

8. C. Willgerodt: Einwirkung des Phenyljodidchlorides auf Quecksilberdiphenyl: Darstellung des Diphenylchlorjodes und anderer Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar.)

Die Darstellung des Dichloräthylphenyljodiniumchlorides¹⁾ mit Phenyljodidchlorid und Acetylsilbersilberchlorid in Gegenwart von Wasser war es, die mich auf den Gedanken führte, das Acetylsilber durch andere und zwar solche metallorganische Verbindungen zu ersetzen, die sich unter den gewöhnlichen Bedingungen mit Luft und Wasser nicht umsetzen. — Nach den von mir erzielten Erfolgen mit den Acetylsilberverbindungen war die Hoffnung berechtigt, dass sich auch die Quecksilberalkyle zur Darstellung neuer organischer Jodverbindungen mit mehrwerthigem Jod eignen würden. — Bei der Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl ist die Bildung einer ganzen Reihe von Körpern möglich. Mit Sicherheit ist von mir bis jetzt nachgewiesen worden, dass Diphenyljodiniumchlorid und Phenylquecksilberchlorid neben andern Verbindungen entstehen, wenn man die in Rede stehenden Ausgangsmaterialien in Gegenwart von Wasser auf einander reagiren lässt. Ueber die Ausführung und die Resultate meiner diesbezüglichen Versuche sei Folgendes mitgetheilt: Quecksilberdiphenyl und Phenyljodidchlorid wurden stets im Verhältniss 1.3:1 in fein zerriebenem Zustande und in Gegenwart von Wasser auf zweierlei Weise zur gegenseitigen Einwirkung gebracht:

1. Das Reactionsgemisch wurde ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt und darauf ganz allmählich bis zum Kochen des Wassers erhitzt. Beim Erwärmen der Mischung verschwindet die gelbliche Farbe des Phenyljodidchlorids gänzlich, und nach dem Abfiltriren der kochenden Lösung vom festen Rückstande scheiden sich aus derselben beim Erkalten lange weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt fast immer bei 205° liegt; dennoch repräsentiren sie keine einheitliche Substanz, denn ihr Schmelzpunkt sinkt beim Umkrystallisiren auf ungefähr 200°. Von den Eigenschaften des gereinigten Körpers sei erwähnt, dass er sich ziemlich schwer in heissem Wasser löst, dass er chlorhaltig ist, dass er mit wässriger Jodkaliumlösung einen weissen Niederschlag liefert, der nach dem Trocknen keinen einheitlichen Zerzetzungs- punkt zeigt, und dass er mit Platinchlorid keine Fällung giebt. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass in dieser bei 200° schmelzenden Verbindung höchst wahrscheinlich das Doppelchlorid $(C_6H_5)_2J \cdot Cl, ClHgC_6H_5$ vorliegt; die Erforschung derselben behalte ich mir vor.

¹⁾ Diese Berichte 28. 2110.

Das von den bei 205° schmelzenden Nadeln erhaltene Filtrat wurde auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft, und die weisse rückständige Masse in kochendem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten desselben wurden Nadeln und Prismen ausgeschieden, die einen Schmelzpunkt von 213—215° zeigten. Der höchste Schmelzpunkt, der durch weiteres Umkrystallisiren des Körpers bis jetzt erhalten worden ist, betrug 225°. Die so weit gereinigte Verbindung besteht zum grössten Theil aus Diphenyljodiniumchlorid; ihre wässrige Lösung giebt mit Jodkalium ein weisses Diphenyljodiniumjodid vom Schmelz-, resp. Zersetzungs-Punkt 182°, und mit Platinchlorid ein orangefarbiges, in sehr kleinen, aber wohl ausgebildeten Prismen krystallisirendes Doppelsalz der Formel $[(C_6H_5)_2J.Cl]_2PtCl_4$, das bei langsamem Erhitzen bei 193—195°, bei raschem Erhitzen dagegen bei 198° unter Zersetzung schmilzt. Beim Analysiren des Doppelsalzes wurden 20.08 pCt. statt 20.06 pCt. Platin gefunden; es entwickelten sich beim Abglühen dieser Verbindung viel Joddämpfe.

