

	Siedepunkt	Spec. Gewicht
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	34.6°	0.731 $d_{40}^{40}$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3$	35.5°	0.762 (14.5°)
$C_2H_3 \cdot O \cdot C_2H_3$	39°	—
$C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$	92°	0.837 $d_{40}^{20}$
$C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_3$	90.5—91.5° (uncorr.)	0.887 $d_{40}^{14}$
$C_2H_3 \cdot S \cdot C_2H_3$	101°	0.9125.

Mit alkoholischer Sublimatlösung gab das Sulfid einen dicken, amorphen Niederschlag, der ähnlich wie die Producte, die aus Divinylsulfid und Quecksilberchlorid erhalten werden, complicirte Zusammensetzung hat. Eine analysirte Probe enthielt 66.88 pCt. Hg und 12.46 pCt. Cl (Hg : Cl = 1 : 1.05).

Vinyläthylsulfid und Jodmethyl reagiren nicht bei Zimmertemperatur, dagegen bei 50°. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser geschüttelt, wobei eine bedeutende Menge schwarzen Theers ungelöst blieb. Das in Lösung gegangene Jodid wurde in Chloroplatinat verwandelt. Es ergab sich, dass kein Methyläthylvinylsulfid, sondern wahrscheinlich nur Dimethyläthylsulfid vorhanden war. Zwei Fractionen enthielten 32.99 und 32.50 pCt. Pt. Die Formel  $[(CH_3)_2(C_2H_5)S]_2PtCl_6$  fordert 33.05 pCt. Pt, die Formel  $[(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_3)S]_2PtCl_6$  dagegen 31.75 pCt. Die Mutterlauge erhielt nur noch sehr wenig Krystallisirbares.

Upsala. Universitätslaboratorium.

### 186. C. Willgerodt und Vincent Allen Howells: Ueber $\alpha$ -Jodoso-, Jodo- und Jodonium-Verbindungen aus *m*-Xylol.

(Eingegangen am 20. März.)

Im Jahre 1897 ist zu Heidelberg von Max Dienstbach eine Inaugural-Dissertation erschienen, die denselben Stoff zum Vorwurf hat wie unsere Abhandlung. — Jene, sowie einige andere, zu derselben Zeit im Laboratorium V. Meyer's ausgeführte, analoge Arbeiten sind leider bis jetzt nicht in die Journal-Literatur aufgenommen worden, und so kam es, dass wir erst Kenntniss von derselben erhielten, als wir unsere diesbezüglichen Untersuchungen nahezu beendigt hatten. — Max Dienstbach hat die folgenden 12 neuen Verbindungen gewonnen und in seiner Dissertation beschrieben, wovon wir die ersten 9 ebenfalls dargestellt haben: 1. Jodosometaxylo-

2. essigsäures Jodosometaxylole, 3. Jodosometaxylole, 4. Dixylyljodoniumhydroxyd, 5. das Jodid, 6. das Bromid, 7. das Chlorid, 8. das Nitrat, 9. das Pyrochromat vorstehender Base, 10. Phenylxylyljodoniumjodid, 11. das Bromid und 12. das Chlorid dieser gemischten Base. — Da indessen unsere Untersuchungen zum Theil eingehender sind als diejenigen Dienstbach's und da sich unsere Resultate in einigen Fällen mit den seinigen nicht ganz decken, so sollen auch die gedachten 9 Verbindungen in unsere Abhandlung aufgenommen werden.

*I. Darstellung des 4-Jod-m-xylols,  $C_6H_3(CH_3)_2J(1:3:4)^1$ .*

Zur Darstellung des 4-Jod-m-xylols diente uns technisch reines, essigsäures *as-m*-Xylidin als Ausgangsmaterial, das uns in liberaler Weise von den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir der Firma auch an dieser Stelle unsern besten Dank sagen.

