

110. C. Willgerodt und Peter Schlösser: Ueber  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid,  $\alpha$ -Jodosonaphtalin,  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyl,  $\alpha$ -Naphthyl-phenyljodiniumhydroxyd und Derivate derselben.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Als Ausgangsmaterial aller in der Ueberschrift angedeuteten Verbindungen diente das nach Noelting's<sup>1)</sup> Vorgange aus dem  $\alpha$ -Naphthylamin über das schwefelsaure Diazonaphtalin gewonnene  $\alpha$ -Jodnaphtalin. — Dasselbe repräsentirte, nachdem die ätherische Lösung des schwarzen Rohöls mit Natronlauge gründlich gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers über einigen Stückchen Aetznatron destillirt worden war, ein nur noch schwach gelb gefärbtes Oel vom Sdp. 305° und vom spec. Gewicht 1.7344 bei 15°.

1.  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid<sup>2)</sup> und einige seiner Zersetzungsproducte.

a)  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid,  $C_{10}H_7JCl_2$ .

Das  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid wurde in grösseren Mengen dadurch dargestellt, dass das  $\alpha$ -Jodnaphtalin in Eisessig gelöst und, unter Kühlung mit Eiswasser, chlorirt wurde; aus der Eisessiglösung ist es darauf durch Zusatz von Ligroin auszufällen. Schön ausgebildete, 2—3 mm lange Nadeln von  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid erhält man, wenn man das  $\alpha$ -Jodnaphtalin in Aether löst und unter Umrühren mit Chlor behandelt. Leitet man indessen nicht gleichzeitig auch Kohlensäure über die ätherische Flüssigkeit, so werden die Krystalle in Folge der Entflammung des Aethers leicht schmutzig. — Als Salz des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins erhält man das  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid, auch wenn man die Jodosobase mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Das  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid besitzt eine eigelbe Farbe, es ist in Ligroin unlöslich, schwer löslich in Aether, Eisessig und Chloroform. Die auf die eine oder andere Weise dargestellten Präparate sind sehr unbeständig; in Chloroform zersetzen sie sich von den gedachten Lösungsmitteln am schnellsten; das in Eisessig dargestellte Product zerfällt nach 10—15 Minuten; die aus ätherischer Lösung gewonnenen Krystalle halten sich ca. 40—50 Minuten und das aus  $\alpha$ -Jodosonaphtalin mit Salzsäure dargestellte Präparat zerfällt nach ungefähr 20 Stunden. Es ist somit begreiflich, dass die Zersetzungspunkte bei 34°, 49° und 56° gefunden wurden. Bei der titrimetrischen Chlorbestimmung dieses Jodidchlorids wurden statt 21.84 pCt. nur 4.81 und 4.93 pCt. Chlor gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 135.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 591.

b) Zersetzungsproducte des  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorids.

Lässt man  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorid an der Luft oder auch in geschlossenen Gefässen stehen, so beginnt die Zersetzung bald von einem Punkte aus und setzt sich schnell durch die ganze Masse hindurch fort; unter starkem Rauschen entwickelt sich dabei Chlorwasserstoffgas, überdies wird Jod ausgeschieden, wodurch das entstehende Oel dunkelviolet gefärbt wird; freies Chlor dagegen war nicht wahrzunehmen. — Geht die Zersetzung des Jodidchlorids in Chloroform vor sich, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen: das Chloroform wird auch von dem frei werdenden Jod violet gefärbt.

Aus diesen Beobachtungen ist schon von vorn herein zu schliessen, dass das Chlor des Jodidchlorids nicht nur Wasserstoff, sondern zum Theil auch das Jod der Verbindung zu substituiren vermag, und dass somit bei der Zersetzung höchst wahrscheinlich Chlorjodnaphtalin und Chlornaphtalin entstehen werden. Ueberdies mussten die Zersetzungsproducte des  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorids auch auf Chloradditionsproducte geprüft werden, da der Eine von uns schon früher darauf hingewiesen hatte, dass das an das Jod gelagerte Chlor sehr wahrscheinlich an aromatische Kerne addirt werden könne.

1.  $\alpha$ -Chlornaphtalintetrachlorid,  $C_{10}H_7Cl_4$ .

