\circ}$ .

Versetzt man Jodobenzol mit Phosphorpentachlorid, so explodirt binnen kurzer Zeit die ganze Masse unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff etc. Explosionsartig ist auch die Reaction, die engl. Schwefelsäure auf diesen Körper ausübt; auf Anilin dagegen wirkt Jodobenzol weniger heftig als das Jodosobenzol und färbt dasselbe blutroth.

Bringt man Jodobenzol mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium zusammen, so färbt es sich dunkel; die Jodkaliumlösung nimmt aber nur einen lichten gelben Teint an, ein Beweis dafür, dass es fast gar kein Jod abscheidet. Das Jodosobenzol verhält sich in dieser Beziehung ganz anders; durch 2 Analysen wurde festgestellt, dass letzteres ungefähr eine, einem halben Sauerstoffatom entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium sofort frei zu machen vermag.

Uebergiesst man Jodobenzol mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt kaum eine wahrnehmbare Einwirkung; versetzt man indessen die entstandene klare Lösung nach kurzer Zeit mit Wasser, so fällt ein gelbweisser Körper aus, der stark nach *p*-Nitrojodbenzol riecht; dass dieser Körper höchstwahrscheinlich vorliegt, vermag man daraus zu ersehen, dass die Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform erhalten wurden, und die noch durch geringe Mengen eines anderen Körpers verunreinigt waren, einen Schmelzpunkt von  $165^{\circ}$  zeigten. Das Jodobenzol würde demnach in rauchender Salpetersäure schon in der Kälte gleichzeitig nitriert und reducirt. Hoffentlich lässt sich die Reduction des Jodobenzols dadurch verhindern, dass man der rauchenden Salpetersäure etwas Chromsäure einverleibt.

Durch die vorstehende Reaction unterscheidet sich das Jodobenzol wiederum ganz wesentlich vom Jodosobenzol; denn übergiesst man letzteres mit rauchender Salpetersäure, so explodirt es sofort; die Jodbestimmung des Jodosobenzols nach der Methode von Carius kann deshalb nur in der Weise ausgeführt werden, dass man die abgewogene Menge der Substanz vor dem Zusatz der rauchenden Salpetersäure vollständig mit verdünnter Salpetersäure anfeuchtet.



Verbrennung und Jodbestimmung des Jodobenzols lieferten folgende Resultate:

Ber. für $C_6H_5JO_2$		Gefunden
C	30.5	30.2 pCt.
H	2.1	2.18 ‹
J	53.8	53.1 ›

Am Schlusse dieser Abhandlung unterlasse ich es nicht, darauf hinzuweisen, dass Hr. V. Meyer im Verein mit W. Wachter<sup>1)</sup> die erste Jodoso-Verbindung, nämlich die Jodosobenzoëssäure, dargestellt hat, und dass mich jene hochinteressante Arbeit veranlasste, die Umsetzungen meiner Jodchloride wieder aufzunehmen. Die Ueberführung desselben in Jodoso-Verbindungen geschieht im vollständigen Einverständniss mit jenem hervorragenden Forscher, und ich bitte daher meine Fachgenossen, mir die weitere Darstellung und Umformung aromatischer Jodchloride noch einige Zeit zu überlassen.

Freiburg i. B., 26. November 1892.

### 518. E. Drechsel: Ueber das Verhalten des Alanins in höherer Temperatur.

(Eingegangen am 28. November.)

Nach den bisher gemachten Angaben lässt sich das Alanin bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren, zerfällt aber bei der trockenen Destillation zum Theil in Kohlensäure und Aethylamin (Limpricht und Schwanert<sup>2)</sup>, und liefert beim Erhitzen im trockenen Salzsäurestrome ausser diesen Producten auch kleine Mengen von Laktimid und Wasser (Preu<sup>3)</sup>). Ich habe nun gefunden, dass sich das Alanin noch in anderer Weise zersetzen kann, die dadurch von besonderem Interesse ist, dass sie das Gegenstück zu der bekannten Synthese des Alanins aus Blausäure und Aldehydammoniak darstellt.

Erhitzt man nämlich Alanin in einem Reagensrohre rasch und ziemlich stark, so zeigen die entwickelten Dämpfe einen deutlichen Geruch nach Aldehyd. Um denselben in grösseren Mengen zu gewinnen, verfährt man zweckmässig auf folgende Art. Man erhitzt in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1892, 2632.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 101, 297.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 134, 372.