Die Diazotirung des *m*-Xylidins unter Eiskühlung erfolgt glatt bei Anwendung der genau berechneten Menge Natriumnitrit. Bei der darauf folgenden Umsetzung mit Jodkalium findet fast keine Jodabscheidung statt; sie erfolgt am besten bei gewöhnlicher Temperatur. So wurden von uns je 180.6 g essigsäures *m*-Xylidin, gelöst in 1500 ccm Wasser und 200 g concentrirter Schwefelsäure, verarbeitet. Eine solche Lösung wurde diazotirt mit 69 g Natriumnitrit, gelöst in ca. 200 ccm Wasser. Die Jodirung fand schliesslich statt mit einer Lösung von 166 g Jodkalium in ca. 200 ccm Wasser.

Das auf diesem Wege entstandene ölige Jodmetaxylole wurde nicht der zeitraubenden Destillation mit Wasserdampf unterworfen, sondern von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Aether aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und in der Weise schnell und genügend getrocknet, dass die ätherische Lösung auf ein Filter gegossen wurde, das mit porösen Chlorcalciumstückchen angefüllt war: endlich wurde nach dem Verjagen des Aethers das hinterbleibende Oel über einem Stückchen Natriumhydroxyd fractionirt. Auf die beschriebene Weise wurden 86 pCt. der berechneten Ausbeute erzielt, und man ist so im Stande, in 3—4 Stdn. dieses und ähnliche Jodide darzustellen. — Destillirt man das gewonnene Oel am Schlusse nicht über Aetzkalkien, so gewinnt man ein gelbgefärbtes Jodxylole, das sich mit der Zeit unter Braunfärbung zersetzt, selbst wenn man es im Dunkeln über festem Aetzkalki aufbewahrt. Das reine wasserhelle Product dagegen ist von uns monatelang unzersetzt unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt worden.

<sup>1)</sup> Koch, Inaug.-Diss. Rostock 1888. Hammerich, diese Berichte 23, 1634. Dienstbach, Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.

## II. 4-Jodoso-m-xylolverbindungen.

### 1. *as-m*-Xylyljodidchlorid, $C_6H_3(CH_3)_2JCl_2$ <sup>1)</sup>.

*as-m*-Xylyljodidchlorid wurde rein und mit 94 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen, wenn das Jodid in ca. der fünffachen Menge Chloroform gelöst, unter Kühlung chlorirt und nach beendeter Reaction die Lösung sofort in das 8—10-fache ihres Volumens Ligroin vom Sdp. 70° eingegossen wurde. Dabei fällt das Jodidchlorid sogleich aus unter Bildung eines Krystallbreies, der abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und getrocknet wird. — Beim Titriren der getrockneten Substanz wurden 23.31 pCt. statt 23.42 pCt. Chlor gefunden. Das auf beschriebene Weise erhaltene Jodidchlorid krystallisirt in kurzen, dicken, schwefelgelben Nadelchen; es schmilzt scharf unter Zersetzung bei 91°; es löst sich in warmem Eisessig und krystallisirt daraus ebenfalls in kurzen, dicken Nadelchen. — Wie das Vorstehende, so lassen sich auch Phenyljodidchlorid und die Tolyljodidchloride rein und mit besseren Ausbeuten als früher gewinnen, und es ist nicht zu leugnen, dass die Auffindung dieser Methode einen grossen Fortschritt in der Darstellung der Jodidchloride bedeutet. Wie Chloroform und Ligroin, so können auch je 2 andere, sich vollständig durchdringende Flüssigkeiten, die von Chlor in der Kälte nicht angegriffen werden, zur Darstellung der Jodidchloride angewandt werden, vorausgesetzt, dass die eine sowohl das Jodid als auch das Jodidchlorid leicht, die zweite dagegen das Jodidchlorid nicht oder doch schwer auflöst. — Selbstverständlich kann ein die Jodidchloride schwer lösendes Mittel, wie das Ligroin, auch für sich bei gedachter Darstellung angewandt werden; in einem solchen Falle müssen alsdann die ausfallenden Chloride gut mit dem für das Jodid angewandten Lösungsmittel ausgewaschen werden. Als geeignete mischbare Flüssigkeitspaare für die Darstellung der Jodidchloride kommen ausser Chloroform-Ligroin in Betracht: Eisessig-Aether, Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig-Ligroin und Chloroform-Aether. Für jedes Jodidchlorid muss das passende Paar der Lösungsmittel durch Versuch ermittelt werden.

