

Jeller, Rud., Leoben;
 Klamt, E.,
 Schander, A., } Berlin;
 Heinecke, Albert, Director d. Königl. Porzellanmanufactur
 Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

| | |
|---|---|
| Diamant, Julius, Währing- strasse 10, IX, | } Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider); |
| Pollack, Fritz, Obere Donau- strasse 37, II, | |
| Garner, James Bert, Crawfordsville, Indiana, U. S. A. (durch A. Smith und N. A. Noyes); | |
| Dimroth, Otto, Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele und W. Koenigs); | |
| Rubner, Prof. Dr. Max, Director des hygienischen Instituts, Lützowstr. 67, Berlin W. (durch E. Fischer und F. Tie- mann); | |
| Weber, C. O., Kersal, Manchester (durch E. Schunck und L. Marchlewski). | |

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

730. Christomanos, A., Pharmacopoea Germanica. Editio III. (In griechischer Sprache.) Athen 1893.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 I. V.:
 W. Will.

Mittheilungen.

107. C. Willgerodt: Ueber Naphtyljodidchloride und Monojodosonaphtaline.

(Eingegangen am 22. Februar).

Die Veröffentlichung des Hrn. A. Töhl¹⁾: »Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride« veranlasst mich zu einer vorläufigen Mittheilung über die Naphtyljodidchloride und die davon abgeleiteten Jodosverbindungen, die ich zum Theil schon im Frühling, zum Theil im Sommer 1892 dargestellt habe. — So interessant die Entdeckung

¹⁾ Diese Berichte 26, 2949.

des Herrn Töhl, aromatische Jodidchloride mit Hilfe von Sulfurylchlorid zu erzeugen, auch sein mag, so berechtigt ihn dieselbe doch nicht zu verschweigen, dass das Sulfurylchlorid schon längst als Chlorierungsmittel für bestimmte organische¹⁾ und anorganische²⁾ Körper verwendet worden ist, und dass ich mir die Darstellung und Umformung aromatischer Jodchloride vorbehalten habe³⁾. — Hr. Töhl hätte sich also wohl auf die Darstellung der von mir bereits bekannt gegebenen Jodidchloride beschränken können⁴⁾.

Die Naphtyljodidchloride wurden in der Weise dargestellt, dass Chlor in eine mit Eis gekühlte Chloroform- oder in eine mit Wasser gekühlte Eisessiglösung der Jodide eingeleitet wurde. — Das α -Naphtyljodidchlorid gewinnt man am besten, wenn man nur einige Gramm des flüssigen α -Jodnaphtalins in ein kleines flaches Gefäss (Krystallisirschale oder Porzellanschale) eingiesst, das Oel in einer nicht zu grossen Menge Eisessig auflöst und alsdann so lange Chlor in die mit Wasser gekühlte Lösung unter Umrühren einleitet, bis das Jodid vollständig chlorirt ist. Um das α -Naphtyljodidchlorid vom Eisessig zu befreien, bringe man das ganze Reaktionsgemisch auf ein Filter, sauge die feste Substanz mit Hilfe eines Saugers ab und presse sie

1) Diese Berichte 11, 567: F. Allihn chlorirte mit Sulfurylchlorid Ketone und den Acetessigäther.

2) Diese Berichte 15, 1736: P. Köchlin und K. Heumann chlorirten mit Sulfurylchlorid Phosphor, Arsen und Antimon; sie sagen am Schlusse ihrer Abhandlung: »Die kräftig chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids kann als Beweis für seine leichte Spaltbarkeit in schweflige Säure und Chlor angesehen werden.«

3) Diese Berichte 25, 3502.

