

führen, dass das angewendete Salz nach seinen eigenen Angaben noch Anilinsulfat enthielt.

Spear¹⁾ andererseits erhielt bei allen Versuchen viel zu wenig (höchstens 30 pCt.) Phenoläther; weniger deshalb, weil er durchschnittlich weit weniger (meist nur je 5 g) Diazoniumsalz bei einem Versuche verwandte, sondern vor Allem, weil er, von der irrigen Annahme ausgehend, dass die Phenoläther mit den etwa 100° niedriger siedenden Alkoholen nicht merklich flüchtig seien, nicht das alkoholische Destillat, sondern nur das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel genauer untersuchte. Thatsächlich wird aber, wie bei allen unseren Versuchen constatirt wurde, beim Abdestilliren des Alkohols durch Wasser stets in nicht unerheblicher Menge ein Oel gefällt, das nicht (wie wohl Spear annahm) ausschliesslich aus Benzol, sondern vorwiegend aus Phenoläther besteht.

Hiernach gilt für die Zersetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen Folgendes:

Gewöhnliches Benzoldiazonium-Chlorid und -Sulfat geben mit Methylalkohol nur Anisol und gar kein Benzol, mit Aethylalkohol fast nur Phenetol, aber doch bereits etwas Benzol. Brom- und Chlor-Benzoldiazoniumsalz liefern mit Methylalkohol wenig Halogenbenzol und viel Halogenanisol, und mit Aethylalkohol umgekehrt nur Halogenbenzol und kein Halogenanisol.

Die normale Umsetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen ist, danach die Bildung von Phenoläthern, dieselbe wird aber mit zunehmendem Molekulargewicht des reagirenden Alkohols und mit zunehmender Zahl der in den Benzolrest eingeführten Halogenatome bzw. negativen Gruppen allmählich herabgemindert zu Gunsten der Bildung von Kohlenwasserstoffen.

500. C. Willgerodt und Emil Arnold: Bearbeitung des *p*-Nitranilins auf Trijod- und Tetrajod-Benzole, auf das Pentajodbenzol, sowie auf alle zu diesen Verbindungen führenden Zwischenproducte.

(Eingegangen am 5. October 1901.)

Wenn man Paranitranilin auf Polyjodbenzole bearbeitet, so erhält man als erste Zwischenproducte *o*-Jod- und 2,6-Dijod-*p*-Nitranilin. Das Erstere ist von Michael und Norton²⁾ durch Einleiten dampfförmigen Chlorjodes in eine mässig verdünnte, salzsaure, das Letztere

¹⁾ Diese Berichte 83, 2537 [1900].

²⁾ Diese Berichte 11, 113 und 114 [1878].

dagegen durch Einleiten des Chlorjoddampfes in eine Chloroform-Lösung von Paranitranilin gewonnen worden. Im grösseren Maassstabe sind diese Verbindungen von uns nach der Willgerodt'schen Methode dargestellt worden, die dadurch gekennzeichnet ist, dass nicht Chlorjoddampf in die Lösungen aromatischer Basen oder deren Salze eingeleitet wird, sondern dass Chlorjod-Lösungen in die Lösungen der Basen eingetragen und bei niederer oder höherer Temperatur zur Einwirkung gebracht werden. Ausgezeichnet eignen sich für solche Jodirungen Eisessiglösungen der reagirenden Substanzen. Es sind zu diesem Zwecke die Basen oder auch deren Salze in Eisessig zu lösen, mit Eisessig-Chlorjod-Lösungen zu versetzen und, wenn nöthig, so lange zu erwärmen, bis sich die beabsichtigte Umsetzung vollzogen hat.

1. *o*-Jod-*p*-nitranilin, $C_6H_3(NH_2)(J)(NO_2)^4$,

bildet sich schon in der Kälte, wenn man Lösungen, die äquimolekulare Mengen von Chlorjod und *p*-Nitranilin enthalten, vereinigt. Stellt man sich eine kalt gesättigte Lösung von 10 g *p*-Nitranilin in Eisessig dar, so hat man in dieselbe unter stetem Umrühren eine Eisessig-Chlorjodlösung, die 11.77 g Chlorjod enthält, einzutropfeln. Kurze Zeit darauf giesse man die Lösung in 1 L kochendes Wasser, koche auf und filtrire. Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisiren lange, gelbe Nadeln des *o*-Jod-*p*-nitranilins, die bei 105° schmelzen. Dasselbe Product erhält man auch dann, wenn man die doppelte Menge Chlorjod zur Anwendung bringt und das Reaktionsgemisch vor dem Eingiessen in das Wasser nicht erhitzt. Nach dem Filtriren verbleibt alsdann auf dem Filter nur eine geringe Menge gelber Nadeln, die bei 243° schmelzen.

