

508. C. Willgerodt und Waldemar Ernst: Ueber Derivate des *symm.*-Dijodnitrobenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 11. October 1901.)

I. Jodosverbindungen.

1. *symm.*-Monojodnitrophenyljodidchlorid,  
 $C_6H_3J(NO_2)(JCl_2)$ .

Da sich das *symm.*-Dijodnitrobenzol verhältnissmässig schwer in den für die Chlorirung gebräuchlichen Lösungsmitteln auflöst, so verursachte es anfangs Schwierigkeiten, das Jodidchlorid zu erzeugen. Versuche, den Jodkörper in ätherischen Lösungen zu chloriren, mussten aufgegeben werden, weil bei der Einleitung des Chlors selbst dann noch Selbstentzündung des Aethers eintrat, wenn der- selbe mit etwas Eisessig versetzt wurde. — Chlorirt man in einer warmen Eisessiglösung, die man während des Chloreinleitens erkalten lässt, so fällt ein Product aus, das nur ungefähr die Hälfte des Chlors vom Monojodidchlorid enthält; mit demselben scheidet sich also gleichzeitig *symm.*-Dijodnitrobenzol aus dem Eisessig aus. — Ein von unverändertem Ausgangsmaterial fast freies Jodidchlorid wurde auf folgende Weise erhalten: Etwa 15 g *symm.*-Dijodnitrobenzol wurden bei ca. 30° mit soviel Eisessig digerirt, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Der Rückstand wurde abfiltrirt, und das noch warme Filtrat, um die Ausscheidung des Jodkörpers beim Abkühlen zu verhindern, mit etwa  $\frac{1}{4}$  seines Volumens Chloroform versetzt. Aus dieser, durch Eis gekühlten Lösung fiel nun nach längerem Einleiten von Chlor ein hellgelber Krystallbrei aus, der abgesogen und mit wenig Chloroform ausgewaschen wurde. Die Ausbeute an dem auf diesem Wege erhaltenen, fast ganz reinen *symm.*-Jodnitrophenyljodidchlorid betrug etwa 50 pCt. Es bildet kleine, gelbe, nadelförmige Krystalle, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Bei längerem Liegen an der Luft und noch schneller beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen zersetzt es sich, indem unter fortwährender Chlorabgabe der Jodkörper zurückgebildet wird.

$C_6H_3NO_2J_2Cl_2$ . Ber. Cl 15.92. Gef. Cl 14.53, 15.51.

Wenn gleich es Willgerodt gelungen ist, das *p*-Dijodbenzol, und Willgerodt und Desaga das *m*-Dijodbenzol in die entsprechenden Phenylendijodidtetrachloride überzuführen, so sind doch alle Versuche, ein *symm.*-Nitrophenylendijodidtetrachlorid zu erhalten, erfolglos gewesen. Die Unfähigkeit des *symm.*-Nitrodijodbenzols, ein Tetrachlorid zu bilden, ist der stark elektronegativen Nitrogruppe zuzuschreiben. Ersetzt man dieselbe durch Jod und behandelt das *symm.*-Trijodbenzol mit Chlor, so entsteht das *symm.*-Jodphenylendijodidtetrachlorid. Andererseits findet die obige Annahme eine Bestätigung da-

durch, dass sich das *o-p*-Dinitrojodbenzol nicht mehr in ein Jodidchlorid verwandeln lässt<sup>1)</sup>.

2. *symm.*-Monojodnitrojosobenzol,  $C_6H_3J(NO_2)(JO)$ .

Vorstehende Jodosobase entsteht dadurch, dass man das Jodidchlorid entweder mit 2-procentiger Natronlauge oder besser noch mit einer gelinde wirkenden Natriumcarbonatlösung behandelt; mit Letzterer wird fast eine reine Jodosoverbindung erzeugt. Behandelt man dagegen das Jodidchlorid mit einer 10-procentigen Natronlauge, dann erhält man ein ziegelrothes Pulver, das sich schwer reinigen lässt. Zur Entfernung des zurückgebildeten Dijodnitrobenzols hat man das Rohproduct mehrmals mit Aether auszuschütteln.