Lässt man die Zersetzungsproducte des  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorids ca. 6 Wochen stehen, so setzen sich am Boden des Gefässes geringe Mengen violet gefärbter Kryställchen ab; werden dieselben aus Benzol umkrystallisirt, so erscheinen sie weiss und rein und zeigen einen Schmelzpunkt von  $131^\circ$ ; sie repräsentiren das  $\alpha$ -Chlornaphtalintetrachlorid, das in der That den Schmp.  $131^\circ$  besitzt. Weitere Beweise dafür, dass diese Krystalle das Additionsproduct sind, sind ihr Geruch und die Abspaltung von Chlor bei der Behandlung mit Natronlauge. Jod ist in dem Präparat nicht enthalten. Bei einer Chlorbestimmung wurden 58.08 pCt. Chlor gefunden, 58.29 pCt. sind für die Verbindung  $C_{10}H_7Cl_4$  berechnet. — Es ist somit bewiesen, dass Jodidchloride Chlor an den aromatischen Kern addiren können.

2.  $\alpha_1$ -Jod- $\alpha_2$ -chlornaphtalin,  $C_{10}H_6JCl$ .

In grösserer Menge als das soeben beschriebene Additionsproduct entsteht bei der Zersetzung des  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorids das  $\alpha_1$ -Jod- $\alpha_2$ -chlornaphtalin und zwar unzweifelhaft — wie alle aus den Jodidchloriden entstehenden Chlorjodsubstitutionsproducte — aus dem Grunde, weil das durch das Chlor ausgeschiedene Jod sofort Chlorüberträger wird. Das entstandene Chlorjodnaphtalin wurde dadurch rein erhalten, dass die Flüssigkeit von den Krystallen des  $\alpha$ -Chlornaphtalin-

tetrachlorids abgesogen, in Aether gelöst und durch Waschen mit Natronlauge und Natriumthiosulfat gewaschen wurde. Durch diese Operation wird die Lösung fast farblos, weil durch dieselbe das freie Jod entfernt wird. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium wurde dieselbe fractionirt destillirt, wobei das Thermometer nach Verjagung des Aethers rapid auf weit über 300° stieg. Das so hoch destillirende, nur schwach gelb gefärbte Oel ist das  $\alpha_1$ -Jod- $\alpha_2$ -chlornaphtalin; denn bei der Chlor- und Jod-Bestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

$C_{10}H_6JCl$ . Ber. Cl 12.19, J 43.61.

Gef. » 12.30, » 44.02.

Die Stellung des Chlors zum Jod ergibt sich aus den Resultaten analoger Forschungen. Während das  $\alpha$ -Jodnaphtalin sich beim Aufbewahren leicht braun färbt, behält das Chlorjodnaphtalin seine gelbliche Farbe bei; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich in Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig etc. Die Lösung in Eisessig zeigt eine prachtvolle Fluorescenz; leitet man in dieselbe Chlor ein, so fällt ein gelbes, krystallinisches  $\alpha_2$ -Chlor- $\alpha_1$ -naphtyljodidchlorid aus, das sich nach seiner Darstellung schnell unter Abscheidung von Salzsäure und Jod zersetzt. — Beim Titriren dieses Jodidchlorids wurden statt 19.75 pCt. nur 1.83 pCt. Chlor gefunden. — In Ligroin, Eisessig und Chloroform ist vorstehendes Jodidchlorid sehr schwer, in Aether dagegen sehr leicht löslich. — Verreibt man das  $\alpha_2$ -Chlor- $\alpha_1$ -naphtyljodidchlorid mit Natronlauge, so geht es rasch in das  $\alpha_1$ -Jodoso- $\alpha_2$ -chlornaphtalin über, das sich gut trocknen und längere Zeit aufbewahren lässt. Wird diese Jodbase in Eisessig gelöst, so entsteht sicherlich das Acetat; dasselbe zerfällt aber beim Abdampfen des Lösungsmittels und es bleibt dabei nur ein gelbes Oel, sehr wahrscheinlich das Chlorjodnaphtalin, zurück.

