

156. C. Willgerodt: Ueber Jodiniumverbindungen, dargestellt durch Einwirkung der Jodidchloride auf metallorganische Quecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 9. April.)

A. Einwirkung der Jodidchloride auf Quecksilberdiphenyl und Phenylquecksilberchlorid.

Durch meine letztjährigen Forschungen auf dem Gebiete der Jodiniumchemie hat sich ergeben: 1. Dass alle bis jetzt von mir angewandten Jodidchloride das Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser in der Weise umsetzen, dass sich drei organische Hauptproducte bilden, nämlich: Jodiniumchloride, Doppelsalze der Jodiniumchloride und des Quecksilberchlorids und Phenylquecksilberchlorid. 2. Dass die Jodidchloride beim Erwärmen auf in Wasser suspendirtes Phenylquecksilberchlorid einwirken, und dass auch bei dieser Reaction Quecksilberchloriddoppelsalze mit den Jodiniumchloriden entstehen. — Die im Vorstehenden angedeuteten Prozesse vollziehen sich z. B. bei Anwendung von Phenyljodidchlorid nach folgenden Gleichungen:

1.  $C_6H_5JCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2JCl + ClHgC_6H_5.$
2.  $C_6H_5JCl_2 + C_6H_5HgCl = (C_6H_5)_2JCl + HgCl_2.$
3.  $2(C_6H_5)_2JCl + HgCl_2 = [(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2.$

Aus den Quecksilberdoppelsalzen lassen sich die Jodiniumchloride in der Weise gewinnen, dass man in die kochend heissen Lösungen der ersteren Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch schliesslich schwarze Fällungen von Quecksilbersulfid erhalten werden. Sind die Lösungen der Quecksilberdoppelsalze zu concentrirt und nicht heiss genug, so scheiden sich aus ihnen mit dem ausfallenden Quecksilbersulfid sehr häufig die Jodiniumchloride in einem solchen Maasse aus, dass der getrocknete schwarze Niederschlag mit russender Flamme brennt. Soll also das Quecksilbersulfid rein, und das Jodiniumchlorid vollständig gewonnen werden, so behandle man nicht zu concentrirte, heisse Lösungen der Doppelsalze mit Schwefelwasserstoff und wasche die erhaltene Fällung so lange mit heissem Wasser aus, bis die wässrigen Abwässer mit Jodkaliumlösungen keine Fällung mehr erzeugen.

I. Diphenyljodiniumverbindungen.

1. Diphenyljodiniumchlorid,  $(C_6H_5)_2J.Cl$ , entsteht, wie ich bereits früher mitgetheilt habe <sup>1)</sup>, wenn man Phenyljodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl zur Einwirkung bringt. — Bei Wiederholung jener Versuche ist constatirt worden, dass das Diphenyljodiniumchlorid rein erhalten wird, wenn man gleiche Gewichtstheile der Ausgangs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 56.

materialien (z. B. 5:5 g) in einem Mörser mit wenig Wasser fein zerreibt und das so erhaltene Gemenge mit mehr Wasser in einem Rührapparate 12 Stunden lang bearbeitet. — Dampft man alsdann das gewonnene, sauer reagirende Filtrat stark ein, so krystallisirt das Diphenyljodiniumchlorid in langen, nur noch wenig gelb gefärbten Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss erscheinen und den richtigen Schmelzpunkt, nämlich  $230^{\circ}$ , zeigen.

2. Diphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2$ . Kocht man die im Rührapparat hinterbleibenden, gelblichen, festen Massen so lange mit Wasser aus, bis sie weiss erscheinen und filtrirt darauf von dem Phenylquecksilberchlorid ab, so scheidet sich aus dem Filtrat das nadelförmige Quecksilberchloriddoppelsalz ab, dessen Zersetzungspunkt — wenn es rein ist — gegen  $203^{\circ}$  liegt. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Lösungen von Diphenyljodiniumchlorid und Quecksilberchlorid vereinigt, und es hat sich bei meinen Versuchen gezeigt, dass es ganz gleichgültig ist, ob man das Quecksilberchlorid in die Diphenyljodiniumchloridlösung eingiesst oder ob man umgekehrt und zwar so arbeitet, dass bei der Bildung des Doppelsalzes das Quecksilberchlorid stets im Ueberschuss vorhanden ist: in allen Fällen konnte nur die eine Substanz gewonnen werden, die sich gegen  $203^{\circ}$  zersetzt. Das Doppelsalz Chr. Hartmann-V. Meyer's<sup>1)</sup>,  $(C_6H_5)_2JCl, HgCl_2$ , das bei  $172-175^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt und 34.05 pCt. Quecksilber enthält, entstand auch dann nicht, wenn ich Phenyljodidchlorid und Phenylquecksilberchlorid zur Umsetzung brachte: auch in diesem Falle erhielt ich weisse Nadeln, die sich gegen  $200^{\circ}$  zersetzten. Beim Analysiren meines Quecksilberdoppelsalzes wurden 16.07 pCt. Chlor und 22.22 pCt. Quecksilber gefunden; auf die Formel  $[(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2$  berechnen sich 15.71 pCt Chlor und 22.12 pCt. Quecksilber. Dass die vorstehende Verbindung in der That ein Doppelsalz des Quecksilberchlorids und nicht des Phenylquecksilberchlorids ist, wie früher vermuthet wurde, lässt sich leicht in der Weise beweisen, dass man wässrige Lösungen des Diphenyljodiniumchlorids mit Phenylquecksilberchlorid kocht, wobei keine Spur des Additionsproductes gebildet wird; weiter geht dies aber auch aus den folgenden Reactionen des Doppelsalzes hervor: 1. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung Schwefelquecksilber, 2. Ammoniak veranlasst einen weissen Niederschlag, wenn es mit der Lösung zusammentrifft, 3. Alkalilaugen scheiden aus der festen, ungelösten Verbindung gelbes Quecksilberoxyd ab; versetzt man dagegen die Lösungen des Doppelsalzes mit Laugen, so stellt sich weder Färbung noch Fällung ein. — Um Wiederholungen zu vermeiden, sei an diesem Orte gleich mitgetheilt, dass die vorstehenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1594.

Reactionen allen von mir geprüften Quecksilberdoppelsalzen der Jodiniumchloride eigen sind. Weiter harmoniren auch alle darin, dass sich ihr Jod durch Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen nicht nachweisen lässt, dasselbe wird aber zum grossen Theil in Form von grossen Blättern abgeschieden, wenn man die Quecksilberdoppelsalze im Rohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt, wie dies bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers geschehen ist.

## II. *o*-Tolyl-phenyljodiniumverbindungen.

1. *o*-Tolylphenyl-jodiniumchlorid,  $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)JCl$ . Diese Verbindung wurde auf zweierlei Weisen dargestellt: durch Einwirkung von *o*-Tolyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl und durch Einwirkung von *o*-Tolyljodidchlorid auf Phenylquecksilberchlorid und Eliminirung des Quecksilberchlorids aus dem entstehenden Doppelsalze mittels Schwefelwasserstoff. — Durch Eindampfen der auf diesen Wegen gewonnenen wässrigen Lösungen krystallisirt das Jodiniumchlorid aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es leicht rein in Form von kurzen, gedrunghenen Prismen, die einen Schmelzpunkt von 213—214° besitzen.