Das *symm.*-Jodnitrojosobenzol stellt ein bellgelbes Pulver dar, das sich durch seinen Jodosogeruch und durch seine Unlöslichkeit in neutralen Lösungsmitteln auszeichnet. Ueber der Flamme erhitzt, verpufft es; im Schmelzpunktsröhrchen dagegen schmilzt es beim Erwärmen unter Zersetzung bei 118° (uncorr.).

$C_6H_3NO_3J_2$ . Ber. O, act., 4.09. Gef. O, act., 3.51 (rothe Sbst.), 3.84 (gelbe Sbst.).

3. Essigsäures *symm.*-Monojodnitrojosobenzol,  
 $C_6H_3J(NO_2).J(O.CO.CH_3)_2$

In Eisessig löst sich das *symm.*-Monojodnitrojosobenzol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung seines Acetats. Beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt das Salz mit geringen Mengen von *symm.*-Dijodnitrobenzol aus. Um Letzteres zu entfernen, ist das Gemenge mit Aether auszuschütteln und der Rückstand in Chloroform zu lösen. Aus dieser Lösung krystallisirt das Acetat in farblosen Blättchen, die bei 172° (uncorr.) schmelzen; es ist unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Eisessig und Chloroform.

$C_{10}H_9NO_6J_2$ . Ber. O, act., 3.25. Gef. O, act., 3.18.

4. Basisch schwefelsäures *symm.*-Monojodnitrojosobenzol,  
 $[C_6H_3J(NO_2)(J.OH)]_2(SO_4)$ .

Verreibt man *symm.*-Monojodnitrojosobenzol mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich schon nach kurzer Zeit ein eigenthümlicher Geruch, und die anfangs gelb gefärbte Substanz wird heller. Im Verlaufe eines Tages wird das gelbe, amorphe Pulver, wenn es von Zeit zu Zeit tüchtig umgerührt wird, in eine weisse, plastische Masse, in das basische Sulfat, verwandelt, das sich in verdünnter Schwefelsäure etwas löst und aus derselben in Form einer Gallerte sich abscheidet. In Wasser und in den gewöhn-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 160 [1886].

lichen Lösungsmitteln ist das basische Sulfat schwer löslich; bei 105° färbt es sich dunkel; bei 145° (uncorr.) schmilzt es unter Zersetzung.

$C_{12}H_8N_2O_{10}SJ_4$ . Ber. O, act., 3.64,  $SO_4$  10.91.

Gef. » » 3.50, 3.33, » 10.50, 10.66.

5. Basisch salpetersaures *symm.*-Monojodnitrojosobenzol,  
 $C_6H_3J(NO_2) \cdot J(OH)NO_3$ .

Zur Darstellung des basischen Nitrats verreise man *symm.*-Jodnitrojosobenzol mit verdünnter Salpetersäure, wobei dasselbe ein ähnliches Verhalten wie bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zeigt. Zur Reinigung ist das weisse Nitrat abzufiltriren, schnell zwischen Fliesspapier abzapressen und darauf mit viel Aether auszuschütteln. Aus dem salpetersauren Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen noch etwas salpetersaures Salz in Form einer gallertartigen Masse ab.

Das basisch salpetersaure *symm.*-Jodnitrojosobenzol ist ein weisses, amorphes Pulver, das nur wenig in Wasser löslich und so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt es bei 78° zusammenzuschrumpfen, bei 104° (uncorr.) bläht es sich auf und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Lässt man das feuchte Salz an der Luft liegen, so wird es gelblich und geht schon in einigen Tagen in die Jodoverbindung über.

$C_6H_4N_2O_6J_2$ . Ber. O, act., 3.52, N 6.17.

Gef. » » 3.65, » 5.86.

6. Basisch chromsaures *symm.*-Monojodnitrojosobenzol,  
 der Formel



Löst man *symm.*-Jodnitrojosobenzol in wenig kaltem Eisessig und fügt zu dieser Lösung eine Lösung von Kaliumdichromat, so fällt ein orangefarbenes, basisch chromsaures Salz der oben verzeichneten Formel aus. Der pulverförmige Niederschlag ist schnell abzufiltriren, mit Wasser nachzuwaschen und auf einem Thonteller zu trocknen; er explodirt schon bei 81° (uncorr.). Diese Verbindung ist sehr unbeständig; schon nach wenigen Tagen färbt sie sich dunkel.