2. 2.6-Dijod-*p*-nitranilin, $C_6H_2(NH_2)(J_2)^{2.6}(NO_2)^4$.

Löst man je 50 g *p*-Nitranilin in 300 ccm auf 60–80° erhitztem Eisessig und fügt zu dieser Lösung unter Umrühren mittels einer Turbine eine Lösung von 115 g Chlorjod in 200 ccm Eisessig, der auf ca. 50° erwärmt ist, so erhitzt sich das Reaktionsgemisch meist bis zum Kochen. Ist das nicht der Fall, so bedarf es nur noch einer geringen Wärmezufuhr, um ein stürmisches Sieden hervorzurnfen, wobei Ströme von Salzsäure entweichen und ein glänzender Krystallbrei sich zu Boden setzt. Beim Nachlassen der Reaction erwärme man das Gefäss mit seinem Inhalte noch ungefähr 2 Stdn. auf einem Wasserbade, giesse denselben darauf in 3 L kochendes Wasser und koche durch Einleiten von Wasserdampf so lange bis etwa frei gewordenes Jod vollständig, Salz- und Essig-Säure zum grössten Theil abgetrieben sind. Der hinterbleibende, rein gelb erscheinende, aus Nadelchen bestehende Rückstand ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser ein vorzügliches Product, das keiner

Reinigung mehr bedarf, um weiter verarbeitet zu werden. Aus Essigester umkrystallisirt, bildet das 2.6-Dijod-*p*-nitranilin citronengelbe Nadeln, die zwischen 243—244° schmelzen und überdies alle Eigenschaften besitzen, die von Michael und Norton bereits bekannt gegeben sind.

A. Trijodbenzole und deren Vorproducte.

I. *symm.*-Trijodbenzol und seine Vorproducte:

1. *symm.*-Dijodnitrobenzol, $C_6H_3(J_2)^{1,3}(NO_2)^5$.

Um aus dem 2.6-Dijod-*p*-nitroanilin das *symm.*-Trijodbenzol darzustellen, musste Ersteres zunächst durch Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff in das *symm.*-Dijodnitrobenzol übergeführt werden. Je 30 g Dijod-*p*-nitranilin werden zu diesem Zwecke in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf 5° abgekühlt und darauf unter schnellem Umrühren mittels einer Turbine im Laufe einer Stunde mit 10—12 g festem Natriumnitrit versetzt. Letzteres ist zu pulverisiren und in Portionen von ungefähr ½ g einzutragen. Das Gefäss ist dabei äusserlich mit Eis so zu kühlen, dass die Temperatur seines Inhaltes circa 5° verbleibt. Eine stärkere Abkühlung beeinflusst die Reaction des Natriumnitrits und kann zu schlechten Ausbeuten führen. Um die Einwirkung des Nitrits zu vollenden, ist es nöthig, nach der Eintragung desselben ohne Kühlung mittels der Turbine noch 1—2 Stdn. zu rühren, bis sich alles Salz gelöst und die Lösung eine Temperatur von 10° angenommen hat. Sobald dies der Fall ist, giesst man das Reaktionsgemisch sehr langsam in 250 ccm kochenden, absoluten Alkohols, verjagt den sich bildenden Aldehyd und den grössten Theil des Alkohols bei mässiger Wärme auf einem Wasserbade und trägt darauf den Rest in Eiswasser ein, wobei sich unreines Dijodnitrobenzol in röthlichen Flocken abscheidet und rasch absetzt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thontellern bei gelinder Wärme getrocknet. Um dieses Product zu reinigen, digerire man es einige Zeit am Rückflusskühler mit Alkohol, filtrire von dem ungelöst bleibenden Dijod-*p*-nitranilin ab und koche das Filtrat noch ½ Stde. mit Thierkohle, sodass man eine hellgelb gefärbte, alkoholische Lösung des *symm.*-Dijodnitrobenzols erhält, woraus sich dasselbe beim Erkalten in Form eines gelben Nadelbreies ausscheidet. Nochmals umkrystallisirt, zeigen die gelben Nadeln den Schmp. 95—96°. Es ist zweckmässig, bei gedachter Reinigung des *symm.*-Dijodnitrobenzols nicht mehr als 30 g auf einmal in Arbeit zu nehmen und die Thierkohle, um Substanzverluste zu vermeiden, mindestens zweimal mit Alkohol auszukochen. Bei dieser Arbeitsweise erhält man durchschnittlich 13 g der reinen Verbindung aus 30 g der unreinen. Das *symm.*-

Dijodnitrobenzol löst sich gut in Aether, Alkohol, Chloroform, heissem Eisessig und Benzol; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

$C_6H_3J_2NO_2$. Ber. J 67.6. Gef. J 67.4.