### 2. *as*-Jodoso-*m*-xylol, $C_6H_3(CH_3)_2JO$ .

Da das Jodoso-*m*-xylol in Wasser ziemlich leicht löslich ist, wurde das Jodidchlorid nicht mit 5-, sondern mit 20-procentiger Natronlauge unter tüchtigem Verreiben umgesetzt. Ganz frisches Jodidchlorid wird schon nach 5—10 Minuten in die Jodosoverbindung verwandelt. Jodidchlorid, das längere Zeit gelegen hat, erfordert zu seiner Umsetzung oft 1—2 Tage. — Dixylyljodiniumchlorid bildet sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 590.

auch dann, wenn die Natronlauge mehrere Stunden mit dem entstandenen Jodosoxylol in Berührung bleibt, nur in sehr geringer Menge. Bei Verarbeitung von 60 g des Jodidchlorids wurden nur 0.4 g Jodiniumjodid gewonnen. — Die Eigenschaften des *as*-Jodoso-*m*-xylols weichen von denen der jetzt bekannt gewordenen Jodosoverbindungen nicht ab. — Beim Titriren des getrockneten und mit Aether gereinigten Jodosoxylols wurden 6.48 pCt. statt 6.45 pCt. Sauerstoff gefunden.

### 3. Essigsäures *as*-*m*-Jodosoxylol, $C_6H_3(CH_3)_2J(O_2C.CH_3)_2$ .

Löst man das *as*-*m*-Jodosoxylol in wenig heissem Eisessig auf, so krystallisirt beim Erkalten ein grosser Theil des essigsäuren Salzes aus. Aus Chloroform krystallisirt das Acetat in prachtvollen, grossen, weissen, derben Prismen, die bei 128° schmelzen. In Ligroin und Aether ist das Salz unlöslich; in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig dagegen löst es sich leicht auf und fällt aus solchen Lösungen schön krystallisirt aus, wenn man dieselben mit Ligroin oder Aether versetzt. In der Kälte ist das Acetat lange haltbar; in der Wärme dagegen zersetzt es sich allmählich unter Ausscheidung von Essigsäure. Beim Titriren wurden 4.60 pCt. statt 4.57 pCt. Sauerstoff gefunden.

### 4. Basischschwefelsäures *as*-*m*-Jodosoxylol, $[C_6H_3(CH_3)_2J(OH)]_2SO_4$ .

Diese Verbindung hatte für uns aus dem Grunde ein grosses Interesse, weil sie das erste schwefelsäure Salz einer Jodosobase war, das bis jetzt dargestellt worden ist. — Ueber die Darstellung des schwefelsäuren Salzes ist Folgendes mitzuthellen: Verreibt man ein Jodosoxylol, das schon einige Zeit gelegen hat, in einem Mörser mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure, so ändert die amorphe Base sofort ihr Ansehen; sie wird zunächst gelb und halbflüssig und entwickelt dabei einen intensiven, unangenehmen Geruch, der etwas an Petroleum erinnert. Ausser der schmierigen Masse, die am Boden des Mörsers abgelagert war, hatten sich auch einige Oeltröpfchen gebildet, die auf der Oberfläche der Schwefelsäure schwammen; nach etwa 2 Tagen fingen dieselben an zu krystallisiren, und die gelbe, schmierige Masse am Boden wurde weisser und fester; überdies liess der intensive Geruch nach. Am vierten Tage war die ganze Substanz weiss und stellte nun schöne, kleine Prismen dar. Der Geruch war vollständig verschwunden. — Verarbeitet man frisches, soeben dargestelltes Jodosoxylol in der beschriebenen Weise, so ist die Reaction genau dieselbe, sie ist aber schon nach 6—10 Stdn. beendet. Schliesslich sei noch mitgetheilt, dass das schwefelsäure Jodosoxylol auch aus dem Acetat entsteht, wenn man dasselbe mit