Bei der Chrombestimmung ist das Salz in Salzsäure zu lösen und die Chromsäure durch Zusatz von Alkohol zu reduciren.

$C_{12}H_8N_2O_{10}J_2Cr$ . Ber. Cr 5.78. Gef. Cr 5.56.

7. Basisch chromsaures *symm.*-Monojodnitrojosobenzol  
 der Formel



Dieses basische Salz unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch seine braune Farbe und durch seinen Explosionspunkt, der bei

88° (uncorr.) liegt. Es ist ein braunes Pulver, das explosiver und zersetzlicher als das vorige Chromat ist. — Ein Jodososalz von analoger Zusammensetzung ist bisher noch nicht dargestellt worden. — Man erhält es, wenn man *symm.*-Jodnitrojodosobenzol mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig verreibt; hierbei färbt sich das gelbe Jodosopulver bald dunkler, bis es nach halbtägigem Stehen eine braune Färbung angenommen hat. Das entstandene Chromat ist abzufiltrieren, mit Eisessig auszuwaschen und auf einem Thonteller cherben im Exsiccator schnell zu trocknen.

Beim Analysiren ist auch hier die Chromsäure, wie bei der vorhergehenden Verbindung, mit Salzsäure und Alkohol zu reduciren.

$C_{12}H_6N_2O_9J_2Cr$ . Ber. Cr 5.90. Gef. Cr 6.13, 6.04.

## II. *symm.*-Monojodnitrojodobenzol, $C_6H_4J(NO_2)(JO_2)$ .

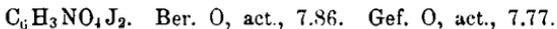
Bei der Darstellung des *symm.*-Jodnitrojodobenzols verfähre man folgendermaassen: Man trage frisch bereitetes Jodidchlorid in eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium ein und rühre das Reaktionsgemisch ungefähr 48 Stunden mit der Turbine. Ein Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beschleunigt die Umsetzung. Das Jodidchlorid verliert dabei allmählich seine gelbe Farbe und geht in eine fast weisse, flockige Masse über; dieselbe ist abzufiltrieren und mit verdünnter Essigsäure und Wasser auszuwaschen. — Nach der Methode von Bamberger und Hill<sup>1)</sup>, also mit dem Caro'schen Reagens, lässt sich das *symm.*-Dijodnitrobenzol nicht oxydiren. Bei einem diesbezüglichen Versuche wurden 5 g des Jodkörpers mit einer Lösung von 56 g Kaliumpersulfat in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 90 g Eis gerührt. Es zeigte sich jedoch, dass sich der Jodkörper selbst nach 2-tägiger Bearbeitung nicht im geringsten verändert hatte.

Wenngleich es dem Einen von uns im Verein mit Desaga gelungen ist, das *m.*-Dijodbenzol durch längere Einwirkung von unterchloriger Säure zum *m.*-Dijodobenzol zu oxydiren, so vermochten wir das *symm.*-Dijodnitrobenzol mit demselben Reagens nicht auf die gleiche Oxydationsstufe zu erheben, wenngleich wir die unterchlorige Säure während eines 2 Wochen lang fortgesetzten Versuches öfters erneuerten. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass auch in diesem Falle die Nitrogruppe der Oxydation des zweiten Jodatomes im Wege steht, und dass dieselbe einen hemmenderen Einfluss auf den Oxydationsprocess ausübt als ein an derselben Stelle stehendes Jodatome

In Bezug auf die Eigenschaften des *symm.*-Jodnitrojodobenzols sei mitgetheilt, dass es ein schwach gelblich gefärbtes Pulver ist, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 533 [1900].

in Wasser und Eisessig schwer löslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist; es explodirt lebhaft bei 187° (uncorr.).