2. *symm.*-Dijodanilin, $C_6H_3(J_2)^{1,3}(NH_2)^5$.

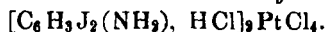
Zur Reduction des *symm.*-Dijodnitrobenzols wurde Zinnchlorür in salzsaurer Lösung verwendet. 55 g Zinnchlorür wurden in 100 cem heisser, concentrirter Salzsäure gelöst und allmählich mit einer heissen, concentrirten, alkoholischen Lösung, die 30 g *symm.*-Dijodnitrobenzol enthielt, versetzt. Nach dem Kochen dieses Gemisches am Rückflusskühler bis zur vollendeten Reaction wurde der grösste Theil des Alkohols bei gelinder Wärme verdampft, darauf die Base bei guter Eiskühlung unter beständigem Umrühren mit Natronlauge gefällt, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Thonteller getrocknet, in Alkohol gelöst, mit Thierkohle ausgekocht und umkrystallisirt. Bei dieser Reinigung erhält man ein ebenso reines Product wie bei der Destillation mit Wasserdampf.

Das *symm.*-Dijodanilin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; es krystallisirt in wasserhellen, lichtempfindlichen Nadeln, die bei 105° (uncorr.) schmelzen. Salze dieser Base bilden sich leicht; dieselben sind so beständig, dass sie selbst beim Kochen mit Wasser nicht zerlegt werden.

Das schwefelsaure *symm.*-Dijodanilin scheidet sich aus heissen Lösungen der Base in verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten in Form glänzender, weisser, lichtempfindlicher Blättchen aus, die sich erst oberhalb 200° unter Freiwerden von Jod zersetzen.

Salzsaures *symm.*-Dijodanilin, aus einer heissen, verdünnten, salzsauren Lösung der Base, die kurze Zeit mit Thierkohle digerirt wurde, erhalten, bildet zarte, weisse, lichtempfindliche Nadeln, die sich, ohne vorher zu schmelzen, oberhalb 200° zersetzen.

Platindoppelsalz des salzsauren *symm.*-Dijodanilins,



Versetzt man eine stark verdünnte, alkoholische Lösung des *symm.*-Dijodanilins mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, das man in der 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure aufgelöst hat, so krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols das Platinchloriddoppelsalz in prachtvollen, gelben Nadeln aus.

$C_{12}H_{12}N_2J_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 17.72. Gef. Pt 17.58.

symm.-Dijodacetanilid, $C_6H_3J_2(NH.CO.CH_3)$.

Kocht man *symm.*-Dijodanilin 5–6 Stunden mit Eisessig, so bildet sich das Anilid. Giesst man die Lösung desselben in viel Eiswasser, so scheidet sich die Verbindung aus und setzt sich rasch zu

Boden. *symm.*-Dijodacetanilid stellt kleine, weisse Nadeln dar, die bei 101—102° (uncorr.) schmelzen. Es ist löslich in Eisessig, Alkohol und Aether.

3. *symm.*-Trijodbenzol, $C_6H_3(J_3)^{1,3,5}$.

Zum Zweck der Darstellung des *symm.*-Trijodbenzols löse man 10 g *symm.*-Dijodanilin in 50 ccm concentrirter Salzsäure auf und füge einige Stückchen Eis zu der Lösung, sodass die Temperatur derselben unter 0° sinkt. Darauf trage man unter Kühlung 3 g festes, gepulvertes Natriumnitrit in Portionen von 0.10 g innerhalb einer Stunde ein. Nach der Einverleibung des Nitrits rühre man das Gemenge ohne weitere Kühlung noch eine Stunde mittels einer Turbine und tröpfe in dasselbe 8 g in 20 ccm Eiswasser gelöstes Jodkalium. Beim allmählichen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50° vollzieht sich die Umsetzung vollständig, und es scheidet sich das Trijodbenzol aus. Zu seiner Reinigung wurde es mit Lauge behandelt, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, in Eisessig gelöst und eine Stunde mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das *symm.*-Trijodbenzol in langen, biegsamen Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren weiss erscheinen. Eine andere Reinigungsweise des ursprünglich erhaltenen und mit Lauge versetzten Trijodbenzols ist die, dass man es mit Wasserdämpfen überdestillirt. Auch durch Sublimation kann man dasselbe vollständig rein gewinnen. Der Schmelzpunkt des auf die eine oder andere Art gereinigten *symm.*-Trijodbenzols liegt bei 180° (uncorr.). Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leichter in heissem Alkohol und kochendem Eisessig.