## II. $\alpha$ -Jodosonaphtalin und Abkömmlinge desselben.

### a) $\alpha$ -Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7JO$ .

Das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin ist bereits im Jahre 1894 von dem Einen von uns dargestellt und beschrieben worden<sup>1)</sup>. Hier sei darüber nur erwähnt, dass es uns auch jetzt noch nicht gelungen ist, dasselbe rein zu erhalten. Bei der Sauerstoffbestimmung durch Titration wurden sogar dieses Mal 2.11—2.49 pCt. Sauerstoff zu wenig gefunden. In Ligroin ist die Base unlöslich.

### b) Salze des $\alpha$ -Jodosonaphtalins.

#### 1. Essigsäures $\alpha$ -Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7J(C_2H_3O_2)_2$ .

Löst man  $\alpha$ -Jodosonaphtalin in Eisessig auf und engt die Lösung ein, so scheiden sich dabei rosettenförmig an einander gelagerte Kry-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 592.

stalle ab, die durch öfteres Waschen mit Aether, Umkrystallisiren aus Eisessig und nochmaliges Waschen mit Aether sehr rein erhalten werden. Ebenso rein erhält man das Acetat, wenn man das  $\alpha$ -Jodosulfat in Eisessig in der Kälte löst und diese Lösung mit viel Wasser versetzt; es scheidet sich dann allmählich in weissen Kryställchen ab, die durch ein- oder zweimaliges Waschen mit Aether völlig rein erhalten werden. — Beim Titriren dieses Salzes wurden 4.22 pCt. und 4.25 pCt. statt 4.27 pCt. Sauerstoff gefunden. Das  $\alpha$ -Naphtyljodacetat bildet weisse, kurze Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei  $192^{\circ}$  (corr.) liegt. Es ist löslich in Eisessig, Chloroform und heissem Benzol, unlöslich dagegen in Aether; von Wasser wird es zersetzt; auf Alkohol wirkt es oxydirend ein. — Das essigsäure  $\alpha$ -Jodosonaphtalin ist recht beständig; es hält sich mehrere Monate; dann aber zersetzt es sich nach und nach, nimmt eine bräunliche Färbung an und riecht stark nach Essigsäure.

2. Basisch salpetersaures  $\alpha$ -Jodosonaphtalin,  
 $C_{10}H_7J(OH)(NO_3)$ .

Dieses Salz lässt sich dadurch darstellen, dass man  $\alpha$ -Jodosonaphtalin einige Stunden mit verdünnter Salpetersäure verreibt. Das entstandene Salz wird darauf mit Wasser gewaschen, auf gebranntem Thon getrocknet und mit Aether ausgezogen; man erhält so ein hellgelbes Product, das keinen constanten Zersetzungspunkt zeigt: Derselbe lag bei  $53$ ,  $63$ ,  $86$  und  $94^{\circ}$ . Das einzige Mittel, in welchem sich das Nitrat unzersetzt auflösen lässt, ist Chloroform. Lässt man das Lösungsmittel schnell verdunsten, so scheidet sich aus der Lösung das Salz in feinen Nadelchen aus, die sich bei  $94^{\circ}$  zersetzen; in Aether ist es unlöslich. Beim Titriren des Nitrats wurden 4.80 pCt. Sauerstoff gefunden, und es berechnet sich der active, an Jod gebundene Sauerstoff auf 4.80 pCt. Einen endgültigen Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Formel musste die Stickstoffbestimmung ergeben. Der Stickstoffgehalt beträgt für das Neutralsalz,  $C_{10}H_7J(NO_3)_2$ , 7.43 pCt., für das basische Salz,  $C_{10}H_7J(OH)(NO_3)$ , 4.20 pCt. N; gefunden wurden 4.64 pCt. N. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass das basische salpetersaure  $\alpha$ -Jodosonaphtalin analysirt worden ist. Lässt man dasselbe liegen, so zersetzt es sich binnen zwei Tagen; die dabei entwickelten Gase riechen stark nach den Oxyden des Stickstoffs.