verdünnter Schwefelsäure verreibt. Die essigsäure Verbindung löst sich bei dieser Bearbeitung allmählich auf, und nach 2–3-tägigem Stehen krystallisirt aus der farblosen, klaren Lösung das beschriebene Sulfat aus. Bei dieser Umsetzung tritt kein Farbwechsel ein, und es ist auch nur der Geruch nach Essigsäure zu constatiren. — Verreibt man *as-m*-Xylyljodidchlorid mit Schwefelsäure, so findet keine Umsetzung statt.

Zur vollständigen Reinigung wurde das basisch schwefelsaure *as-m*-Jodosoxylyl, von dem die überstehende Schwefelsäure abgossen war, mit viel absolutem Aether geschüttelt und rasch getrocknet; darauf wurde sofort analysirt. Sechs frisch bereitete Proben des schwefelsauren Salzes wurden titrirt und dabei 4.45 pCt., 4.94 pCt., 4.63 pCt., 5.14 pCt., 4.45 pCt. und 5.31 pCt. Sauerstoff gefunden. Bei den gravimetrischen Schwefelsäurebestimmungen wurden 15.97 pCt., 16.08 pCt. und 15.97 pCt.  $\text{SO}_4$  gefunden. Auf die Formel  $[\text{C}_8\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{J}\cdot\text{OH}]_2\text{SO}_4$  berechnen sich 5.38 pCt. Sauerstoff und 16.17 pCt.  $\text{SO}_4$ .

Das basisch schwefelsaure *as-m*-Jodosoxylyl ist sowohl in Wasser als auch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln meist schwer löslich. — In Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zeigt es ein eigenthümliches Verhalten: bei  $113^\circ$  fängt es an, zu schrumpfen und wird dabei gelb und halbflüssig. Wird alsdann die Temperatur auf  $113-115^\circ$  1 Minute belassen, so fängt die gelbe, schmierige Masse an, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen und bald darnach explodirt sie ohne Geräusch unter Zurücklassung eines dunkelbraunen Oeles.

#### 5. Basischsalpetersaures *as-m*-Jodosoxylyl, $\text{C}_8\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{J}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ .

Uebergießt man das *as-m*-Jodosoxylyl in einem Mörser mit verdünnter Salpetersäure und verreibt es alsdann, so wird es gelb und wachsartig, ohne dabei einen Geruch zu entwickeln. Nach etwa 15-minutenlangem Verreiben wird die gelbe Masse so spröde, dass sie sich pulvern lässt. Sobald dieser Zustand eingetreten ist, giesse man die überstehende Säure, die nichts in Lösung enthält, ab, presse das gelbe Nitrat rasch zwischen Fliesspapier und schüttele es darauf mit viel Aether. Auf diese Weise erhält man das Nitrat schnell rein und trocken. Es muss dasselbe nach gedachter Darstellung sofort analysirt werden, weil es sich beim Aufbewahren zersetzt.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NJ}$ . Ber. O 5.15, N 4.52.

Gef. » 5.14, » 4.72.

Analog wie beim Sulfat erhält man das Nitrat auch beim Zerreiben des Acetats mit verdünnter Salpetersäure; ein basisches Chlorid konnte auf diesem Wege aber nicht dargestellt werden.

In Bezug auf die Eigenschaften des salpetersauren Jodosoxylois sei noch erwähnt, dass dasselbe ein mattgelbes, amorphes Pulver bildet, das sich bei  $118^{\circ}$  unter Gasentwicklung zersetzt.