$C_6H_3J_3$. Ber. J 83.53. Gef. J 83.15.

Da das *unsymmetrische* Trijodbenzol bei 76°, das vicinale, von uns dargestellte, bei 86° schmilzt, so ist anzunehmen, dass Istrati's Präparat, das den Schmelzpunkt 182—184° besitzt und sich ebenfalls schwierig in Chloroform löst, mit dem unsrigen, bei 180° schmelzenden, identisch ist.

Auffallend ist es, dass das von A. v. Baeyer durch Polymerisation des Jodacetylene erhaltenen *symm.*-Trijodbenzol bei 171° schmilzt.

II. *v*-Trijodbenzol und seine Vorproducte.

1. *asymm.*-*v*-Trijodnitrobenzol, $C_6H_2(J_3)^{2,1,6}(NO_2)^4$.

Bei der Ueberführung von 2.6-Dijod-*p*-nitranilin in das 2.1.6-Trijod-4-nitrobenzol löse man 50 g des Ersteren entweder in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure auf und giesse diese Lösung in 300 ccm Wasser, damit sich die feste Verbindung in sehr fein vertheiltem Zustande ausscheidet, oder man schlämme 50 g der zerriebenen Base mit 300 ccm concentrirter Salzsäure auf. Nachdem solche Gemische von

aussen her gut mit Eis gekühlt sind, werden in dieselben 10 g festes, gepulvertes Natriumnitrit in Portionen von 0.20 g innerhalb einer Stunde, unter beständigem Rühren mittels einer Turbine eingetragen, und darauf das Rühren noch eine weitere Stunde fortgesetzt. Nun erst tröpfelt man zu der Diazoverbindung 30 g Jodkalium, gelöst in 60 ccm Eiswasser, erhitzt das Reaktionsgemisch allmählich auf 50° und giesst es darauf unter Umrühren in 3 L Eiswasser. Der abgetrennte Körper wird auf Thontellern getrocknet, in Alkohol gelöst und eine Stunde mit Thierkohle gekocht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man das Trijodnitrobenzol rein, in gelben Nadeln, die bei 105° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Eisessig lösen. Durch Destillation mit Wasserdampf lässt sich die Verbindung ebenfalls reinigen.

$C_6H_2J_3NO_2$. Ber. J 75.97. Gef. J 75.78.

2. *asymm.-v*-Trijodanilin, $C_6H_2(J_3)^{2.1.6}(NH_2)^4$.

Soll *asymm.-v*-Trijodnitrobenzol durch Reduction in *asymm.v.*-Trijodnitranilin übergeführt werden, so löse man 70 g Zinnchlorür in 150 ccm concentrirter, heisser Salzsäure und vereinige mit demselben allmählich eine heisse, alkoholische Lösung von 50 g Trijodnitrobenzol. Nach beendeter Reaction verjage man den Alkohol bei gelinder Wärme auf einem Wasserbade und übersättige alsdann die rückständige Masse unter Kühlung mit Natronlauge. Der auf einem Thonteller getrocknete Rückstand ist mit Alkohol auszuziehen, die Lösung mit Thierkohle zu kochen und die daraus gewonnene Substanz aus Aether nochmals umzukrystallisiren. Das auf diese Weise gewonnene Trijodanilin stellt rein weisse, ausserordentlich lichtempfindliche Nadeln dar, die bei 78° (uncorr.) schmelzen, sich in Alkohol und Aether leicht lösen und sich mit Wasserdampf überdestilliren lassen.

Die Salze dieser Base fallen krystallinisch aus, wenn man verdünnte, alkoholische Lösungen derselben mit concentrirten, wässrigen Lösungen von Säuren versetzt und die Gemische der freiwilligen Verdunstung überlässt. Beim Stehen an der Luft und beim Kochen mit Wasser zersetzen sich diese Salze. Das schwefelsaure Trijodanilin krystallisirt in weissen Blättchen, die sich durch den Einfluss der Luft und des Lichts leicht röthen; es schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Das salzsaure Salz bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen ebenfalls unter Zersetzung schmelzen. Platindoppelsalz des salzsauren *asymm.-v*-Trijodanilins: Versetzt man eine stark verdünnte Lösung der Base in Aether-Alkohol mit einer Lösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt beim Verdunsten der Lösungsmittel das Platindoppelsalz in schönen, röthlichen Nadeln aus.