### III. Jodiniumverbindungen.

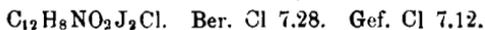
a) *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumhydroxyd,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{J.OH.}$

Reine, stark alkalisch reagierende, wässrige Lösungen der Base erhält man durch Umsetzung des salzsauren oder jodwasserstoffsäuren Salzes mit Silberoxyd. Wasserfrei lässt sich dieses Jodiniumhydroxyd nicht darstellen, da selbst beim freiwilligen Eindunsten der wässrigen Lösungen Zersetzung desselben eintritt. — Auch durch Verreiben und Rühren äquimolekularer Mengen von *symm.*-Jodnitrojosobenzol und Jodobenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser erhält man schon nach  $\frac{1}{2}$  Tage eine stark alkalisch reagierende Lösung der Base. Bei längerem Rühren des Gemisches nimmt dann aber die Alkalität in dem Maasse ab, als sich das jodsäure Salz bildet und Silberoxyd sich abscheidet. — Da das Jodobenzol in warmem Wasser leichter löslich ist, so werden die vorstehenden Reactionen sehr beschleunigt, wenn man das Gemisch der Substanzen auf etwa 60° erwärmt. Durch zeitiges Abfiltriren des Silberoxyds, des entstandenen Silberjodats und der ungelösten Jodoso- und Jodo-Verbindung erhält man die Base in wässriger Lösung. Durch wiederholtes Behandeln des auf dem Filter verbleibenden Rückstandes mit Wasser von 60° kann man die Ausbeute an Base erhöhen.

2. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumchlorid,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{J.Cl.}$

Das Chlorid haben wir auf zweierlei Weise erhalten: 1) Es wurde *symm.*-Jodnitrophenyljodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl und Wasser verarbeitet. Das hierbei entstehende Chlorid der Jodiniumbase geht in die wässrige Lösung, die von dem sich ausscheidenden Phenylquecksilberchlorid abzufiltriren ist. 2) Die Lösung der Base wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei sich das salzsaure Salz in Flocken abscheidet. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, weisse Nadeln, die sich zu sternförmigen Aggregaten vereinigen. Auch in Alkohol und Chloroform ist das Chlorid leicht löslich; es schmilzt bei 131° (uncorr.).



3. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumbromid,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{J}.\text{Br}$ ,

entsteht durch Zusatz von Bromkalium zur Jodiniumhydroxydlösung. Wird das nach kurzer Zeit ausfallende gelbe Pulver aus heissem Wasser umkrystallisirt, so erhält man kleine, weisse Nadeln, die bei  $211^\circ$  schmelzen und sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol lösen; in Aether sind sie unlöslich. — Das als Säurerest gebundene Brom lässt sich aus einer mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung des Salzes mit Silbernitrat fällen.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2\text{J}_2\text{Br}$ . Ber. Br 15.04. Gef. Br 14.87.

4. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumjodid,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{J}.\text{J}$ .

Das Jodid gewinnt man dadurch, dass man Lösungen der Jodiniumbase oder ihrer Salze mit Jodkaliumlösungen versetzt. — Frisch gefällt, stellt es ein weisses, amorphes Pulver dar, das sich bei  $120^\circ$  dunkler färbt und bei  $152^\circ$  (uncorr.) schmilzt. Dieses Salz ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol; von Chloroform und heissem Wasser wird es leichter aufgenommen; aus Letzterem scheidet es sich beim Erkalten in Flocken aus.

Der Gesamtjodgehalt wurde nach Carius bestimmt.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2\text{J}_3$ . Ber. J 65.80. Gef. J 65.60.

5. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumperjodid,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{J}.\text{J} < \underset{\text{J}}{\text{J}}$ .

Verreibt man das einfache Jodid mit alkoholischer Jodlösung und erwärmt darauf etwas, so geht die Verbindung in Lösung, und aus dem Filtrat krystallisirt das Perjodid in Form kleiner, rother, diamantglänzender, würfelförmlicher Gebilde, die sich bei  $160^\circ$  (uncorr.) unter lebhafter Entwicklung von Joddämpfen zersetzen.

Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2\text{J}_5$ . Ber. J 76.23. Gef. J 76.00.

6. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumpyrochromat,  
 $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{H}))\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,

bildet sich bei Zusatz von Kaliumdichromatlösung zur Jodiniumjodatlösung, aus der es dann nach einiger Zeit auskrystallisirt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in orangefarbigen Nadeln, die in Chloroform und Aether leicht löslich sind. Im Schmelzpunktröhrchen auf  $160^\circ$  erhitzt, explodirt es mit Geräusch.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{J}_4\text{Cr}_2$ . Ber. Cr 9.29. Gef. Cr 9.00.

7. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumnitrat,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{J}.\text{O}_3\text{N}.$

Das Nitrat wird erhalten beim Versetzen der Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure; beim Einengen der Lösung fällt es als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Aus Alkohol umkrystallirt, bildet es kleine, gelbe, verfilzte Nadeln, die bei  $138^\circ$  (uncorr.) schmelzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{J}_2.$  Ber. N 5.45. Gef. N 5.59.

8. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumchlorid-  
 Platinchlorid,  $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{J}.\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{JCl}]_2, \text{PtCl}_4.$

Das Platinchloriddoppelsalz fällt beim Zusatz von Platinchlorid als gelblich rothes Pulver aus. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Auf  $197^\circ$  (uncorr.) erhitzt, schmilzt es unter Aufschäumen und Zersetzung.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_4\text{Cl}_6\text{Pt}.$  Ber. Pt 14.86. Gef. Pt 14.77.

9. *symm.*-Monojodnitrophenyl-phenyljodiniumchlorid-  
 Quecksilberchlorid,  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_5]\text{JCl}, \text{HgCl}_2.$

Vereinigt man eine Quecksilberchloridlösung mit der Lösung des Jodiniumchlorids, so fällt das Doppelsalz als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser leicht auflöst und aus demselben in Form von Flocken zur Ausscheidung kommt. Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt bei  $198^\circ$  (uncorr.). Behufs Bestimmung des Quecksilbers wurde die organische Substanz durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr zerstört.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_3\text{J}_2\text{Cl}_3\text{Hg}.$  Ber. Hg 26.37. Gef. Hg 26.55.

b)  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monoiodnitrophenyljodiniumhydroxyd  
 und seine Salze.

1.  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monoiodnitrophenyljodiniumhydroxyd,  
 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_{10}\text{H}_7]\text{J}.\text{OH}.$

Da von  $\alpha$ -Jodnaphthalin bis jetzt eine Jodoverbindung nicht erhalten werden konnte, so benutzten wir zur Darstellung der gemischten Base äquimolekulare Mengen von  $\alpha$ -Jodosonaphthalin und *symm.*-Jodnitroiodobenzol, die in der bekannten Weise mit Wasser und Silberoxyd bearbeitet wurden. Nach mehrtägigem Rühren des Gemisches befindet sich in der wässrigen Lösung die freie Base und deren jodsäures Salz. Auch diese gemischte Jodiniumbase ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird rein aus dem Jodiniumjodid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd erhalten. — Durch Zusatz der entsprechenden Reagentien zu der Base oder zu den geeigneten Salzen derselben erhält man ihre einfachen und Doppelsalze wie bei

der vorher beschriebenen Base; dieselben sind jedoch, besonders unter dem Einflusse des Lichts, weniger beständig als jene.

2.  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumchlorid,  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_{10}\text{H}_7]\text{J.Cl}$ ,

entsteht durch Zusatz von Salzsäure zur Jodiniumhydroxydlösung als weisser Niederschlag, der durch etwas Alkohol wieder in Lösung gebracht werden kann.

3.  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{J.NO}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{J.Cl}]_2, \text{PtCl}_4$ .

Dieses Doppelsalz ist ein fleischfarbendes Pulver, das bei  $178^\circ$  (uncorr.) schmilzt. Es fällt aus, wenn man die wässrig-alkoholische Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. Pt 13.81. Gef. Pt 13.60.

4.  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumbromid,  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_{10}\text{H}_7]\text{J.Br}$ ,

wird durch Bromkalium ausgefällt, wenn dasselbe mit der Lösung der Base vereinigt wird. Der entstehende Niederschlag ist gelblich-weiss; er ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich. Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei  $168^\circ$  (uncorr.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{J}_2\text{Br}$ . Ber. Hal. 57.39. Gef. Hal. 57.02.

5.  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumjodid,  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)][\text{C}_{10}\text{H}_7]\text{J.J}$ ,

ist ein gelbes Pulver, das sich unter dem Einflusse des Lichtes bald dunkler färbt; es schmilzt unter Zersetzung bei  $89^\circ$  (uncorr.). Die Analyse wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{J}_3$ . Ber. J 60.57. Gef. J 60.30.