*III. as-m-Jodosxylois,  $C_6H_3(CH_3)_2JO_2$ .*

Diese Verbindung wurde in der Weise gewonnen, dass das Jodosoxylois mit Wasser gekocht wurde; sie ist in vielem heissem Wasser löslich und fällt aus demselben beim Erkalten amorph aus. Eisessig löst die Jodoverbindung leicht auf; sie wird aus demselben mikrokristallinisch gewonnen. Ihr Explosionspunkt liegt bei  $195^{\circ}$ . Beim Titrieren wurden 12.11 statt 12.13 pCt. Sauerstoff gefunden.

*IV. Di-as-m-xyllyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.*

1. Di-as-m-xyllyljodiniumhydroxyd,  $(C_6H_3(CH_3)_2)_2J.OH$ .

Die stark alkalisch reagirende Base ist nur in wässriger Lösung bekannt; sie wurde dargestellt aus dem Jodiniumjodid mit feuchtem Silberoxyd. Behandelt man äquimolekulare Mengen von Jodoso- und Jodo-Xylois mit Wasser und Silberoxyd, so scheint sich nur das jodsaure Salz der Base zu bilden; denn leitet man in die vom Silberoxyd abfiltrirte Lösung schweflige Säure ein, so fällt Jodiniumjodid aus, in dessen Filtrat durch Jodkalium kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird.

Die halogenwasserstoffsäuren Salze des as-m-Xyllyljodiniumhydroxyds erhält man in der Weise, dass man seine Lösung mit gelösten chlor-, brom- und jodwasserstoffsäuren Salzen versetzt.

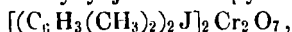
2. Di-as-m-xyllyljodiniumchlorid,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2JCl$ , krystallisirt in kleinen, weissen Rhomben, die in Wasser leicht löslich sind und bei  $169^{\circ}$  schmelzen. — Gefunden: 9.63 pCt. statt 9.53 pCt. Chlor.

3. Di-as-m-xyllyljodiniumbromid,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2JBr$ , wird aus heisser, concentrirter Lösung beim Erkalten in weissen, dicken Nadeln erhalten, die bei  $170^{\circ}$  schmelzen. Gefunden: 19.14 pCt. statt 19.18 pCt. Brom.

4. Di-as-m-xyllyljodiniumjodid,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.J$ , krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen Blättchen, die bei  $148^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Bei der Bestimmung des Gesamtjodes wurden 54.55 pCt. statt 54.71 pCt. Jod, bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silber dagegen 27.42 statt 27.35 pCt. Jod gefunden.

5. Di-*as-m*-xylyljodiniumnitrat,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]\text{J} \cdot \text{NO}_3$ , fällt weiss und amorph aus, wenn man die ziemlich concentrirte Lösung der Base mit Salpetersäure versetzt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet dasselbe grosse, dünne Blätter, die sich zu zierlichen, symmetrischen Complexen ordnen. Der Schmelz- und Zersetzungs-Punkt des Salzes liegt bei  $161^\circ$ .

6. Di-*as-m*-xylyljodiniumpyrochromat,

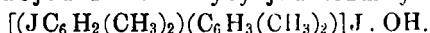


scheidet sich bei der Vereinigung der Lösung der Base mit der von Kaliumbichromat als orangefarbige, amorphe Masse aus. Der Explosionspunkt dieses Salzes liegt bei  $145^\circ$ .

Gefunden: 12.00 pCt. statt 11.71 pCt. Cr.