$C_{12}H_{10}N_2Cl_6J_6Pt$. Ber. Pt 14.37. Gef. Pt 14.5.

asymm.-v.-Trijodacetanilid entsteht durch längeres Kochen der Base mit Eisessig. Aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln, die bei 135° (uncorr.) schmelzen.

An dieser Stelle soll nicht unerwähnt gelassen werden, dass sich das *symm.-Dijodanilin* und das *asymm.-v.-Trijodanilin* mit Hilfe der Skraup'schen Synthese leicht auf die entsprechenden Chinoline verarbeiten lassen.

Das *symm.-Dijodanilin* führt auf diesem Wege zum *m-α-Dijodchinolin*, das aus heissem Alkohol in schönen, weissen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen sublimirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 132° (uncorr.). Seine Salze bilden sich leicht in verdünnten, heissen Säuren und krystallisiren beim Erkalten der Lösungen aus. Auch das Jod- und Chlor-Methylat dieses Chinolins wurden dargestellt; beide schmelzen oberhalb 250° unter Zersetzung.

Aus dem *asymm.-v.-Trijodanilin* wurde das *m-p-α-Trijodchinolin* gewonnen, das aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, die bei 102° (uncorr.) schmelzen. Auch von diesem Chinolin haben wir bereits eine Reihe von Salzen dargestellt. Von beiden vorstehenden Chinolinen sind die Jodbestimmungen gemacht worden, wodurch das Vorhandensein von 2 und 3 Jodatomen in denselben mit Sicherheit nachgewiesen ist. Die weitere Verarbeitung dieser Chinoline behalten wir uns vor und weisen schon jetzt darauf hin, dass das Jod in denselben so fest sitzt, dass sie sich nitriren lassen. Damit ist selbstverständlich der Weg zur Darstellung von Polyjodchinolinen angebahnt.

Schliesslich sei in Bezug auf die Verarbeitung von Jodanilinen auf Jodchinoline noch mitgetheilt, dass das *m-Dijod-p-diamidobenzol*, $C_6H_2(J_2)^{2,6}(NH_2)_2^{1,4}$, der Skraup'schen Synthese nicht unterworfen werden kann, ohne sich unter Jodentwicklung zu zersetzen.

3. *v.-Trijodbenzol*, $C_6H_3(J_3)^{1,2,3}$.

Aus dem *asymm.-v.-Trijodanilin* lässt sich das *symm.-Trijodbenzol* gewinnen, indem man die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. — Da die Dijod- ebenso wie die Tetrajod-Aniline gegen concentrirte Schwefelsäure sehr empfindlich sind, so ist es nicht rathsam, dieselben in reiner concentrirter Schwefelsäure zu diazotiren. Aus gedachtem Grunde haben wir deshalb zu unseren Arbeiten ein Gemisch, bestehend aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol, also gewissermaassen Aetherschwefelsäure, in Anwendung gebracht.

20 g *asymm.-v.-Trijodanilin* wurden unter guter Kühlung und unter fortwährendem Umrühren mittels einer Turbine in 50 ccm des Schwefelsäure-Alkohol-Gemisches eingetragen und die auf 5° abgekühlten Ma-

terien im Verlaufe einer Stunde nach und nach mit 5 g fein gepulvertem Natriumnitrit versetzt. Beim Zusatz des Nitrits hat man stets darauf zu achten, dass die Temperatur 5° nicht überschreitet. Nachdem das Rühren mit der Turbine noch 3—4 Stunden fortgesetzt worden ist, trüfele man das ganze Reaktionsgemisch in 250 ccm kochenden, absoluten Alkohol und filtrire nach einigem Stehen von dem sich abscheidenden Natriumsulfat ab. Nachdem dann bei gelinder Wärme der Aldehyd und ein grosser Theil des Alkohols abgetrieben worden sind, vereinige man den Rückstand mit verdünnter, durch Eis gekühlter Natronlauge. Nachdem das gefällte Trijodbenzol ausgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet worden ist, wird es in Alkohol gelöst und einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Die aus dieser alkoholischen Lösung gewonnenen Krystalle sind noch nicht vollkommen farblos und müssen nochmals umkrystallisirt werden; es ist dabei von Vortheil, dass der alkoholischen Lösung so lange Wasser zugesetzt wird, bis Trübung entsteht. — Das reine *v*-Trijodbenzol krystallisirt in weissen, leichtempfindlichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 86° (uncorr.) liegt, seien sie durch Krystallisation oder Sublimation gewonnen; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

$C_6H_3J_3$. Ber. J 83.53. Gef. J 83.32.