3. Basisch schwefelsaures  $\alpha$ -Jodosonaphtalin,  
 $(C_{10}H_7J.OH)_2SO_4$ .

Dieses Salz, das später durch Umsetzung zu einer hochinteressanten Verbindung führte, wird dadurch erhalten, dass  $\alpha$ -Jodosonaphtalin mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und damit einen

Tag in Berührung belassen wird. Bei solcher Behandlung färbt sich das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin zuerst lichtgelb und behält diese Farbe längere Zeit; nach ungefähr 8 Stunden aber geht dieselbe in ein unansehnliches, schmutziges Gelborange über. Wäscht man dieses Product gründlich mit Wasser und dann weiter mit Aether aus, so erhält man ein ziemlich reines Salz, das jedoch auch keinen constanten Zersetzungspunkt besitzt: derselbe lag bei 57°, 67° und 81°. Von warmem Wasser wird das Sulfat zersetzt und von Alkohol, wie alle Jodososalze, reducirt; in Aether und Chloroform ist es unlöslich.

Bei der Bestimmung des activen Sauerstoffs durch Titiren wurden 4.99 pCt. statt 5.01 pCt. Sauerstoff gefunden. Entscheidend für die Annahme der obigen basischen Hydroxylformel war die gravimetrische Schwefelsäurebestimmung; bei Ausführung derselben wurden 14.77 pCt. statt 15.17 pCt.  $\text{SO}_4$  gefunden. — Das basische Salz kann auch durch tagelange Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht in das Neutralsalz übergeführt werden. — Das basische  $\alpha$ -Naphtyljodososulfat ist sehr unbeständig: in einem verschlossenen Röhrchen aufbewahrt, explodirte es nach 15 Minuten mit lautem Knall; auch offen an der Luft stehend, explodirte das Präparat sehr bald, und die dabei entwickelten Gase rochen nach  $\alpha$ -Jodnaphtalin und Jod.

c) Umsetzung des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins in Gegenwart von Wasser.

Behandelt man  $\alpha$ -Jodosonaphtalin mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder mit heissem Wasser und Wasserdampf, so bildet sich in allen Fällen freie Jodsäure, wodurch die Flüssigkeit eine stark saure Reaction annimmt.<sup>1)</sup> Ueberdies entsteht bei dieser Umsetzung mit Sicherheit  $\alpha$ -Jodnaphtalin und höchst wahrscheinlich auch ein Kohlenwasserstoff, denn der deutliche Geruch nach Kohlenwasserstoff bei dieser Reaction ist nicht zu verkennen; niemals aber konnten nach derselben Di- $\alpha$ -naphtyljodiniumjodid und  $\alpha$ -Jodonaphtalin nachgewiesen werden; Letzteres war nach keiner der bis jetzt bekannt gewordenen Darstellungsmethoden der Jodverbindungen zu gewinnen. Es ist dies wohl ein Beweis dafür, dass es überhaupt nicht entsteht, oder doch dafür, dass es ausserordentlich zerfallfähig ist und somit die Jodgruppe aus demselben leicht abgespalten werden kann. — Höchst wahrscheinlich geht die Umsetzung des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins in Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung von statten:



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 49, 483.

III. Umsetzung des basisch-schwefelsauren  $\alpha$ -Jodosonaphtalins durch Erwärmen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln. Darstellung des  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyls und einiger Derivate desselben.

1.  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyl,  $\text{JH}_6\text{C}_{10} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{J}$ .