2. *o*-Tolyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)JCl]_2.PtCl_4$ . Versetzt man kalte Lösungen des Jodiniumchlorids mit einer Lösung von Platinchlorid, so fällt sofort ein gelbes, amorph erscheinendes Platindoppelsalz aus, das in Wasser sehr schwer löslich, aber so beständig ist, dass es mit Wasser gekocht werden kann. Erhitzt man die Lösung des salzsauren Salzes bis zum Kochen und fügt darauf nicht zu viel Platinchloridlösung hinzu, so bleibt das Lösungsgemisch anfangs klar und beim Erkalten scheiden sich aus demselben gelbe Nadeln des Platindoppelsalzes ab; bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich dasselbe gegen 191°, bei raschem Erhitzen dagegen bei 195°. — Weiter sei noch bemerkt, dass sich dasselbe Platindoppelsalz bildet, wenn man das entsprechende Quecksilberdoppelsalz mit Platinchlorid versetzt. — Beim Abglühen des aus dem Jodiniumchlorid dargestellten Doppelsalzes wurden 19.50 pCt. Platin, beim Abglühen des aus dem Quecksilberdoppelsalz gewonnenen dagegen 19.62 pCt. Platin statt 19.48 pCt. gefunden.

3. Das Quecksilberdoppelsalz entsteht bei der Darstellung des *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumchlorids; kocht man den aus dem Rührapparat gewonnenen abfiltrirten Rückstand mit Wasser aus, so hinterbleibt auch in diesem Falle Phenylquecksilberchlorid und aus der erkaltenden Lösung scheiden sich lange, weisse Nadeln des Quecksilberdoppelsalzes aus, die denen der Diphenylverbindung und auch denen des Quecksilberchlorides sehr ähnlich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei

135—137°. Ganz dasselbe Doppelsalz entsteht, wenn man Lösungen des *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumchlorids mit Quecksilberchloridlösungen zur Einwirkung bringt, und wenn man *o*-Tolyljodidchlorid mit Phenylquecksilberchlorid in Gegenwart von Wasser kocht.

4. *o*-Tolyl-phenyl-jodinium-bichromat,  $[(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J]_2Cr_2O_7$ , fällt als eigelber amorpher Niederschlag aus, sobald man kalte Kaliumbichromatlösung mit der kalten Lösung des Jodiniumchlorides versetzt. Erhitzt man dagegen die wässrige Lösung des Kaliumbichromats bis zum Kochen und trägt darauf nur so lange verdünnte Lösung des Jodiniumchlorides in jene ein, bis sich eine bleibende Ausfällung zeigt, so erhält man beim Erkalten des Lösungsgemisches goldgelbe Schuppen, die einen Zersetzungspunkt von 141—143° zeigen. Beim Analysiren dieses Bichromats wurden 12.5 pCt. Cr gefunden und 13.01 pCt. berechnet.

5. *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumjodid,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J \cdot J$ , wird aus allen Salzlösungen der Base mit Jodkaliumlösung als weisse, amorphe Masse niedergeschlagen. In kochendem Wasser ist dieses Jodid etwas löslich, es scheidet sich aus demselben in kurzen, farblosen, durchsichtigen Prismen oder auch in Nadeln ab. Der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei ungefähr 165°; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden wiederum kleine, durchsichtige Prismen erhalten, deren Zersetzungspunkt bei 163° lag. Ich habe überhaupt die Beobachtung gemacht, dass der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der Jodiniumjodide fällt, sobald man sie aus Alkohol umkrystallisirt; es rührt dies von einer geringen Zersetzung der Jodide durch Kochen mit Alkohol her, die von einer wahrnehmbaren Jodausscheidung begleitet ist. Dies dürfte auch wohl der Grund dafür sein, dass die Angaben über den Zersetzungspunkt des Diphenyljodiniumjodides nicht übereinstimmen; Chr. Hartmann und V. Meyer<sup>1)</sup> geben denselben für ihre aus Alkohol erhaltenen Nadeln als bei 175—176° liegend an. Ich dagegen fand für die nicht umkrystallisirte Verbindung einen Zersetzungspunkt von 180—182°. Eisessig eignet sich garnicht mehr zum Umkrystallisiren der Jodiniumjodide; wurde das *o*-Tolyl-phenyljodiniumjodid in kochendem Eisessig aufgelöst, so wurde das Lösungsmittel durch das sich ausscheidende Jod stark gefärbt, und schon eine kleine Menge der Lösung, mit Wasser stark verdünnt, genügte, eine intensive Röthung des hinzugefügten Schwefelkohlenstoffes zu veranlassen. — Die Analyse des Jodides wurde nach Carius ausgeführt; es wurden 59.77 pCt. Jod gefunden, 60.19 pCt. berechnet. — Wird das einfache Jodid durch Kochen mit Jodtinctur zur Lösung gebracht, so scheidet sich beim Erkalten derselben ein in dunkelbraunen Prismen krystallisirendes Perjodid ab, das bei 105° schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 507.