Noch sei erwähnt, dass Istrati ein zweites Trijodbenzol gefunden hat, das bei 83—84° schmilzt; ob dasselbe mit der vicinalen Verbindung identisch ist, ist nicht festgestellt worden.

B. Tetrajodbenzole und deren Vorproducte.

I. *asymm.*-Tetrajodbenzol, $C_6H_2(J_4)^{1.2.4.6}$.

Das Ausgangsmaterial für das *asymm.*-Tetrajodbenzol ist das *asymm.*-*v*-Trijodanilin. Bei der Darstellung des Ersteren trage man 20 g des Trijodanilins und einige Stückchen Eis in 100 ccm concentrirter Salzsäure ein und versetze das unter 0° abgekühlte Gemisch zum Zweck der Diazotirung in der früher schon beschriebenen Weise mit 5 g gepulvertem Natriumnitrit. Erst dann, wenn nach dem Eintragen des Nitrits noch 2 Stunden tüchtig gerührt worden ist, tröpfe man zu der Diazoverbindung 10 g in 20 ccm Eiswasser aufgelöstes Jodkalium; darauf erbitze man das Reaktionsgemisch allmählich auf 50° und giesse es in 2 L Eiswasser. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen auf einem Thonteller, löse man das unreine Präparat in Eisessig und koche es mit Thierkohle. Die aus dem Eisessig ausfallenden Krystalle sind noch nicht vollständig rein und müssen deshalb nochmals aus Eisessig oder Aether umkrystallisirt werden. Auch durch Sublimation kann man diese Verbindung rein erhalten. Der Schmelzpunkt des *asymm.*-Tetrajodbenzols liegt bei 148° (uncorr.); es

ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht löslich dagegen in kochendem Eisessig.

$C_6H_2J_4$. Ber. J 87.24. Gef. J 87.06.

II. *symm.-Tetraiodbenzol und seine Vorproducte.*

1. *m*-Dijod-*p*-diamidobenzol, $C_6H_2(J_2)^{2.6}(NH_2)^{1.4}$

Reducirt man das 2.6-Dijod-*p*-nitranilin mit Zinnchlorür und Salzsäure, so gelangt man zu dem 2.6-Dijod-1.4-diamidobenzol. Man verfähre hierbei folgendermaassen: Man trage 50 g 2.6-Dijodparanitranilin in eine Lösung von 90 g Zinnchlorür in 500 ccm concentrirter Salzsäure ein und erwärme vorsichtig so lange, bis vollständige Lösung eingetreten ist oder bis die anfangs gelb gefärbte Mischung rein weiss erscheint; ist dies der Fall, so ist die Reduction beendet. Nach dem Erkalten setzt man das gekühlte Zinndoppelsalz mit Natronlauge um, wobei die Base, sobald stark alkalische Reaction eingetreten ist, zum grössten Theil ausfällt.

Um das *m*-Dijod-*p*-diamidobenzol rein zu gewinnen, hat man das Rohproduct abzufiltriren, auszuwaschen und aus kochend heissem Wasser umzukrystallisiren. Es stellt alsdann weisse, sehr lichtempfindliche Nadeln dar, die bei 108° (uncorr.) schmelzen und sich in Alkohol und Aether leicht lösen.

Wenngleich diese Base zwei Amidogruppen enthält, so gelang es un- doch nicht, Salze derselben zu gewinnen; auch eine Acetylverbindung konnte durch Kochen mit Eisessig nicht erhalten werden.

Behandelt man das *m*-Dijod-*p*-diamidobenzol in der Kälte mit einer Chromsäurelösung, so entsteht schon binnen kurzer Zeit Dijodchinon, das aus Aether, von welchem es aufgenommen wird, in prachtvoll goldglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 178° (uncorr.) schmelzen; dasselbe ist somit mit dem von Seifert¹⁾ aus dem 2.6-Dijod-*p*-amidophenol und mit dem von Kehrman²⁾ aus der Dijod-*p*-phenolsulfonsäure dargestellten 2.6-Dijodchinon identisch. Durch die Oxydation unserer Verbindung mit Chromsäure ist also der Beweis geliefert, dass in ihr das 2.6-Dijod-*p*-phenyldiamin vorliegt.