Ausser den oben gedachten Körpern bildet sich bei der Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl Phenylquecksilberchlorid $H_5C_6.Hg.Cl$; der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Produktes lag genau bei 250—251°.

2. Phenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl wurden mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden im Rührapparate behandelt. Nach dieser Zeit enthielt das wässrige Filtrat vorzüglich Diphenyljodiniumchlorid; der feste Rückstand dagegen enthielt ausser den unter 1 beschriebenen Körpern Jodobenzol, sein Hauptbestandtheil war Phenylquecksilberchlorid. — Es hat diese Methode 2 der Darstellung des Diphenyljodiniumchlorids keine Vorzüge vor der Methode 1.

Da ausser dem Quecksilberdiphenyl noch eine Reihe anderer aromatischer Quecksilberverbindungen und überdies auch Quecksilberalkyle der Fettreihe bekannt sind, so berechtigen die vorstehenden Resultate meiner Arbeit zu der Hoffnung, dass sich nunmehr mit Leichtigkeit eine grosse Anzahl einfacher und gemischter rein- und fett-aromatischer Jodiniumverbindungen mit Hülfe der Jodidchloride und Quecksilberalkyle jeglicher Art darstellen lassen wird¹⁾. Methyl-

¹⁾ Ueberschichtet man 4 g des flüssigen Quecksilberdiäthyls mit Wasser und fügt alsdann die berechnete Menge Phenyljodidchlorid hinzu, so erfolgt selbst bei vorsichtigem Erhitzen mit der Flamme eine plötzliche, so heftige Reaction, dass der grösste Theil des Inhalts des Gefässes herausgeschleudert wird. Die bei der Umsetzung entstehende wässrige Lösung enthält geringe Mengen eines salzsauren Salzes, das mit Platinchlorid und auch mit Jodkalium Niederschläge giebt; die überdies resultirende feste weisse Masse krystallisirt aus Alkohol in grossen, dünnen Blättern, die bei 193—194° ohne Zersetzung schmelzen.

äthyl-, propyl- etc. aromatische Jodiniumverbindungen dürfte man kaum auf einem andern als dem vorgezeichneten Wege erhalten — bis jetzt ist mir zum wenigsten die Ueberführung des Dichloräthylphenyljodiniumchlorides in das Aethylphenyljodchlorid durch Behandlung mit Reductionsmitteln nicht gelungen.

Mit dieser vorläufigen Mittheilung bezwecke ich, mir die Darstellung von Jodiniumverbindungen vermittelst der Jodidchloride und Quecksilberalkyle vorzubehalten.

Freiburg i. B., den 28. December 1896.

9. C. Paal und H. Poller: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar.)

Die grosse Reactionsfähigkeit des *o*-Nitrobenzylchlorides gegen Ammoniak, primäre und secundäre Amine berechtigte zu der Annahme, dass es auch mit Hydroxylamin reagiren würde, und zwar konnten je nach Umständen ein, zwei oder drei *o*-Nitrobenzylreste in das Molekül des Hydroxylamins eintreten. Von derartigen Verbindungen resp. deren Reductionsproducten, welche in Orthostellung eine Nitro- bzw. Amidogruppe enthalten, liess sich erwarten, dass sie ein zu ring-synthetischen Versuchen besonders geeignetes Ausgangsmaterial abgeben würden. Unsere Beobachtungen ergaben, dass auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Hydroxylamin als Hauptproduct stets Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin entsteht. Auf Grund der Untersuchungen von Walder¹⁾, welcher feststellte, dass bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydroxylamin die beiden Amidwasserstoffe des letzteren durch Benzylreste ersetzt werden, kommt der von uns dargestellten Verbindung die Formel: $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$ zu; sie ist daher als β -Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin zu bezeichnen. Essigsäureanhydrid führt den Körper in die Acetylverbindung $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ über.

Durch vorsichtige Reduction der Nitrobase erhielten wir das Bis-*o*-Amidobenzylhydroxylamin $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$. Salpetrige Säure wirkt oxydirend auf die *o*-Nitrobenzylverbindung ein und erzeugt aus derselben *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaldoxim²⁾:

¹⁾ Diese Berichte, 19, 1626, 3287.

²⁾ Behrend und König, Ann. d. Chemie, 263, 188.