6. *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumnitrat,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J \cdot NO_3$ , wurde durch doppelte Umsetzung des Jodiniumchlorids mit salpetersaurem Silber dargestellt; es ist eine in durchsichtigen, farblosen Prismen oder auch Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich bei  $183-185^\circ$  unter starkem Aufschäumen zersetzt. Bei der Ausführung des Zersetzungspunktes stellte sich merkwürdiger Weise einmal ein Zersetzungsverzug ein, und es erfolgte in Folge dessen der Zerfall der Substanz explosionsartig bei  $192^\circ$ . Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich. Bei der Jodbestimmung nach Carius wurden 37.57 pCt. Jod statt 35.57 pCt. gefunden, ein Zeichen dafür, dass das Nitrat noch durch etwas Chlorid verunreinigt war.

7. Das neutrale Sulfat,  $[(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J]_2SO_4$ , bildet sich, wenn man 2 Mol. des Jodiniumchlorids in wässriger Lösung mit 1 Mol. Silbersulfat kocht; es krystallisirt in neutral reagirenden, kleinen, durchsichtigen Stäbchen (Prismen), die sich bei ungefähr  $171^\circ$  zersetzen.

8. Die wässrige Lösung der freien Base, des *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumhydroxyds,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J \cdot OH$ , lässt sich leicht dadurch darstellen, dass man die Lösung des Jodiniumchlorids mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds verreibt.

Die abfiltrirte Lösung der Base reagirt sehr stark alkalisch; beim Abdunsten derselben über festem Aetzkali und festem Chlorcalcium hinterbleibt zunächst ein durchsichtiger Syrup, der nach 14-tägigem Stehen fest und opak geworden ist. Ich lasse die Base augenblicklich über genannten Mitteln weiter stehen und hege die Hoffnung, dieselbe krystallisirt zu erhalten.

### III. *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumverbindungen.

Diese Verbindungen werden in derselben Weise dargestellt wie die Orthoverbindungen.

1. Die freie Base bildet nach dem Eindunsten der stark alkalisch reagirenden, wässrigen Lösung einen Syrup, der nach längerem Stehen über Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium fest wird, und dann wie ein Firniss erscheint.

2. Das *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumchlorid,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J \cdot Cl$ , ist in Wasser leichter löslich, als die Orthoverbindung; dies ist der Grund für die Erscheinung, dass die Muttersubstanzen dieses Körpers, wenn sie 12 Stunden im Rührapparat bearbeitet werden, ganz auffällig vermindert werden. — Beim Eindampfen der aus dem Rührapparat erhaltenen Lösung des Chlorids wird dasselbe sofort rein erhalten; es bildet große, lange, dicke Prismen von weisser Farbe, die einen Schmelzpunkt von  $208^\circ$  besitzen.

3. Das Platindoppelsalz,  $[(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , fällt beim Zusammengiessen der dazu erforderlichen Lösungen als

hellgelbe, amorphe, flockige Masse aus, die sich nur sehr schwer in Wasser auflöst; beim Erkalten der wässrigen Lösung werden gelbe Nadeln gewonnen, die einen Zersetzungspunkt von 195—198° zeigen. Beim Abglühen des Doppelsalzes wurden 19.32 pCt. Pt gefunden, 19.48 pCt. Pt wurden berechnet.