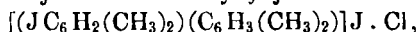
V. *Monojod-di-as-m-xylyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.*

1. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumhydroxyd,



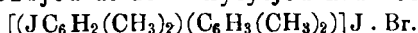
Auch diese Base wurde dargestellt nach der V. Meyer-C. Hartmann'schen Methode<sup>1)</sup> und zwar in diesem Falle durch Lösen unserer Jodosverbindung in concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung und darauf folgendes Verdünnen mit Eis. Die von der in kleinen Mengen gebildeten Schmiere abgegossene, hellgelbe, klare Flüssigkeit ist eine verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes der Base; letztere wird daraus in der Weise gewonnen, dass man mit Jodkalium das Jodiniumjodid ausfällt und dieses mit feuchtem Silberoxyd umsetzt. — Die wässrige Lösung der Base reagirt stark alkalisch. Die Salze dieses Jodiniumhydroxydes sind schwer löslich; zur Darstellung derselben ist es nicht nöthig, die freie Base darzustellen; man erhält die Salze auch sofort aus der Sulfatlösung durch Zusatz von Auflösungen entsprechender anorganischer Salze.

2. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumchlorid,



fällt mit Chlornatriumlösung aus der Lösung des Sulfats weiss und amorph aus. In Alkohol löst sich das Salz und wird, wenn Aether zu der Lösung gesetzt wird, ausgefällt. Das Chlorid schmilzt bei  $127\text{--}128^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die sofort wieder fest wird unter Bildung eines weissen Körpers. Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich letzterer ohne zu schmelzen.

3. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumbromid,



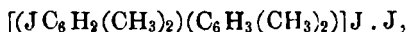
Trägt man in die ursprüngliche Sulfatlösung eine wässrige Lösung von Bromnatrium ein, so fällt auch in diesem Falle ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 426.

weisses, amorphes Pulver aus, das sich leicht in Alkohol löst und darauf durch Zusatz von Aether wieder ausfallen lässt. Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei  $119^{\circ}$ .

Gefunden: 14.67 statt 14.73 pCt. Br.

#### 4. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumjodid.

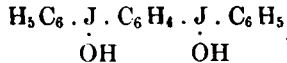


ist dadurch krystallisirt erhalten worden, dass eine heisse Lösung des Sulfats mit einer heissen Jodkaliumlösung versetzt wurde. Der Versuch gelingt jedoch nicht immer; die Hauptmenge des Jodids fällt dabei amorph aus und ein Theil desselben wird durch die Hitze zersetzt. Das Jodiniumjodid krystallisirt in weissen Blättchen, die am Lichte rasch gelb werden; es löst sich leicht in Chloroform, sonst aber in keinem anderen Lösungsmittel, soweit wir dies versucht haben. — Die Löslichkeit des Jodjodiniumjodids in Chloroform brachte uns auf den Gedanken, eine neue Klasse von Basen mit ihren Salzen und sonstigen Derivaten zu schaffen, nämlich die »Jodoso-Jodiniumbasen«. Wir haben mit unserer Arbeit bereits begonnen; indem wir Chlor in eine Chloroformlösung des Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumjodids einleiteten, wurde dieselbe zunächst trüb und beim weiteren Chloriren fiel ein schmieriges, blassgelbes Product aus, das stark an den Wandungen des Gefässes haftete. Nach dem Abgiessen des Chloroforms, das nichts mehr in Lösung enthielt, wurde der halbflüssige, gelbe Körper mit Ligroïn geschüttelt, wobei er etwas fester und farbloser wurde. Die so erlangte Substanz macht aus Jodkalium Jod frei und beim Kochen mit Alkohol wird, wie mit allen Jodidchloriden, Aldehyd gebildet; verreibt man sie mit Natronlauge, so nimmt sie sofort den charakteristischen Jodosogeruch an und die bei dieser Behandlung gebildeten weissen, amorphen Flocken machen aus Jodkaliumlösung Jod frei.