Erwärmt man basisch-schwefelsaures  $\alpha$ -Jodosonaphtalin mit wenig Eisessig auf ca.  $37^\circ$ , so beginnt dasselbe sich an einer Stelle heftig zu zersetzen, und die immer stärker werdende Reaction ergreift bald die ganze Masse, wobei ein eigenthümliches Rauschen bemerkbar wird; die Temperatur erhöht sich bei diesem Prozesse rasch bis  $80^\circ$ , und über die Flüssigkeit, die dunkelbraun gefärbt wird, lagert sich ein dicker, weisser Nebel. Filtrirt man nach Beendigung der Reaction das Gelöste von dem festen Rückstande ab, so scheiden sich nach dem Einengen des Filtrats glänzende Schüppchen aus, die aus Jodkalium kein Jod mehr frei machen. Ebenso verhält sich der Rückstand, der, wenn er mit Aether gewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt wurde, ebenfalls glänzende, wenn auch gelbliche Schüppchen lieferte. — Da das erhaltene neue Product nicht auf Jodkalium einwirkt, so konnte in demselben kein essigsäures Jodosonaphtalin vorliegen; es war somit die Annahme berechtigt, dass die Essigsäure den beschriebenen Gang der Reaction nicht bestimme, dass letzterer vielmehr durch eine bestimmte Temperatur bedingt werde. Diese Ansicht wurde durch folgende Versuche bestätigt: Kocht man basisch-schwefelsaures  $\alpha$ -Jodosonaphtalin unter stetem Umrühren mit Aether, so tritt keine Zersetzung desselben ein, da beim Sieden des Aethers eine Temperatur von  $37^\circ$  nicht erreicht wird; kocht man aber das Salz mit Chloroform, so gewahrt man dieselbe Reaction wie beim Erwärmen mit Eisessig: auch hier entwickelt sich das Gas vom erstickenden Geruch, und aus dem Chloroform werden Schüppchen erhalten, die nach dem Reinigen denselben Schmp.,  $238.6''$  (corr.), zeigen, wie das aus Eisessig erhaltene Product. Identisch mit dieser Substanz sind auch diejenigen Krystalle, die bei längerem Stehen unreines Jodosulfat durchsetzen. — Bei der qualitativen Analyse wurden Kohlenstoff, Wasserstoff und Jod, aber kein Schwefel gefunden. Die quantitative Jodbestimmung lieferte 50.05 pCt. Jod, ein Jodgehalt, der auf die Monojodnaphtaline, auf  $\alpha$ -Dinaphtyljodiniumjodid,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{J}\cdot\text{J}$  und auf Dijodnaphtyl hindeutet. — Jodnaphtaline waren von vornherein wegen der abweichenden physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen, und Dinaphtyljodiniumjodid konnte aus dem Grunde nicht in Betracht kommen, weil das erhaltene Product, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, keine Jodiniumbase lieferte. — Um nun die Natur des neuen Jodkörpers festzustellen, wurden Versuche angestellt, den ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff aufzufinden, d. h. das Jod

desselben durch Wasserstoff zu ersetzen. — Zu diesem Zwecke wurde die Jodverbindung ungefähr 10 Stunden am Rückflusskühler mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol gekocht und das Filtrat mit viel Wasser versetzt. Das dadurch gefällte Pulver wurde aus Alkohol unkrystallisirt, wodurch ca. 0.5 mm grosse, weisse, rhombische Blättchen erhalten wurden, die bei  $158.5^{\circ}$  (corr. bei  $160.5^{\circ}$ ) schmelzen, ohne sich zu zersetzen. Jod enthält diese Verbindung nicht mehr, und eine damit ausgeführte Elementaranalyse lieferte 94.37 pCt. Kohlenstoff und 5.84 pCt. Wasserstoff, Werthe, die dem Dinaphtyl,  $C_{20}H_{14}$ , entsprechen, denn dieses enthält 94.48 pCt. C und 5.51 pCt. H. Auch die Eigenschaften des von uns aus dem Dijodid durch Reduction gewonnenen Kohlenwasserstoffs stimmen genau überein mit dem bereits bekannten  $\alpha, \alpha$ -Dinaphtyl: derselbe löst sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Alkohol; noch leichter löst er sich in Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Nur der Schmelzpunkt liegt bei unserer, sehr reinen Substanz  $3^{\circ}$  höher als der von anderen Forschern für das  $\alpha, \alpha$ -Dinaphtyl<sup>1)</sup> angegebene.

Auf Grund vorstehender Resultate kann nicht daran gezweifelt werden, dass durch die oben beschriebene Umsetzung des basisch schwefelsauren  $\alpha$ -Jodosonaphtalins  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyl entsteht, denn nur aus diesem kann  $\alpha, \alpha$ -Dinaphtyl durch Reduction hervorgehen. — Die Zersetzung des schwefelsauren Salzes dürfte folgendermaassen verlaufen: Die mit dem Jod verknüpften Hydroxylgruppen vereinigen sich mit den zu ihnen in Parastellung gelagerten Wasserstoffatomen zu Wasser, überdies spaltet sich der Schwefelsäurerest  $SO_4$  ab und veranlasst das Auftreten der weissen Dämpfe, indem er in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid zerfällt, das sich sofort mit dem entstehenden Wasser zu Schwefelsäure vereinigt. — Um den freien Sauerstoff nachzuweisen, wurde das sich im Chloroform entwickelnde Gas, nachdem angenommen werden konnte, dass die Luft aus dem Apparate verdrängt worden sei, in einem Cylinder über concentrirter Natronlauge aufgefangen; leider wurden davon nur noch einige Bläschen erhalten, mit denen ein glimmender Spahn nicht mehr zum Entflammen gebracht werden konnte. In der Natronlauge, in welche das Gas eingeleitet worden war, war eine grosse Menge des gebildeten Natriumsulfats nachzuweisen. — Vorstehende Betrachtungen führten nun weiter zu Versuchen, in denen das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin direct mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wurde.