4. Das Quecksilberchlorid-doppelsalz wird dargestellt wie das der Orthoverbindung; dasselbe krystallisirt aus concentrirten wässrigen Lösungen in sehr dünnen, weissen Schüppchen, die sich beim Abfiltriren ganz ähnlich wie die Blättchen des Chlorquecksilberäthyls zu einem Filz zusammenlagern; der Schmelzpunkt dieser Blättchen liegt bei 158—159°. Aus sehr verdünnten Lösungen krystallisirt dieses Paradoppelsalz in hellen, durchsichtigen, kleinen Prismen, die bei 157° schmelzen; niemals aber krystallisirt die Paraverbindung wie die Orthoverbindung in Nadeln.

5. Das Bichromat wird in langen, schönen, gelben Nadeln erhalten — die unter Explosion mit Feuererscheinung zwischen 155—157° schmelzen — wenn man in die kochend heisse Lösung des Kaliumbichromats so lange eine Lösung des Chlorids einträgt, bis sich der entstehende Niederschlag nicht mehr auflösen kann.

6. *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumjodid,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)J \cdot J$ , fällt bei seiner Darstellung mit Jodkalium als weisser Niederschlag und krystallisirt aus Wasser in Form von Nadeln; der Schmelz- und Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt genau bei 170°.

7. Das *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumnitrat, dargestellt wie die entsprechende Orthoverbindung, ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt erst dann in grossen, farblosen, durchsichtigen Blättern aus, wenn das Wasser zum grössten Theil verdunstet ist. Der Schmelzpunkt des Nitrats liegt zwischen 138—140°.

#### IV. $\beta$ -Naphthyl-phenyljodiniumverbindungen.

1.  $\beta$ -Naphthylphenyljodiniumhydroxyd,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J \cdot OH$ . Die freie Base, aus dem Chlorid mit Silberoxyd erhalten, reagirt sehr stark alkalisch. Beim Verdunsten des Wassers der Lösung über Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium, wurde nach längerem Stehen ein krystallinischer, noch stark alkalisch reagirender Rückstand erhalten, der die reine, feste Base zu repräsentiren scheint.

2.  $\beta$ -Naphthylphenyljodiniumchlorid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J \cdot Cl$ , dargestellt wie die obigen Chloride, wurde zunächst aus der ursprünglichen Lösung dem Rührapparat entnommen, als eine unreine, krystallinische, bei 172—178° schmelzende Masse gewonnen; aus Alkohol umkrystallisirt, schied sich die Verbindung in kleinen Rosetten aus, die aus Nadelchen zusammengefügt waren; der Schmelzpunkt war durch das Umkrystallisiren auf 186° gestiegen. Wird ein solches Product, das immer noch unrein ist, in Wasser aufgelöst, und die

Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt das Jodiniumchlorid fast quantitativ und zwar schneeweiss aus. Unter dem Mikroskop repräsentirt diese Fällung unausgebildete, kurze, nadelförmige Blättchen, die bei 197° schmelzen.

3. Das  $\beta$ -Naphthylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl]_2, PtCl_4$ , wurde aus den bei 197° schmelzenden Krystallen des Jodiniumchlorids dargestellt; es ist eine gelbe Verbindung, deren Zersetzungspunkt zwischen 171—173° liegt. Bei der Platinbestimmung des Platindoppelsalzes wurden 18.20 pCt. Platin gefunden, 18.17 pCt. berechnet. In Wasser ist diese Verbindung fast unlöslich.

4.  $\beta$ -Naphthylphenyljodiniumjodid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.J$ , zeigte einen Schmelz- und Zersetzungspunkt von 156—160°; liegt es am Licht, so wird es, wie alle diese Verbindungen, gelb.

*B. Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberäthyl und Aethylquecksilberchlorid.*

a) Einwirkung des Jodidchlorids auf Quecksilberäthyl.