Nähere Untersuchungen auf diesem von uns erschlossenen Felde behält sich der Eine von uns vor. Wie das erwähnte Jodjodiniumjodid, so sollen ganz besonders die Jodjodiniumchloride in irgend einem Lösungsmittel mit Chlor behandelt werden, um die Prozesse dadurch zu vereinfachen. Der Anfang soll gemacht werden mit dem Jodphenylphenyljodiniumchlorid. — Mit der Gewinnung der Jodosojodiniumverbindungen ist gleichzeitig auch der Weg zur Darstellung der zweisäurigen Dijodiniumbasen und ihrer Salze gebahnt, denn man hat nur nöthig, Jodosojodiniumbasen mit Jodverbindungen und feuchtem Silberoxyd zu verreiben oder die Jodidchloridjodiniumchloride in Gegenwart von Wasser und aromatischen Quecksilberverbindungen zu schütteln oder zu verrühren, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. So würde z. B. bei der Bearbeitung von Mono-



jodoso - di - phenyljodiniumhydroxyd mit Jodobenzol und feuchtem Silberoxyd Phenylen-diphenyl-di-jodiniumhydroxyd,



entstehen müssen.

5. Monojod-di-*as-m*-xylyljodiniumpyrochromat,  
 $[(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Dieses feurig-orangegelbe Salz fällt sofort aus, wenn man in die Sulfatlösung eine Lösung von Kaliumbichromat eintröpfelt; es ist in keinem Lösungsmittel löslich. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, explodirt es nur mit schwachem Geräusch bei 109°. Gefunden: 9.34 statt 9.13 pCt. Cr.

*V. as-m-Xylyl-p-tolyljodiniumhydroxyd und dessen Salze.*

1. *as-m-Xylyl-p-tolyljodiniumhydroxyd*,  
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)]\text{J}\cdot\text{OH}$ ,

lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege darstellen; es ist nur in wässriger Lösung bekannt und reagirt stark alkalisch.

2. Das salzsaure Salz

ist in Wasser äusserst leicht löslich; beim Eindampfen der wässrigen Lösung krystallisirt es in weissen Nadelchen aus.

3. Das Quecksilberdoppelsalz,  
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{JCl}]_2\text{HgCl}_2$ ,

ist unlöslich in Wasser; es fällt sofort weiss und amorph aus, wenn man eine salzsaure Lösung des salzsauren Salzes mit einer Mercurichloridlösung versetzt.

Gefunden: 21.02 statt 20.27 pCt. Hg.

4. Das Bromid

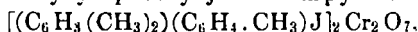
krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, feinen, weissen Nadelchen, die sich dabei in Form von Rosetten ordnen; es ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und schmilzt bei 179°.

Gefunden: 19.73 statt 19.85 pCt. Br.

5. *as-m-Xylyl-p-tolyljodiniumjodid*,  
 $[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)]\text{J}\cdot\text{J}$ ,

stellt, wenn es aus Wasser umkrystallisirt ist, feine weisse Nadeln dar, die bei 165° schmelzen; es wird dadurch gewonnen, dass man die Lösung mit Jodkalium versetzt.

An Gesamtjod wurden 56.75 pCt. statt 56.41 pCt. gefunden; bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure wurden 28.39 pCt. statt 28.2 pCt. Jod erhalten.

6. *as-m*-Xylyl-*p*-tolyljodiniumpyrochromat,

entsteht als orangefarbiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Zusammentreffen der Lösung der Base mit einer Kaliumbichromatlösung.

Gefunden: 12.24 statt 12.09 pCt. Cr.

VII. Salze des Dichloräthyl-*as-m*-xylyljodiniumhydroxyds.1. Dichloräthyl-*as-m*-xylyljodiniumchlorid,

Diese fettaromatische Jodiniumverbindung wurde nach dem Verfahren von Willgerodt<sup>1)</sup> dargestellt, indem *as-m*-Xylyljodidchlorid 48 Stunden mit Acetylsilbersilberchlorid und Wasser gerührt wurde. Nachdem von dem festen Rückstande abfiltrirt ist, darf man die Lösung auf dem Wasserbade eindampfen. Nach gehöriger Concentration scheidet sich das salzsaure Salz in kurzen, derben, weissen Nadeln aus, die bei 171° schmelzen. — Die erhaltenen Krystalle zeigen die Eigenthümlichkeit, sich — selbst in heissem Wasser — schwer wieder aufzulösen. Aus Eisessig dagegen erhält man wiederum glänzende, weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt haben.