6.  $\alpha$ -Naphthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumpyrochromat,  $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{J.NO}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{J}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,

wird als röthlich gelber Niederschlag erhalten, wenn die Jodiniumjodatlösung mit Kaliumbichromatlösung versetzt wird. Sein Explosionspunkt liegt bei  $154^\circ$  (uncorr.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{J}_4\text{Cr}_2$ . Ber. Cr 8.53. Gef. Cr 8.33.

c) Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumhydroxyd,  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2(\text{NO}_2)][\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NO}_2)]\text{J.OH}$ .

Um zu dieser Base zu gelangen, hat man zuerst nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann das schwefelsaure Salz derselben darzustellen. Man trage zu diesem Zwecke die Jodosoverbin-

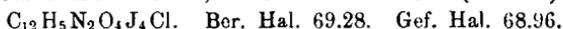
ung unter fortwährendem Umrühren in gut gekühlte, concentrirte Schwefelsäure so ein, dass jede kleine Portion, womit man die Säure beschickt, erst gelöst ist, ehe man eine neue hinzufügt. Hierauf rühre man die Lösung noch einige Zeit mit der Turbine und verdünne dieselbe dann vorsichtig nach und nach mit Eis. — Die von dem sich ausscheidenden, festen Körper abfiltrirte klare Flüssigkeit enthält das schwefelsaure Salz. Durch Versetzen derselben mit Jodkalium fällt das Jodid aus, das durch etwas Jod braun gefärbt ist. Nach dem Entfernen des Jodes mit schwefliger Säure, wird das Jodiniumjodid mit Silberoxyd umgesetzt, wodurch die freie Base in Wasser gelöst wird. Wasserfrei lässt sie sich nicht darstellen.

Die Salze können zum Theil direct aus der Sulfatlösung immer aber und reiner mit Hülfe der Lösung der Base erhalten werden. Sie zeigen alle die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen eine Anzahl von Graden vor dem Schmelzen zusammenzusintern.

2. Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumchlorid,



entsteht als weisser, flockiger Niederschlag, wenn man die Lösung der Base mit Salzsäure versetzt; es schmilzt bei 85° (uncorr.).



3. Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumbromid,



bildet einen gelben Niederschlag, dessen Schmelzpunkt bei 101° (uncorr.) liegt.



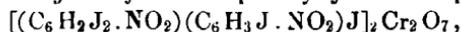
4. Monojod-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumjodid,



stellt ein gelbes, am Licht sich schnell dunkel färbendes Pulver dar, das schon bei 66° beginnt sich zu zersetzen, aber erst bei 98° schmilzt.



5. Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumpyrochromat,



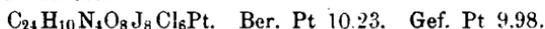
ist ein orangefarbener, in Wasser unlöslicher, bei 72° explodirender Körper, der ausfällt, wenn man die Lösung des schwefelsauren Salzes mit Kaliumbichromatlösung versetzt.



6. Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumchlorid-



wird gewonnen durch Zusatz von Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorids als fleischfarbener Niederschlag, der sich bei 115° zersetzt.



7. Monojod-di-*symm.*-jodnitrophenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[C_6H_2J_2(NO_2)][C_6H_3J(NO_2)]JCl, HgCl_2$ .

Bei der Darstellung desselben vereinige man die Lösung von Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorids. Das entstehende weisse Pulver schmilzt bei  $113^\circ$  (uncorr.).

$C_{12}H_5N_2O_4J_4Cl_3Hg$ . Ber. Hg 18.05. Gef. Hg 18.64.

d. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumhydroxyd,  $[C_2H_3Cl_2][C_6H_3J(NO_2)]J.OH$ .

Setzt man das Chlorid der Base in Gegenwart von Wasser mit Silberoxyd um, so erhält man eine alkalisch reagirende Lösung derselben. Da sich das Hydroxyd, vorzüglich mit Silberoxyd, rasch umsetzt, so muss man dasselbe sofort auf seine Salze verarbeiten.

2. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumchlorid,  $[C_2H_3Cl_2][C_6H_3J(NO_2)]J.Cl$ , wird durch Verreiben von *symm.*-Monojodnitrophenyljodidchlorid mit Acetylsilber-Silberchlorid und Wasser dargestellt. Wird die so erhaltene wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingengt, so scheidet sich das Chlorid in Form eines weissen, mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers aus, das bei  $170^\circ$  (uncorr.) schmilzt und durch den Einfluss des Lichtes dunkler gefärbt wird. Bei der Analyse wurde das Chlor des Salzsäurerestes mit Silbernitrat gefällt.