4) Anmerkung: Auch das *as-m*-Xylyljodidchlorid habe ich schon im vergangenen Sommer gewonnen und bis auf die Jodoverbindung verarbeitet; ich werde die Resultate dieser meiner Forschungen später bekannt geben. — Um einem ähnlichen Vorgehen, wie das des Hrn. Töhl ist, vorzubeugen, unterlasse ich nicht, darauf hinzuweisen, dass sich Jodidchloride mit jedem Chlorierungsmittel erzeugen lassen, wenn die Lösungsmittel der Jodide und der Chlorierungsmittel, sowie die bei der Chlorirung auftretenden Nebenproducte überhaupt nicht oder doch nicht zu rasch auf die entstehenden Jodidchloride einwirken. — Man gewinnt also die Jodidchloride nicht nur dadurch, dass man Chlor in oder über aromatische Jodide oder in die Lösungen derselben, erzeugt durch organische Lösungsmittel, leitet, sondern man gewinnt dieselben auch mit Hilfe von Chlorwasser, Königswasser, Chlorkalk und Salzsäure u. s. w., wenn das Wasser nicht sofort umsetzend auf das zu erzielende Jodidchlorid einwirkt. Schliesslich sei noch bemerkt, dass man mittels Phosphorpentachlorid und Antimonpentachlorid die Jodidchloride nicht darzustellen vermag, dass sich zu der Chlorirung aromatischer Jodide also nur solche Chlorverbindungen eignen, die das Chlor leicht an das Jod der Substanz abgeben, und hierher gehört, wie Herr Töhl bewiesen hat, das Sulfurylchlorid.

schliesslich zwischen Fliesspapier. Die so erhaltene Masse ist sehr unbeständig; beginnt die Umsetzung derselben durch irgend eine Veranlassung an einem Punkte, so verbreitet sie sich rasch über die ganze Substanz, die unter Aufschäumen zu einem Oele zerfliesst. Bei gedachter Reaction des α -Naphtyljodidchlorides, die fast ebenso stürmisch verläuft, als diejenige, die sich einstellt, wenn man Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure einwirken lässt, entwickelt sich keine Salzsäure; da auch kein Chlorgeruch dabei wahrgenommen wurde, so scheint es nicht unwahrscheinlich zu sein, dass das Chlor, das im Jodidchlorid mit dem Jod verknüpft ist, auf das Naphtyl addirend übertragen wird. Ich habe bereits einen grösseren Theil des Oeles gesammelt, um die Natur desselben festzustellen.

Das α -Naphtyljodidchlorid, $C_{10}H_7 \cdot JCl_2$, ist eine orangefarbige oder doch sattegelbe Masse, die, wenn sie während des Chlorirens durch Umrühren der Eisessiglösung des Jodides erhalten wird, amorph erscheint. Der Zersetzungspunkt dieser Substanz wurde einmal bei 30° , einmal bei 40° und zweimal bei 45° gefunden; schon kleine Verunreinigungen (Stäubchen) im Schmelzpunktröhrchen scheinen die Umsetzung des α -Naphtyljodidchlorides einleiten zu können. Die Labilität der Substanz dürfte auch wohl der Grund dafür sein, dass sie sich nicht vollständig mit unterschwefligsaurem Natron titiren lässt.

Das β -Naphtyljodidchlorid wurde von mir in grösseren Mengen dadurch gewonnen, dass β -Jodnaphtalin in Chloroformlösung chlorirt wurde. Bei gehöriger Kühlung des in nicht zu grosser Menge angewandten Chloroforms schied sich das β -Naphtyljodidchlorid in Form gelber Nadeln aus; der Umsetzungspunkt desselben wurde verschieden gefunden, nämlich bei 56 — 57° und auch bei 60 — 61° ; bei längerem Erwärmen des β -Naphtyljodidchlorides auf 50° setzte es sich ebenfalls um. Dieses Jodidchlorid lässt sich mit unterschwefligsaurem Natron nicht titiren; für 0.138 g der angewandten Substanz wurden nur 1.85 ccm $\frac{1}{10}$ Normallösung beim Titiren verbraucht, ein Beweis dafür, dass sich auch bei dieser Behandlung des vorliegenden Jodidchlorides eine Umsetzung desselben einstellt, und dass nach Verlauf derselben das Chlor kein Jod mehr aus dem Jodkalium zu deplaciren vermag.