2. Tetraiod-*p*-phenyldiamin, $C_6(J_4)^{2.3.5.6}(NH_2)_2^{1.4}$.

Wie man das Nitranilin mit 2 Mol.-Gew. Chlorjod in das Dijod-*p*-nitranilin überführen kann, so vermag man auch aus dem *m*-Dijod-*p*-phenyldiamin mittels zweier Mol.-Gew. Chlorjod das Tetraiod-*p*-phenyldiamin darzustellen. Man erwärme zu diesem Zwecke 20 g Dijoddiamidobenzol mit 100 ccm Eisessig auf 60° , füge darauf nach und nach eine warme Lösung von 18 g Chlorjod in 50 ccm

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 28, 234.

²⁾ Ebend. 37, 336.

Eisessig hinzu und erwärme das Ganze zum Kochen. Nachdem man dann weiter mit 50 ccm Wasser versetzt und noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, giesse man das ganze Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in überschüssige, durch Eisstücke gekühlte Natronlage. Schon nach einigen Stunden kann man dann den dunklen Niederschlag auf einem Filter sammeln, auswaschen und auf einem Thonteller trocknen. — Digerirt man eine Lösung der so gewonnenen, dunkel gefärbten Substanz in Aether-Weingeist mit Thierkohle, so wird das Filtrat wieder farblos. Die Base ist aber so lichtempfindlich, dass aus ihren Lösungen immer nur dunkle Krystalle erhalten werden, die gegen 152° (uncorr.) schmelzen. Sie löst sich schwer in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. — Dadurch, dass sich diese Verbindung, wie weiter unten beschrieben werden wird, in das *symm.*-Tetraiodbenzol überführen lässt, ist bewiesen, dass in ihr das Tetraiod-*p*-phenyldiamin vorliegt.

3. *symm.*-Tetraiodbenzol, $C_6H_2(J_4)^{1,2,4,5}$.

Zur Darstellung des *symm.*-Tetraiodbenzols kann man dasjenige Tetraiod-*p*-diamidobenzol verwenden, das nach dem Ausfällen mit Lauge erhalten wird. Interessant ist es, dass sich beide Amidogruppen in einer Operation diazotiren und dann weiter durch Jod ersetzen lassen. Die Diazotirung geschieht in der Weise, dass man 20 g Tetraioddiamidobenzol in 50 ccm des bereits oben beschriebenen Schwefelsäure-Alkohol-Gemisches einträgt und darauf sehr langsam, nach und nach unter guter Kühlung (5°) und unter stetem Umrühren mittels einer Turbine mit 10 g gepulvertem Natriumnitrit versetzt. Nach dem Eintragen des Nitrits ist das Mischen mit der Turbine noch 3 Stunden fortzusetzen, damit die Diazotirung eine möglichst vollständige werde, und dann erst wird das Reaktionsgemisch in 25 ccm kochenden, absoluten Alkohols eingegossen und weiter ganz genau so verfahren, wie es bei der Darstellung des *v*-Triiodbenzols angegeben worden ist.

Das aus Aether umkrystallisirte und durch Sublimation dann noch weiter gereinigte, in weissen Nadeln krystallisirende *symm.*-Tetraiodbenzol schmilzt bei 165° (uncorr.). Es ist etwas lichtempfindlich; in Alkohol und Aether ist es nur schwer löslich.

$C_6H_2J_4$. Ber. J 87.24. Gef. J 87.05.

III. *v*-Tetraiodbenzol und seine Vorproducte.

1. Das *asymm.*-*v*-Triiodanilin,

das bereits bei der Darstellung des *v*-Triiodbenzols beschrieben ist, ist von uns auch als Ausgangsmaterial für das *v*-Tetraiodbenzol verwendet worden.

2. 2.3.4.5-Tetraiodanilin, $C_6H(J_4)^{2.3.4.5}(NH_2)^1$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man 20 g *asymm.-v*-Triiodanilin mit 100 ccm concentrirter Salzsäure fein verreibt und darauf unter tüchtigem Umrühren und unter Kühlung mit 7 g Chlorjod, gelöst in 20 ccm Eisessig, versetzt. Nach vollendeter Reaction übersättigt man die Salzsäure, in der das Tetraiodanilin etwas löslich ist, unter starker Kühlung behutsam mit Natronlauge, löse die ausfallende Base in Alkohol und koche sie in dieser Lösung mit Thierkohle. Aus dem Filtrat krystallisirt das Tetraiodanilin in Form schöner Nadeln, die bei 92° (uncorr.) schmelzen und sich am Lichte bald violett färben. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Das Platindoppelsalz konnte von dieser Base nicht gewonnen werden.

3. *v*-Tetraiodbenzol, $C_6H_2(J_4)^{1.2.3.4}$.