Bei einer Analyse nach Carius wurden:

Gef. Cl 29.56, J 34.56.

Ber. » 29.12, » 34.73.

Bei der Bestimmung der Salzsäure des Salzes wurden 9.92 pCt. Chlor gefunden und 9.71 pCt. berechnet.

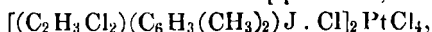
2. Das Bromid,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]J \cdot Br$ ,

fällt beim Versetzen der Chloridlösung mit Bromkalium in feinen, weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 160° liegt. Bei der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure wurden 19.32 pCt. statt 19.51 pCt. Brom gefunden.

3. Das Jodid,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]J \cdot J$ ,

wird ebenfalls aus der Chloridlösung gewonnen und zwar durch Zugabe von Jodkaliumlösung; es scheidet sich gelb aus, aber durch Schütteln mit schwefliger Säure erhält man es weiss. Der Schmelzpunkt des Jodides liegt bei 95°. Bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure wurden 27.95 pCt. statt 27.78 pCt. Jod gefunden.

## 4. Das Platiindoppelsalz,



wird mit Hilfe einer Platinchloridlösung dargestellt, die man mit derjenigen des salzsauren Salzes vereinigt. Ein Ueberschuss von Platin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2107.

chlorid ist zu vermeiden, weil sich sonst das Doppelsalz, das ausgefallen ist, wieder auflöst<sup>1)</sup>. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 139°.

Bei der Platinbestimmung des Salzes wurden 17.13 pCt. statt 16.98 pCt. Platin gefunden.

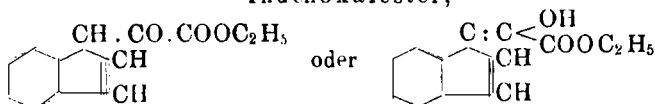
Freiburg i. B., den 19. März 1900.

### 137. Johannes Thiele: Ueber Condensationsproducte des Indens und Fluorens.

(Eingegangen am 22. März.)

Vor Kurzem theilte ich mit<sup>2)</sup>, dass das Cyclopentadien zu allerlei Condensationen äusserst geneigt sei, und deutete an, dass das Inden, welches schon Marckwald in dieser Richtung untersucht hatte<sup>3)</sup>, und das Fluoren zu ähnlichen Reactionen befähigt seien. Da Hr. W. Wislicenus<sup>4)</sup> mir schreibt, dass er ebenfalls Condensationsversuche mit beiden Kohlenwasserstoffen angestellt habe, bin ich veranlasst, einiges Nähere über meine Versuche in dieser Richtung anzugeben. Speciell die Versuche mit Fluoren sind von Hrn. Franz Henle ausgeführt. Er wird mit dem Fluorenoxalester nach einer Uebereinkunft mit Hrn. Wislicenus nicht weiter arbeiten, während Letzterer die Condensationen mit Aldehyden und Ketonen, sowie den Indenoxalester nicht weiter verfolgen wird.

#### Indenoxalester,



Zu einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol setzt man 5 g Inden (käufliches, Cumaron enthaltendes Präparat von etwa 90 pCt.) und 6 g Oxalester. Nach einer Viertelstunde giesst man die gelbe Flüssigkeit, die sich etwas erwärmt hat, in Wasser, äthert Cumaron und sonstige Verunreinigungen aus, entfernt den im Wasser gelösten Aether mit der Luftpumpe und fällt den Indenoxalester mit Säure als orangegelbes Pulver, welches bald gut filtrirbar wird, aus. Ausbeute 5.2—6 g vom Schmp. 82°. Man löst in Ligroin, filtrirt warm von einer geringen Trübung und lässt erkalten. Nadelige,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 666. Auf Zeile 9 von oben muss es heissen Aethylenbindung statt Methylen-.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1501. <sup>4)</sup> Vgl. diese Berichte 33, 771. D. Red.