$C_8H_6NO_2J_2Cl_3$ . Ber. Cl 6.98. Gef. Cl 6.79.

3. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumbromid,  $[C_2H_3Cl_2][C_6H_3J(NO_2)]J.Br$ , entsteht, wenn man die Chloridlösung mit Bromkalium versetzt; der so erhaltene gelbliche Niederschlag schmilzt bei  $159^\circ$  (uncorr.).

$C_8H_6NO_2J_2BrCl_2$ . Ber. Hal. 73.24. Gef. Hal. 72.90.

4. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumjodid,  $[C_2H_3Cl_2][C_6H_3J(NO_2)]J.J$ .

Vereinigt man die Chloridlösung mit Jodkalium, so erhält man einen gelben Niederschlag, der scharf bei  $108^\circ$  (uncorr.) schmilzt.

$C_8H_6NO_2J_3Cl_2$ . Ber. Hal. 75.33. Gef. Hal. 75.00.

5. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumnitrat,  $[C_2H_3Cl_2][C_6H_3J(NO_2)]J.NO_3$ .

Dieses Salz krystallisirt beim langsamen Verdunsten des Wassers seiner Lösungen in gelben, kurzen, derben Nadeln, die sich zu Rosetten vereinigen; sein Schmelzpunkt liegt bei  $148^\circ$  (uncorr.). Bei seiner Darstellung hat man die wässrige Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure zu versetzen, wobei jedoch keine Fällung eintritt.

$C_8H_6N_2O_5J_2Cl_2$ . Ber. Hal. 60.75. Gef. Hal. 60.51.

6. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodinium-pyromat,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3J.NO_2)J]_2Cr_2O_7$ , ist ein gelbrothes, amorphes, bei  $107^\circ$  (uncorr.) mit schwachem Knall explodirendes Pulver, das beim Versetzen des salzsauren Salzes mit Kaliumbichromatlösung ausfällt.

$C_{16}H_{12}N_2O_{11}J_4Cl_4Cr_2$ . Ber. Cr 8.95. Gef. Cr 8.79.

7. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_3J.NO_2)JCl]_2PtCl_4$ .

Fügt man zu der Lösung des Chlorids eine Platinchlorid-Lösung, so fällt das Platinchloriddoppelsalz als fleischfarbener, bei  $162^\circ$  (uncorr.) unter Zersetzung schmelzender Niederschlag aus.

$C_{16}H_{12}N_2O_4J_4Cl_{10}$ . Ber. Pt 14.40. Gef. Pt 14.27.

8. Dichloräthyl-*symm.*-monojodnitrophenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[C_2H_3Cl_2][C_6H_3J(NO_2)]JCl, HgCl_2$ .

Mercurichlorid veranlasst, mit der Jodiniumchloridlösung zusammengebracht, einen weissen, amorphen Niederschlag des Quecksilberchloriddoppelsalzes, der bei  $160^\circ$  (uncorr.) schmilzt.

$C_8H_6NO_2J_2Cl_5Hg$ . Ber. Hg 25.66. Gef. Hg 25.38.

Freiburg i./B., den 9. October 1901.

### 509. A. Ladenburg: Ueber das Isoconiin.

(Eingegangen am 14. October 1901.)

Wiederholt schon sind Veröffentlichungen erschienen, welche die Existenz des Isoconiins bezweifeln und die von mir beobachteten Thatsachen durch die Anwesenheit eines Gemisches von *r*- und *d*-Coniin erklären wollen. Eine derartige Bemerkung findet sich unter Anderem auch in dem sonst von mir so geschätzten Werke von Landolt: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, S. 618<sup>1)</sup>.

Anfangs beabsichtigte ich, dazu zu schweigen. Es scheint mir aber jetzt doch richtiger, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass eine derartige Auffassung mit den von mir beobachteten Thatsachen unvereinbar ist, und dass ich in einer besonderen Abhandlung (diese Berichte 29, 2706 [1896]) alle Argumente zusammengestellt habe, welche meiner Ansicht nach unzweifelhaft die Existenz des Isoconiins darthun, indem sie sonst ganz unerklärlich sind.

<sup>1)</sup> Vergl. auch diese Berichte 34, 2974 [1901].