Dasselbe wird in ganz analoger Weise aus dem Tetraiodanilin, wie das *v*-Triiodbenzol aus dem *asymm.-v*-Triiodanilin dargestellt. Man löse somit 10 g Tetraiodanilin in 30 ccm des bezeichneten Gemisches von absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auf und versetze die Lösung genau nach der schon früher gegebenen Vorschrift mit 3 g Natriumnitrit. Durch Kochen mit absolutem Alkohol geht die Diazoverbindung in das *v*-Tetraiodbenzol über, das nach der Abscheidung aus der Lösung durch Umkrystallisiren und Sublimiren rein erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 114° (uncorr.). In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich.

$C_6H_2J_4$. Ber. J 87.24. Gef. J 87.01.

Istrati hat nach seiner Methode zwei Tetraiodbenzole gewonnen, die bei 220° und 247° schmelzen, während unsere Producte die Schmelzpunkte 148°, 165° und 114° besitzen. — Da nach der Benzoltheorie nur drei isomere Tetraiodbenzole existiren können, so ist es nicht zweifelhaft, dass auf der einen oder anderen Seite bei den Arbeiten Fehler vorgekommen sein müssen. Es ist deshalb unerlässlich, die Darstellung der Tetraiodbenzole von beiden Seiten zu wiederholen, um die vorliegenden Widersprüche aufzuklären.

C. Pentajodbenzol, C_6HJ_5 .

Um das Pentajodbenzol zu erhalten, verfähre man folgendermaassen: Man trage 10 g 2.3.4.5-Tetraiodanilin in 50 ccm concentrirter Salzsäure, die durch einige Stückchen Eis gekühlt ist, ein, füge 1.5 g gepulvertes Natriumnitrit hinzu und rühre darauf noch 2 Stunden kräftig mittels einer Turbine um. Die so erzeugte Diazoverbindung wird in Pentajodbenzol übergeführt, wenn man sie nach und nach in eine Lösung von 4 g in 10 ccm Eiswasser gelöstes Jodkalium gießt, auf 40° erhitzt und schliesslich das ganze Reaktionsgemisch

mit 2 L Eiswasser vereinigt. Das sich ausscheidende Pentajodbenzol ist in heissem Alkohol zu lösen und einige Zeit mit Thierkohle zu kochen. Durch Umkrystallisiren und Sublimiren erhält man es in weissen, bei 172° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, die sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und heissem Eisessig lösen.

C₆HJ₅. Ber. J 89.65. Gef. J 89.56.

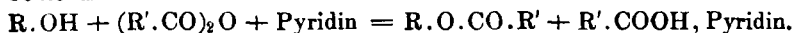
Freiburg i. B., den 3. October 1901.

501. A. Verley und Fr. Bölsing: Ueber quantitative Esterbildung und Bestimmung von Alkoholen resp. Phenolen.

(Eingegangen am 14. October 1901.)

Es ist bekannt, dass ein Gemisch von Alkoholen resp. Phenolen mit organischen Säureanhydriden in der Kälte nur langsam reagirt.

Wir haben nun beobachtet, dass ein Zusatz von Pyridin dieses Gemisch sofort in lebhaftere Reaction versetzt, indem unter starker Temperaturerhöhung fast momentan und sehr oft in quantitativer Ausbeute die betreffenden Ester entstehen:



Das freiwerdende Halbmolekül Anhydrid combinirt sich sofort mit dem Pyridin zu einem neutralen Salz; es fehlt also jede Möglichkeit, den gebildeten Ester wieder zu verseifen.

Diese Reaction, die wir bisher nur mit dem Essigsäureanhydrid verfolgt haben, scheint einer sehr weiten Anwendung fähig zu sein; trotzdem gehen wir nicht so weit, wo es sich um eine Darstellung der Ester handelt, sie mehr als die bekannten Wege zu empfehlen; wohl aber möchten wir sie als eine quantitative Bestimmungsmethode für Alkohole resp. Phenole vorschlagen. Speciell in der Untersuchung der ätherischen Oele bietet diese Methode gegenüber der bisher üblichen Bestimmung der Alkohole (Acetylirung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Auswaschen des Esters und nachfolgende Verseifung) den Vortheil, viel weniger Zeit und Material zu erfordern.

Beschreibung der Methode.

Wir stellten uns zunächst durch Vermischen von ca. 120 g Essigsäureanhydrid mit ca. 880 g Pyridin eine Säurelösung (»Mischung«) her, die bei Verwendung wasserfreier Materialien gänzlich ohne gegenseitige Einwirkung bleibt. Versetzt man diese Mischung mit Wasser, so wird das Anhydrid sofort unter Bildung von Pyridinacetat verseift, welches seinerseits durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin zerfällt: