

466. A. Edinger und P. Goldberg:

Ueber die Jodirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Ueber die Schwefelhalogenverbindungen und deren Verwendbarkeit für Synthesen und Substitutionsprocesse liegt bereits eine Reihe von Beobachtungen vor, von denen die hauptsächlichsten sind diejenigen von: Thomas T. P. Bruce Warren¹⁾, L. Edeleanu²⁾, A. Edinger³⁾, A. Edinger und H. Lubberger⁴⁾, J. B. Cohen und F. W. Skirrow⁵⁾, J. Troeger und V. Hornung⁶⁾, G. Oddo und E. Gerra⁷⁾, Edgar F. Smith und Hermann Fleck⁸⁾, E. Schmidt⁹⁾, Carius¹⁰⁾, Friedel und Crafts¹¹⁾, F. Krafft und R. E. Lyons¹²⁾.

Für Substitutionsvorgänge hat, wie Edinger (diese Berichte 29, 2460) erwähnt hat, der Jodschwefel noch keine ausgedehntere Verwendung finden können.

Es beruht dies zweifelsohne darauf, dass derselbe an sich ein viel beständigerer und schwerer dissociirbarer Körper ist, als die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen, und auch Jod selbst weniger energisch wirkt, als die anderen Halogene.

Nachdem nun die Anwendung von Chlor- und Brom-Schwefel¹³⁾ sich in einer Reihe von Fällen besonders zur Darstellung der β -Halogenverbindungen des Chinolins als nützlich erwiesen hatte, ist der Versuch gemacht worden, für eine Verwendung des Jodschwefels die Spaltung desselben durch Beifügung eines geeigneten Reagens herbeizuführen.

Da nämlich der Jodschwefel beim Erwärmen mit einer Salpetersäure vom spec. Gewicht von ca. 1.2 schon gespalten wird, konnte man eine Verwendung dieses Reactionsgemenges für Jodirungszwecke in das Auge fassen.

Wie der Verlauf dieser Reaction aufzufassen ist, ob durch Entstehung nascirenden Jodes neben dem im Entstehungszustande befindlichen und in Gegenwart von Salpetersäure in Schwefelsäure übergehenden Schwefel oder durch die Wirkung der fertiggebildeten

1) Chem. News 57, 26, 43, 113.

2) Bull. soc. chim. 5, 173.

3) Journ. für prakt. Chem. 54, 356; 56, 273; diese Berichte 29, 2456.

4) Journ. für prakt. Chem. 54, 340.

5) Journ. Chem. Soc. [1899], 75, 887.

6) Journ. für prakt. Chem. [1899], 60, 113.

7) Gaz. chim. ital. 29, II, 355.

8) Journ. Americ. Chem. Soc. 21, 1007.

9) Diese Berichte 11, 1173.

10) Ann. d. Chem. 122, 73.

11) Ann. Chim. Phys. (6) 1530.

12) Diese Berichte 29, 437.

13) A. Edinger. diese Berichte 29. 2456

Schwefelsäure¹⁾ und Salpetersäure²⁾ auf nascirendes Jod, muss einstweilen dahingestellt sein.

Natüremäss musste zunächst der Zweck der Untersuchung daraufhin gerichtet sein, die Reaction in solchen Fällen zu erproben, wo bisher nur umständlichere Jodirungsmethoden oder solche von wenig guter Ausbeute zum Ziele führten. Es ist dies namentlich der Fall bei den gemischt aromatischen Kohlenwasserstoffen.

In wie weit die bisherigen Methoden nun durch genannte Reaction — Anwendung von Jodschwefel und Salpetersäure — verbessert werden konnten, sollen die folgenden Untersuchungen zeigen.

Es sei gleich von vornherein bemerkt, dass es auf genanntem Wege möglich ist, das Jod direct in den Kern der aromatischen Verbindungen einzuführen, ohne dass dasselbe die Seitenkette angreift und zwar wurden nur Monojodverbindungen erhalten.

Es ist lediglich der Vollständigkeit halber auch hier das Benzol mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden, obschon Neumann³⁾ und auch Istrati⁴⁾ durch directe Einführung des Jodes mittels concentrirter Schwefelsäure ebenfalls eine sehr gute Ausbeute an Monojodbenzol erzielten.

Jodbenzol⁵⁾.

10 g Benzol, 20 g gepulverter Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 werden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung 2—3 Stunden erwärmt, alsdann vollzieht sich die Reaction unter starker Entwicklung von Stickoxyddämpfen. Nach Beendigung dieser Reaction hat sich am Boden des Gefässes ein dunkelgefärbtes Oel abgeschieden, welches im Scheidetrichter mittels schwefliger Säure entfärbt und dann abgehoben wird.

Genanntes Oel wird sodann, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, über Kali fractionirt. Während das Product der ersten Fraction sich als unverändertes Benzol erwies, ergab das zweite, bei 185° aufgefangene das gewünschte Jodbenzol, welches ein farbloses Oel darstellt.

C_6H_5J . Ber. J 62.2. Gef. J 61.73.

Die Ausbeute betrug aber bei diesem Verfahren nur 20 pCt. der Theorie. Es erwies sich behufs Erreichung einer besseren Ausbeute als zweckmässig, ein geeignetes Lösungsmittel für den sich bil-

¹⁾ Neumann, Ann. d. Chem. 241, 35. Istrati, diese Berichte 24, 190, Ref. Juvalta, diese Berichte 23, 131, Ref.

²⁾ Reverdin, diese Berichte 30, 3000.

³⁾ Neumann, Ann. d. Chem, 241, 35.

⁴⁾ Istrati, Bull. soc. chim. 5, 158.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 137, 161; 241, 35.

denden Jodkohlenwasserstoff in Anwendung zu bringen. Nimmt man Benzin vom spec. Gewicht 0.7 als Lösungsmittel und lässt die Reaction mittels Jodschwefel und Salpetersäure vor sich gehen, so ist nach Beendigung derselben das Jodbenzol in der Benzinlösung gelöst. Die dunkelgefärbte Benzinlösung wird sodann im Scheidetrichter abgehoben und mittels schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit. Destillirt man nun das Benzin behufs Wiedergewinnung ab, so erhält man ein Product, welches, mit Wasserdämpfen übergetrieben und über Kali fractionirt, eine Ausbeute von 50 pCt. der Theorie ergab.

Man erreicht hier denselben Zweck, wenn man statt des Benzins als Lösungsmittel einen Ueberschuss an Benzol nimmt, der das gebildete Jodbenzol in Lösung hält. Auf diese Weise kann man alles in der angewandten Masse Jodschwefel enthaltene Jod zur Reaction bringen.

Dieses Verfahren beim Benzol wird lediglich deshalb erwähnt, weil bei den nunmehr folgenden Versuchen sich Petroläther als ein sehr geeignetes, die Ausbeute dieser Reaction verbesserndes Verdünnungsmittel bewährt hat. Es wird im Allgemeinen die 3—4-fache Menge Benzins (bezogen auf den angewandten Kohlenwasserstoff) gebraucht; es empfiehlt sich ferner, eine etwas stärkere Salpetersäure zu nehmen, als gerade zur Zersetzung des Jodschwefels nothwendig ist, und ungefähr das Anderthalbfache der berechneten Menge Jodschwefel hinzuzugeben.

o- und *p*-Jodtoluol¹⁾.

15 g Toluol wurden, in 50 ccm Benzin (spec. Gewicht 0.7) gelöst, mit 30 g gepulvertem Jodschwefel mittels 180 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade zur Reaction gebracht und sodann noch 3—4 Stunden gelinde erwärmt. Die Benzinlösung wird sodann im Scheidetrichter abgehoben und mittels schwefliger Säure entjodet, das Benzin abdestillirt und das zurückgebliebene Jodtoluol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das so erhaltene Jodtoluol siedete bei 202—207° und erwies sich als ein Gemisch von *o*- und *p*-Jodtoluol. Die Gesamtausbeute an jodirtem Toluol betrug 60—70 pCt. der Theorie. Zum Zweck der Trennung²⁾ der beiden Isomeren wird das Gemenge in eine Kältemischung gestellt, in der das Oel theilweise erstarrt. Durch Absaugen bleibt die *p*-Verbindung in schönen, weissen Blättchen zurück, während die *o*-Verbindung als farbloses Oel gewonnen wird. Durch Wiederholung dieser Manipulation können die beiden Isomeren getrennt werden.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 158, 347. Kekulé, diese Berichte 7, 1007. Körner, Zeitschr. f. Chem. 1868, 327. Neumann, Ann. d. Chem. 241, 58.

²⁾ Apparat: Michaelis-Gentzken, Ann. d. Chem. 242, 165.

Das feste Jodtoluol schmilzt bei 35°.

C_7H_7J . Ber. J 58.26. Gef. J 58.40.

Das flüssige Jodtoluol siedet bei 202°.

C_7H_7J . Ber. C 38.53, H 3.21, J 58.26.
Gef. » 38.39, » 3.58, » 58.62.

Dass die erstere Verbindung mit dem *p*-Jodtoluol, die zweite mit dem *o*-Jodtoluol identisch ist, konnte durch die Oxydation zu den entsprechenden Jodbenzoësäuren nachgewiesen werden.

Behufs Oxydation¹⁾ werden 2.3 g *p*-Jodtoluol mit 1.2 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.17 6 Stunden lang im Schiessrohr auf 180° erhitzt; alsdann ist der Körper in eine krystallisirte Säure verwandelt. Dem Reaktionsgemisch wird durch Ausziehen mit Aether die Säure entzogen und nach dem Verdunsten des Aethers über das Natriumsalz gereinigt. Die aus verdünntem Alkohol unkrystallisirte Säure hatte den Schmelzpunkt 264° und ist identisch mit der schon bekannten *p*-Jodbenzoësäure²⁾.

$C_7H_5O_2J$. Ber. J 51.20. Gef. J 50.85.

Die durch Oxydation des *o*-Jodtoluols erhaltene Säure hat den Schmp. 160—162° und erwies sich identisch mit der schon dargestellten *o*-Jodbenzoësäure³⁾.

Jodxylol.

Aehnlich wie durch die Chlorirung und Bromirung der drei Xylole die Monohalogenverbindungen mit unsymmetrischer Stellung (1, 2, 4) der Substituenten entstehen⁴⁾, so wurden auch die jodirten Xylole mit analoger Constitution hier erhalten.

Zur Darstellung des Jodmetaxylols, ($J : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$), werden 10 g *m*-Xylol in 80 ccm Benzin (spec. Gewicht 0.7) gelöst und mit 20 g gepulvertem Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade 3—4 Stunden erwärmt. Alsdann wird nach Abdampfung des entjodeten Benzins ein jodirtes Xylol gewonnen, welches behufs Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt wird.

Das so erhaltene farblose Oel wird über Kali fractionirt und siedet bei 220°. Ausbeute 75 pCt.

C_8H_9J . Ber. J 54.74. Gef. J 54.83, 54.67.

Durch Oxydation vorliegenden Jodxylols zur Jodtolylsäure (1, 2, 4) konnte es mit dem von Hammerich⁵⁾ schon dargestellten Jodxylol

¹⁾ Rupp, diese Berichte 29, 1630. ²⁾ Körner, Z. f. Chem. 1868, 327.

³⁾ Wachter, diese Berichte 26, 1744.

⁴⁾ Jacobsen, diese Berichte 17, 2372. Claus Groneweg, Journ. für prakt. Chem. 43, 256. Jacobsen, diese Berichte 18, 1760.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 3118.

(1, 2, 4), für welches der Sdp. 231° angegeben ist, identificirt werden.

2 g Jodxylyl werden mit 3 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.17 6—8 Stunden lang im Schiessrohr auf 180° erhitzt, wonach der Körper in eine krystallisirte Säure verwandelt ist. Die durch Soda gereinigte und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirte Säure schmilzt bei $213-215^{\circ}$ unter Bräunung.

$C_8H_7O_2J$. Ber. J 48.48. Gef. J 47.9.

Der Analyse zu Folge lag eine Jodtoluylsäure vor, die mit der schon bekannten Jodtoluylsäure¹⁾, ($J : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 4$), identificirt werden konnte.

Alle Versuche, durch Oxydation auf directem Wege zur entsprechenden Jodphtalsäure zu gelangen, fielen negativ aus, einerseits wurde nur die Jodtoluylsäure erhalten, andererseits trat bei Anwendung starker Salpetersäure gleichzeitig eine Uebertragung von Jodatomen ein¹⁾, wodurch eine Dijodphtalsäure entstand.

Werden 4 g Jod-*m*-Xylol mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.25 ca. 60 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein fester Körper ab, der bei 214° unter Bräunung schmilzt und sich wieder als Jodtoluylsäure erwies.

$C_8H_7O_2J$. Ber. J 48.48. Gef. J 48.7.

Wird die zur Oxydation verwendete Salpetersäure verstärkt, so tritt gleichzeitig eine Uebertragung von Jod ein²⁾, wohl vergleichbar der jodübertragenden Wirkung concentrirter Schwefelsäure³⁾. Indem ein Theil der Substanz völlig oxydirt wird, kann das hierbei frei gewordene Jod in Gegenwart der concentrirten Salpetersäure in Reaction treten, wodurch im vorliegenden Falle eine Dijodphtalsäure entstand.

4.5 g *m*-Xylol werden mit 10 g Jodschwefel und 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade am Rückfluss 2—3 Stunden erhitzt, durch welche Operation das Jodxylyl entsteht. Der Kolbeninhalt wird sodann unter langsamer Hinzufügung von 25 ccm rauchender Salpetersäure so lange im Oelbade auf $110-115^{\circ}$ erhitzt, bis das am Boden des Kolbens liegende Oel völlig verschwunden und eine klare Lösung entstanden ist.

Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle ab, die in Aether gelöst und durch Ueberführung in das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt werden.

¹⁾ Reverdin, diese Berichte 30, 3000.

²⁾ Reverdin, diese Berichte 30, 3000.

³⁾ Neumann, Ann. d. Chem. 241, 32. Juvalta, diese Berichte 23, Ref. 131. Istrati, Bull. soc. chim. 5, 158.

Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wurde sie aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 190° unter Bräunung und ist der Analyse zu Folge eine Dijodisophtalsäure.

$C_8H_4O_4J_2$. Ber. J 60.76. Gef. J 60.71.

Ihr Kupfersalz, welches aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Kupfersulfat ausfällt, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

Jodorthoxylol, ($CH_3 : CH_3 : J = 1 : 2 : 4$).

13 g o-Xylol, in 50 ccm Benzin gelöst, mit 23 g gepulvertem Jodschwefel und 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 zur Reaction gebracht, gaben nach der Reinigung mittels Wasserdampfdestillation und Fractionirung über Kali 18 g eines farblosen Oeles, welches bei 225° siedet.

Es entsteht hierbei ein jodirtes Xylol, dessen Oxydation, abgesehen von einer Dijodphtalsäure, zur β -Jodphtalsäure führte.

$C_8H_5O_4J$. Ber. C 41.30, H 3.8, J 54.70.

Gef. » 41.14, » 4.2, » 54.25.

Oxydationsversuche.

2.3 g Jodorthoxylol werden mit 4 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.17 (nach der Methode von V. Meyer) 8 Stunden im Schiessrohr auf 180° erhitzt. Durch diese Reaction wird ein Theil der Substanz völlig oxydirt, sodass das hierbei frei werdende Jod in Gegenwart der jodübertragenden Salpetersäure zur Entstehung einer Dijodphtalsäure führt. Diese wurde durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Säure, sowie durch Ueberführung in das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt. Sie schmilzt bei 195° unter Bräunung.

$C_8H_4O_4J_2$. Ber. J 60.76. Gef. J 60.71.

Werden dagegen 4.5 g Jodorthoxylol mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.25 ca. 60 Stunden erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Säure gereinigt werden können. Der Analyse zu Folge lag ein Gemenge einer Monojod- und Dijod-Phtalsäure vor.

Monojodphtalsäure. Ber. J 43.49. Dijodphtalsäure. Ber. J 60.7.

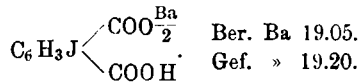
Gef. J 53.3.

Die beiden Säuren konnten durch Ueberführung in ihre Baryumsalze getrennt werden.

Die Säure des schwer löslichen Baryumsalzes schmilzt bei 182° und ist identisch mit der schon bekannten β -Jodphtalsäure¹⁾. Ihr

¹⁾ Edinger, Journ. für prakt. Chem. 53, 387.

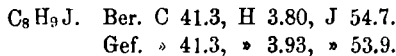
saures, schwer lösliches Baryumsalz wird erhalten aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Ausfällen mit Baryumchlorid.



Die Säure des leicht löslichen Baryumsalzes schmilzt bei 195° unter Bräunung und ist identisch mit der oben beschriebenen Dijodphtalsäure.

Jod-*p*-xylol, ($\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{J} = 1 : 4 : 2$).

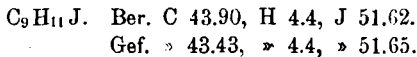
14.5 g *p*-Xylol, in 80 ccm Benzin gelöst, mit 25 g gepulvertem Jodschwefel und 150 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.35 zur Reaction gebracht, lieferten das Monojodxylol als farbloses Oel. Es siedet bei 217°.



Die Ausbeute betrug 70 pCt. der Theorie.

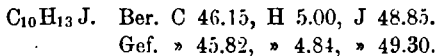
Jodmesitylen, ($\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{J} = 1 : 3 : 5 : 2$).

11 g Mesitylen, in 80 ccm Benzin (spec. Gewicht 0.7) gelöst, werden mit 20 g gepulvertem Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Nach Abdampfung des Benzins wird das Reactionsproduct mit Wasserdampf überdestillirt. Das als gelbliches Oel überdestillirende Product wird nach kurzer Zeit fest und hinterlässt auf Thon das Jodmesitylen in langen, weissen Nadeln, die bei 30.5° schmelzen¹⁾. 70 pCt. Ausbeute.



Joddurol²⁾.

Werden 6 g Durol, in 50 ccm Benzin gelöst, mit 15 g Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich das Monojoddurol, welches mittels Wasserdampfdestillation gereinigt wird. Es scheidet sich in langen, weissen Nadeln ab, die bei 75° schmelzen. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie.



Jodpentamethylbenzol.

Werden 5 g Pentamethylbenzol, in 50 ccm Benzin gelöst, mit 12 g Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 in gleicher Weise behandelt, so hinterbleibt nach Abdunsten des

¹⁾ Töhl, diese Berichte 25, 1522.

²⁾ loc. cit.

Benzins eine gelbliche Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es scheidet sich das Jodpentamethylbenzol in weissen, glänzenden Blättchen ab, die bei 127° schmelzen. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

$C_{11}H_{15}J$. Ber. J 46.35. Gef. J 46.12.

Jodparacymol.

15 g Cymol werden in 80 ccm Benzin gelöst und mit 25 g gepulvertem Jodschwefel und 150 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Es bildet sich neben Oxydationsproducten des Cymols, die noch nicht näher untersucht wurden, ebenfalls ein im Kern jodirtes Cymol. Allerdings ist es bis jetzt, eben wegen des Auftretens seiner Oxydationsproducte, nur gelungen, eine Ausbeute von 30–35 pCt. (des angewandten Cymols) zu erzielen. Das gebildete Jodcymol wird mit Wasserdampf als gelbliches Oel überdestillirt. Es siedet unter einem Druck von 5 mm bei 80° .

$C_{10}H_{13}J$. Ber. C 46.15, H 5.00, J 48.80.

Gef. » 46.11, » 5.22, » 48.25.

Ausser diesen gemischt aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde der Vollständigkeit halber noch das Naphtalin in analoger Weise behandelt.

Jodnaphtalin¹⁾.

20 g Naphtalin werden, in 80 ccm Benzin gelöst, mit 40 g gepulvertem Jodschwefel und 150 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 8–10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und weiterhin analog behandelt, wie die schon beschriebenen Kohlenwasserstoffe.

Nach dem Abdampfen des Benzins (in welchem alle organische Substanz gelöst war) hinterbleibt ein rötlich gefärbtes Oel, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. Eine nähere Untersuchung dieses Rohproductes ergab, dass es ausser 62 pCt. Jodnaphtalin auch Nitronaphtalin enthält.

Alle Versuche, die Entstehung des Nitronaphtalins zu verhindern, führten nicht zum Ziel, denn bei Anwendung verdünnterer Salpetersäure hinterblieben neben dem Nitronaphtalin grössere Mengen unverändertes Naphtalin. Auch konnte eine Trennung der beiden Verbindungen Jodnaphtalin und Nitronaphtalin auf directem Wege nicht vollständig erzielt werden.

Durch öfteres Ausfrierenlassen in einer Kältemischung und schnelles Absaugen konnte auch nur ein Gemenge erhalten werden, welches 84.4 pCt. Jodnaphtalin enthielt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 175. Diese Berichte 14, 804; 19, 135.

Um nun das Jodnaphtalin vollkommen analysenrein zu erhalten, musste das beigemenigte Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin reducirt werden. Zu diesem Zwecke wurde das oben erwähnte rothe Oel in einer Lösung von 50 g Eisenvitriol in ca. 500 ccm Wasser suspendirt und mit Ammoniak übersättigt¹⁾.

Durch Destillation im Wasserdampfstrom destillirt das Jodnaphtalin neben Amidonaphtalin über. Das Oel im Destillat wird abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und durch abermalige Wasserdampfdestillation gereinigt. Es destillirt nun zuerst in sehr geringer Menge β -Jodnaphtalin²⁾ über; dieses scheidet sich in weissen Blättchen ab (Schmp. 54°). Bei weiterer Destillation erhält man sodann das α -Jodnaphtalin als farbloses Oel in grösseren Mengen.

Das Amidonaphtalin bleibt in Form des salzsauren Salzes im Destillationskolben zurück. Die Ausbeute an Jodnaphtalin betrug 15 g.

$C_{10}H_7J$. Ber. C 47.24, H 2.75, J 50.0.
Gef. » 47.26, » 3.01, » 50.6.

Aus den beschriebenen Versuchen geht demnach hervor, dass nach der angegebenen Methode besonders leicht die verschiedenen gemischt-aromatischen Kohlenwasserstoffe im Kern jodirt werden können. In Anbetracht der guten Ausbeuten und der schnellen Durchführbarkeit der Reaction dürfte dieselbe in manchen Fällen schneller zum Ziele führen, als die Einführung des Jodes über die Amidogruppe nach der sogenannten »Sandmeyer'schen Reaction«.

Freiburg i. B., Medicinisch-chem. Univ.-Lab. August 1900.

467. A. Edinger und P. Goldberg:

Ueber die Bromirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nachdem, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt ist, der Jodschwefel unter den dort erwähnten Bedingungen sich als ein geeignetes Jodirungsmittel für conjungirte Kohlenwasserstoffe bewährt hatte, wurde die Verwendung von Bromschwefel und Chlorschwefel unter analogen Bedingungen behufs Halogenisirung der genannten Kohlenwasserstoffe in's Auge gefasst. Hierbei zeigte sich, dass die Chlorirung vermittelt Chlorschwefel eine schlechte Ausbeute lieferte, dagegen ergaben die hier kurz angeführten Versuche mit Brom-

¹⁾ R. Gnœhm, diese Berichte 17, 754.

²⁾ Diese Berichte 14, 804.