Trägt man  $\alpha$ -Jodosonaphtalin in kleinen Portionen in durch Eiswasser gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, so tritt eine heftige,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 144, 77; diese Berichte 10, 1272, 1603; 15, 2170, 17, 3020; Journ. Chem. Soc. 35, 225.

mit Zischen verbundene Reaction ein, wobei deutlich das Auftreten eines dicken, weissen Rauches wahrgenommen wird. In einem Falle wurden an den Wandungen des Gefässes grosse, farblose Krystalle (?  $\text{SO}_3$ ) in grosser Menge gebildet, die jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwanden.

Nach Beendigung der Reaction wurde die dunkelbraune, aber klare Lösung unter Kühlen mit Wasser versetzt; es schieden sich dabei in grösserer Menge braune Flocken und ein braunes schmieriges Harz ab. Nach dem Trocknen wurden diese Ausscheidungen mit Aether gewaschen, der zurückgebildetes  $\alpha$ -Jodnaphtalin vorzüglich aufnahm. Das nach dem Waschen mit Aether hinterbleibende dunkelbraune Pulver wurde in Chloroform gelöst; aus demselben schieden sich beim Verdunsten glänzende Schüppchen aus, die durch Reinigen mit Aether rein weiss erhalten wurden und alsdann bei  $238.6^\circ$  (corr.) schmolzen. Diese Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem Zersetzungsproduct des basisch schwefelsauren  $\alpha$ -Jodosnaphtalins: sie waren  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyl. — Wie concentrirte Schwefelsäure, kann man auch andere wasserentziehende Mittel verwenden; so gelingt z. B. die Reaction sehr gut, wenn man als solches Phosphorpentoxyd verwendet; in diesem Falle verläuft die Umsetzung sehr heftig.

Bekanntlich haben Victor Meyer und seine Schüler<sup>1)</sup> dadurch, dass sie Jodosverbindungen in concentrirte Schwefelsäure eintrugen, die schwefelsauren Salze von jodsubstituirten Jodiniumbasen und harzige Nebenproducte erhalten, die sich ausschieden, sobald das Reactions-gemisch mit Wasser verdünnt wurde. Von keinem der gedachten Forscher wurden die erhaltenen Harze genauer untersucht. Nach der von uns festgestellten Thatsache kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Harze, die sich bei der Behandlung der Jodosverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure bilden, Dijodproducte sind, die eine analoge Zusammensetzung wie unser  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyl haben.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch wir neben obigem Dijodid, wie es scheint, geringe Mengen des schwefelsauren  $\alpha$ -Jodnaphtyl-naphtyljodiniumhydroxyds erhalten haben, da das von dem Harz getrennte Filtrat mit Jodkaliumlösung einen erkennbaren Niederschlag gab. Auch vom  $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dinaphtyl wurden nur geringe Ausbeuten erhalten.

## 2. $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dinaphtylen- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dijodid-dichlorid, $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{J}(\text{JCl}_2)$ .

Da sich von einem aromatischen Dijodid 2 Jodidchloride zu bilden vermögen, so hat man die Chlorzufuhr selbstverständlich zu be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 426; Heilbronner, Inaug.-Diss. Heidelberg 1896; Mac Crae, Inaug.-Diss. Heidelberg 1895; Benedict, Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.