Vereinigt man Phenyljodidchlorid und Quecksilberäthyl mit oder ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so gelangt man zu demselben Resultate: es bildet sich in keinem Falle Phenyläthyljodiniumchlorid, sondern es entstehen stets die folgenden drei Körper: 1. Aethylquecksilberchlorid, 2. Chloräthyl und 3. Jodbenzol nach der Gleichung:



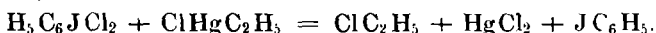
Alle drei Körper lassen sich leicht neben einander nachweisen: 1. Das Chloräthyl entwickelte sich als Gas, das mit schön grün umsäumter Flamme brannte; bei der Einwirkung von 1 g Phenyljodidchlorid auf 1 g Quecksilberäthyl wurde der Versuch, nachdem über 60 ccm Chloräthyl aufgefangen und geprüft worden waren, unterbrochen; nach der Berechnung mussten unter normalen Bedingungen 86.5 ccm des Gases erhalten werden. 2. Das freigewordene Jodbenzol wurde dem festen, weissen Aethylquecksilberchlorid, das damit durchtränkt war, mittels Aether entzogen. 3. Das durch Ausziehen mit Aether hinterbleibende Aethylquecksilberchlorid wurde aus Alkohol umkrystallisirt, sein Schmelzpunkt lag zwischen 190—193°.

Die Einwirkung der aufeinander reagirenden Verbindungen geht sehr langsam vor sich; der oben angedeutete Versuch nahm ungefähr 6 Tage in Anspruch.

b) Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Aethylquecksilberchlorid in der Hitze.

Phenyljodidchlorid wirkt auf mit Wasser übergossenes Aethylquecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wie es scheint nicht.

ein; erhitzt man aber ein solches Gemisch bis zum Kochen, so entstehen, wie durch einen Versuch bewiesen wurde: 1. Chloräthyl, 2. Quecksilberchlorid und 3. Jodbenzol, aber keine Spur einer Jodiniumverbindung. Die Umsetzung verläuft also nach folgender Gleichung:



Das Chloräthyl wurde auch bei diesem Versuche wieder aufgefangen und untersucht, das Jodbenzol destillirte als Oel über mit Phenyljodidchlorid, das ebenfalls mit Wasserdämpfen übergeht; das Quecksilberchlorid aber blieb im Versuchskolben gelöst zurück, es lieferte mit Natronlauge eine gelbe Fällung von Quecksilberoxyd, mit Jodkalium rothes Quecksilberjodid.

Durch diese meine Arbeit ist nunmehr mit Sicherheit constatirt, dass sich mit den Jodidchloriden und den metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers keine fettaromatische, wohl aber einfache und gemischte, rein aromatische Jodiniumverbindungen bilden lassen.

Fettaromatische Jodiniumverbindungen entstehen bis jetzt nur auf einem einzigen und zwar auf dem von mir gangbar gemachten Wege: durch die Einwirkung der Jodidchloride auf die Silberverbindungen der wahren Acetylene. Auch diese Arbeit habe ich bereits weiter fortgesetzt und die von mir erhaltenen Resultate sprechen dafür, dass gedachte Reaction eine ganz allgemeine ist.

Freiburg i. B., den 6. April 1898.

### 157. A. Bistrzycki und E. Fynn: Ueber die Amide zweier substituirtter *o*-Aldehydsäuren<sup>1)</sup>.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Nov. 1895 von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die normalen Amide der *o*-Aldehydsäuren dürften einiges Interesse beanspruchen, weil man erwarten könnte, dass sie zu einer Reihe von Orthocondensationen zwischen den Seitenketten verwendbar wären. Leider ist es bisher trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen, die normalen Amide der beiden wichtigsten *o*-Aldehydsäuren, der Phtalaldehydsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , und der Opiansäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , darzustellen. Man kennt zwar ein Ammoniakderivat der Phtalaldehydsäure<sup>2)</sup>, welchem die Bruttoformel des Amids

<sup>1)</sup> Vergl. Enrique Fynn, Zur Kenntniss der substituirtten Orthoaldehydsäuren. Berner Inaug.-Dissertation, Berlin 1893.

<sup>2)</sup> Racine, Ann. d. Chem. 239, 91.