

Versuche, durch Nitrirung der *p*-Tolylsulfaminsäure oder ihres Ammonsalzes zur *p*-Tolylsulfnitraminsäure zu gelangen, haben bis jetzt kein positives Resultat ergeben.

Ein Theil der angewandten Substanz wurde unverändert wiedergewonnen, der andere war einer tiefergehenden Zersetzung anheimgefallen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

159. Arthur Lachmann:

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid.

(Eingegangen am 12. April.)

Willgerodt¹⁾ hat unlängst die Einwirkung von Quecksilberphenyl und -äthyl auf Phenyljodidchlorid beschrieben; seine Versuche wurden bei Gegenwart von Wasser vorgenommen, wobei er neben anderen Producten auch Jodoniumverbindungen erhielt. Vor längerer Zeit hatte ich Zinkäthyl mit dem Jodidchlorid reagiren lassen und die Versuchsergebnisse vor einem Jahre²⁾ kurz mitgetheilt. Da Wasser hierbei natürlich ausgeschlossen sein musste, und die Reaction auch wesentlich anders verläuft, als mit den Quecksilberverbindungen, wird eine etwas ausführlichere Beschreibung meiner Beobachtungen vielleicht von Interesse sein.

Die genannten Körper reagiren äusserst heftig miteinander, so dass vorsichtig in verdünnter Benzollösung gearbeitet werden muss. Man verdünnt das Zinkäthyl mit dem Benzol und trägt das Jodidchlorid langsam ein, wobei zuerst mit Wasser gekühlt wird; zum Schluss wird häufig eine gelinde Erwärmung auf dem Wasserbade nöthig sein, um die Reaction zu Ende zu führen. Es tritt nur minimale Gasentwicklung ein; das eingetragene Krystallpulver schwillt zu amorphen Flocken auf, die sich dann rasch auflösen. Zum Schluss hat man eine schmutzig-gelbe, mit wenigen Flocken durchsetzte Flüssigkeit.

Versuch I. 2.7 g Zinkäthyl und 5.8 g Jodidchlorid wurden in Reaction gebracht. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Zinkverbindungen (Hydroxyd und Oxychlorid) durch Säure gelöst, sodann mit Aether ausgezogen und der Auszug fractionirt. Es wurden 3.5 g bei 185°—186° siedendes Oel erhalten; berechnet für vollständige Zurückführung in Jodbenzol 4.3 g.

¹⁾ Diese Berichte 30, 56.

²⁾ Amer. chem. Journal 18, 374.

Versuch II. Das in der wässrigen Lösung, sowie in der Fällung als Ion enthaltene Chlor wurde bestimmt; es kamen in Anwendung gleiche Molekeln der reagirenden Körper. Auf Gesamtchlor bezogen, wurden in der Lösung 32.9 pCt., in der Fällung 9.8 pCt. gefunden; Summa: 42.7 pCt.

Versuch III. Wie II, aber mit grossem Ueberschuss an Zinkäthyl. Gef. in der Lösung 19.5 pCt., in der Fällung 27.2 pCt., Summa: 46.7 pCt.

Durch diese Resultate trat die Reaction aus dem Rahmen der geplanten Untersuchung; es wurden daher keine weiteren genauen Versuche angestellt. Es seien nur noch zwei mitgetheilt.

Versuch IV. Die Reaction wurde in Xylollösung vorgenommen und das Gemisch zum Schluss einige Zeit auf 70° erwärmt; die entweichenden Dämpfe gingen zuerst durch einen aufsteigenden Kühler, darauf durch eine Kältemischung. Es wurden 0.5 g Chloräthyl aus 10 g Jodidchlorid erhalten; berechnet 2.3 g. Der durch den Apparat bedingte Verlust kann nur gering gewesen sein.

Versuch V. Die rückständige Flüssigkeit von IV schied beim Erkalten einen festen, gelblichen Körper ab. Flüssigkeit und fester Körper wurden getrennt und mit Wasser behandelt. Beide schieden hierbei Jodbenzol ab; die Lösung gab 2.5 g, die feste Substanz etwa 4.5 g.

Das Ergebniss der Untersuchung lässt sich folgendermaassen zusammenfassen: Zinkäthyl und Phenyljodidchlorid bilden mit einander ein Additionsproduct, unter Entbindung von Chloräthyl. Diese Chloräthylbildung verläuft nicht quantitativ. Von Wasser wird das Additionsproduct sofort zersetzt; dabei wird Jodbenzol so gut wie vollständig wiedergewonnen. Etwa die Hälfte des Gesamtchlors findet sich als Zinksalz vor; von dem übrigen Chlor lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Es sei noch besonders erwähnt, dass in keinem Falle die wässrigen Lösungen mit Jodkalium Fällungen gaben, noch mehr als minimale Spuren organischer Substanzen enthielten.

Eine Synthese fett-aromatischer Jodoniumbasen auf diesem Wege erscheint demnach wenig aussichtsvoll; es liegt nicht in meiner Absicht, darauf hinführende Versuche wieder aufzunehmen.

University of Michigan, den 31. März 1897.