schränken, wenn man das Dichlorid gewinnen will. Es wurde deshalb in diesem Falle das Dijoddinaphtyl in wenig Chloroform gelöst und nicht zu lange Zeit Chlor, das mit Begier absorbiert wird, eingeleitet. Sobald zu viel Chlor gegeben wird, fällt das Tetrachlorid aus, von dem abzufiltrieren ist. Versetzt man dann die Chloroformlösung, resp. das Filtrat reichlich mit Ligroin, so fällt das entstandene Dinaphtylendijodid-dichlorid als amorphes Pulver von hellgelber Farbe aus; dasselbe wird abfiltriert und auf dem Filter mit Ligroin ausgewaschen. Wie aus der Analyse zu ersehen ist, wird das Präparat auf diesem Wege sehr rein erhalten: beim Filtrieren wurden 12.36 pCt. statt 12.30 pCt. Chlor gefunden. Einen constanten Zersetzungspunkt besitzt die Verbindung nicht; sie beginnt meistens bei 130° weis zu werden und zersetzt sich dann vollständig bei 188—190°.

### 3. $\alpha_1$ - $\alpha_1$ -Dinaphtylen- $\alpha_2$ - $\alpha_2$ -dijodid-tetrachlorid, $(C_{10}H_6 \cdot JCl_2)_2$ .

Um zu dieser Substanz zu gelangen, leitet man in die Chloroformlösung des Dijodids so lange Chlor ein, bis keine Ausfällung mehr stattfindet. Darauf versetzt man das ganze Reaktionsgemisch mit Ligroin und wäscht damit das ausgefallene Product auf dem Filter aus. — Hat man zu viel Chloroform zur Auflösung des Ausgangsmaterials verwendet, so fällt das Tetrachlorid nicht aus; man erkennt alsdann das Ende der Reaction daran, dass das eingeleitete Chlor aus der Lösung vollständig entweicht und nicht mehr absorbiert wird. In diesem Falle fällt man das gechlorte Product mit Ligroin aus, oder man lässt das Chloroform verdunsten, wobei man sehr schöne, 2—3 mm lange Nadeln erhält, deren Zersetzungspunkt bei ca. 124° liegt. Die Farbe dieser Verbindung ist etwas dunkler als die des Dichlorids. Bei der Titration wurden 19.21 pCt. statt 21.91 pCt. Chlor gefunden.

## IV. *a*-Naphtyl-phenyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.

### 1. *a*-Naphtyl-phenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot J \cdot OH$ .

Diese Base ist, wie die meisten anderen Jodiniumbasen, nur in wässriger Lösung, die stark alkalisch reagiert, bekannt; in wasserfreiem Zustande konnte sie nicht erhalten werden; denn sowohl beim Einengen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade, wie auch beim Verdunsten des Wassers im Exsiccator tritt Zersetzung der Base ein, wobei ein intensiver Geruch nach Jodbenzol wahrzunehmen ist.

Dargestellt wird das *a*-Naphtyl-phenyl-jodiniumhydroxyd dadurch, dass man die halogenwasserstoffsauren Salze desselben mit feuchtem Silberoxyd behandelt und darauf mit Wasser extrahiert.

Bei Anwendung der V. Meyer'schen Methode, d. h. bei Bearbeitung von *a*-Jodosonaphtalin mit Jodbenzol, Wasser und Silberoxyd, erhält man sehr geringe Ausbeuten.

2.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-jodiniumchlorid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl$ , erhält man sehr rein, wenn man eine concentrirte Lösung der Base mit Salzsäure versetzt; aus verdünnten Lösungen der Base fällt das Salz aus, wenn man dieselben mit concentrirter Kochsalzlösung beschickt und einengt, wobei sich feine, weisse Nadelchen abscheiden. Die Krystalle schmelzen bei  $168^\circ$ ; sie lösen sich leicht auf in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig; in den meisten anderen Lösungsmitteln ist das Salz unlöslich. Bei der Analyse wurden 9.68 pCt. statt 9.50 pCt. Chlor gefunden.

3.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-jodiniumbromid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Br$ , entsteht durch doppelte Umsetzung, sobald man eine Lösung des salzsauren Salzes mit einer Bromkaliumlösung vereinigt. Es krystallisirt in sehr feinen, weissen Nadelchen, die bei  $179^\circ$  schmelzen. Dieses Salz ist in Wasser schwieriger löslich, als das Chlorid; von heissem Alkohol und Eisessig wird es leicht gelöst. Eine Brombestimmung der Verbindung lieferte 19.06 pCt. statt 19.46 pCt. Brom.