Das α -Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot JO$, wird zunächst in Form weisser Flocken erhalten; nach dem Trocknen erscheint dasselbe röthlich grau oder auch gelblich; um es zu reinigen, wurde es mit Aether, Chloroform oder auch mit Alkohol ausgewaschen; nach dieser Operation erscheint die Substanz fast immer gelbgrau. In keinem Falle habe ich das α -Jodosonaphtalin vollständig rein erhalten, wie aus den Zersetzungspunkten und Titrationsresultaten, die erhalten wurden, zu ersehen ist. Die Umsetzung vollzog sich nämlich bei 85 , 92 und bei 125° . Bei der Titration des α -Jodosonaphtalins wurden 1) 5.02 , 2) 5.2 , 3) 5.4 statt 5.92 pCt. Sauerstoff ge-

funden. — Das α -Jodosonaphtalin löst sich etwas in Aether, Chloroform und Benzol auf, aber keines dieser Lösungsmittel ist geeignet, die Verbindung daraus rein zu gewinnen. Wasser eignet sich ebenso wenig zu seiner Reinigung; bei längerem Kochen mit Wasser tritt Umsetzung ein: die feste Verbindung verwandelt sich in ein Oel; ob letzteres das Jodonaphtalin gelöst enthält, ist noch nicht nachgewiesen worden. — Der Geruch des α -Jodosonaphtalins ist dem des Jodosobenzols sehr ähnlich; derselbe wird ganz besonders wahrgenommen, wenn man mit der alkoholischen Lösung die Finger benetzt; aus einer kalten alkoholischen Lösung wird es unzersetzt in amorphem Zustande ausgeschieden. — Für die Darstellung des α -Jodosonaphtalins eignet sich vorzüglich dasjenige α -Naphtyljodidchlorid, das mit Hülfe von Eisessig gewonnen wird. Nach der Chlorirung versetze man das Reaktionsgemisch mit Wasser und entferne die Essigsäure; ist dies geschehen, so übergiesse man den Rückstand, den man in eine Flasche gebracht hat, mit einem Ueberschuss von verdünnter Natronlauge und schüttele das Gemisch von Zeit zu Zeit und zwar so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und die Flocken vollständig weiss erscheinen. War das α -Jodonaphtalin nicht vollständig chlorirt, so gestattet das anhängende Oel den Zutritt der Lauge zu dem Jodidchlorid nicht und man erhält statt der Jodosoverbindung schon binnen kurzer Zeit eine ölige Flüssigkeit; denselben Misserfolg bei der Darstellung des *o*-Jodosonaphtalins hatte ich zu verzeichnen, wenn dem Jodidchlorid bei seiner Behandlung mit Lauge noch zuviel Chloroform anhaftete.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das α -Jodosonaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur eine recht beständige Verbindung ist; ein Theil desselben hat sich während des ganzen Sommers gehalten. Jodosobenzol war während dieser Zeit bei derselben Temperatur in Jodobenzol übergegangen.

β -Jodosonaphtalin wird in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie die vorhergehende Verbindung. Bei der Titration der gereinigten und getrockneten Substanz wurden 5.81 statt 5.92 pCt. Sauerstoff gefunden. — Das β -Jodosonaphtalin ist dem Jodosobenzol sehr ähnlich, es repräsentirt eine amorphe, gelbgraue Masse, die bei 127—128° ohne Geräusch explodirt. Chloroform, Aether, Benzol und Wasser lösen nur Spuren dieser Jodosoverbindung auf; auch Alkohol ist ein schlechtes Lösungsmittel für dieselbe. Aus der alkoholischen Lösung schied sich eine feste krystallinische Masse ab; es ist indessen nicht constatirt worden, ob dieselbe β -Jod- oder Jodosonaphtalin ist. In Eisessig löst sich das β -Jodosonaphtalin mit Leichtigkeit auf und es bildet sich dabei ein nicht sehr beständiges Acetat.

Freiburg i. B., den 21. Februar 1894.