4.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-jodiniumjodid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.J$ , fällt sofort aus, wenn man die Lösung der Base oder der wasserlöslichen Salze mit Jodkalium behandelt. Das so zunächst erhaltene Jodid stellt ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver dar, das aus viel siedendem Wasser in feinen Nadelchen krystallisirt. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; bei  $176^\circ$  zersetzt sie sich explosionsartig. Bei der Bestimmung des Gesamtjodes wurden 55.06 pCt. Jod gefunden, 55.45 pCt. Jod berechnet.

5.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-jodiniumnitrat,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.NO_3$ , bildet sich, wenn man die Jodiniumbase mit verdünnter Salpetersäure oder das Jodiniumjodat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrat versetzt. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Eisessig und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten; es zersetzt sich bei  $187-188^\circ$ . Bei der volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wurden 3.89 pCt. statt 3.56 pCt. Stickstoff gefunden.

6.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-jodiniumchlorid-platinchlorid,  $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl]_2PtCl_4$ , lieferte beim Analysiren 18.16 pCt. statt 18.17 pCt. Platin; es wurde aus einem salzsauren Salze dargestellt, das durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl gewonnen worden war. Versetzt man das vom Phenylquecksilberchlorid befreite und darauf erhitzte Filtrat mit Platinchlorid, so bildet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Trocknen keinen charakteristischen Zersetzungspunkt zeigt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktaröhrchen beginnt die Zersetzung des Doppelsalzes bei  $145^\circ$ ; bei  $150^\circ$  hat sich dasselbe vollständig zersetzt.

7.  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-jodiniumchloridquecksilberchlorid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl, HgCl_2$ , entsteht, wenn eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Jodiniumchlorids erwärmt und darauf mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt wird. Es bildet beim Auskrystallisiren rosettenartig geordnete Krystalle, die bei  $145^{\circ}$  schmelzen. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es so gut wie unlöslich. Beim Analysiren des Quecksilberdoppelsalzes wurden 31.09 statt 31.37 pCt. Quecksilber gefunden.

Freiburg i. B., den 11. Februar 1900.

### 111. P. Jacobson und A. Loeb: Notiz über Pentabrombenzol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> theilen Hantzsch und Smythe im Laufe ihrer Untersuchungen: »Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide« mit, dass sie durch die Zersetzung der Pentabrombenzoldiazoniumsalze mit Alkohol zum Pentabrombenzol gelangt sind und für Letzteres den Schmelzpunkt etwa  $100^{\circ}$  niedriger gefunden haben, als er bisher in der Literatur angegeben ist.

Wir haben uns vor einiger Zeit gleichfalls mit den Diazoniumverbindungen des Pentabromanilins beschäftigt<sup>2)</sup> und dabei dieselbe Beobachtung gemacht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 509, 520.

<sup>2)</sup> Die Veranlassung dazu gab das Studium der durch Diazotirung von hoch halogenirten *p*-Semidinen in schwefelsaurer Lösung entstehenden Diazoniumverbindungen, über welche ich kurz auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung 1897 berichtet habe (vgl. Chem. Centralblatt 1898 II, 36). Die damals unter Vorbehalt für das Derivat des Tetrachlor-*p* Amidodiphenylamins aufgestellte Formel  $Cl.C_6H_4.N(NO).C_6HCl_3.N_2.OH$  hat sich als nicht richtig erwiesen; vielmehr enthält die Verbindung ein Sauerstoffatom mehr und ist nichts anderes als das Diazoniumnitrat  $Cl.C_6H_4.NH.C_6HCl_3.N_2.ONO_2$ . Bietet sie demnach auch in ihrer Constitution nichts Bemerkenswerthes, so ist doch ihre sehr reichliche Entstehung bei der Diazotirung in Gegenwart eines ausserordentlich starken Ueberschusses von starker Schwefelsäure eigenthümlich. Die Eigenschaft, bei der Diazotirung in stark schwefelsaurer Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von Nitrit schwer lösliche Diazoniumnitrate von grosser Beständigkeit zu erzeugen, wurde nun auch bei anderen, hoch halogenirten Aminen — so auch beim Pentabromanilin — beobachtet. Die hierüber angestellten, bereits seit einiger Zeit abgeschlossenen Versuche werde ich bei späterer Gelegenheit mittheilen. Jacobson.