

8. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4.C_4H_9)JCl]_2, PtCl_4$ , wird auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt. Es ist in Alkohol löslich und scheidet sich daraus krystallinisch ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $64^\circ$  (uncorr.).

$C_{24}H_{32}Cl_{10}J_2Pt$ . Ber. Pt 17.35. Gef. Pt 17.08.

9. Dichloräthyl-*p*-tertiärbutylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(C_4H_9)]JCl, HgCl_2$ . — Eine Mercurichloridlösung bewirkt in einer wässrigen Lösung des Jodiniumchlorids einen amorphen, weissen Niederschlag. Dieses Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich dagegen in Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $73^\circ$  (uncorr.).

$C_{12}H_{16}Cl_3JHg$ . Ber. Hg 30.09. Gef. Hg 29.83.

Freiburg i. Br., den 19. October 1901.

#### 544. C. Willgerodt und Kurt Dammann: Ueber Derivate des *p*-Isoamyljodbenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 21. October 1901).

##### *I. Darstellung des p-Isoamylamido- und p-Isoamyljod-Benzols.*

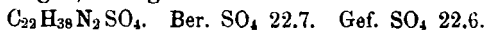
1. Synthese des *p*-Isoamylamidobenzols,  $C_6H_4[NH_2][CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]$ . Die Synthese dieser Verbindung haben wir nach Calm<sup>1)</sup>, der ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Anilin, einem Mol.-Gew. Amylalkohol und einem Mol.-Gew. Chlorzink in Druckgefässen acht Stunden auf eine Temperatur von  $270-280^\circ$  erhitzte, vollzogen. Durch wiederholte Versuche ist indessen von uns festgestellt worden, dass der von Calm vorgeschriebene Anilinüberschuss viel zu gross ist. Das vortheilhafteste Mengenverhältniss zur Erzeugung des *p*-Isoamylanilins besteht aus 200 g Anilin, 170 g Isoamylalkohol und 200 g Chlorzink. In einem solchen Gemisch stehen die angewandten Gewichte der organischen Verbindungen fast im Verhältniss der Molekulargewichte<sup>2)</sup>. Dasselbe lieferte etwa 120–150 g Rohbase, während aus einem Gemenge von 190 g Anilin, 90 g Isoamylalkohol und 140 g Chlorzink, das dem von Calm angegebenen Verhältniss entspricht, höchstens 75–80 g derselben, neben dem gleichen Gewichte Anilin, erhalten wurden. — Vollzogen wurde die Synthese in schmiedeeisernen Röhren von je 0.5 m Länge und 4 cm Durchmesser. Jedes Rohr war nach seiner Beschickung an beiden Enden durch aufgeschraubte eiserne Deckel geschlossen. Da durch das Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1642 [1882].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 114 [1883].

und durch die sich vollziehenden chemischen Prozesse im Innern des Rohres ein Druck bis zu 35 Atmosphären erzeugt wird, so ist für eine sorgfältige Dichtung der Schraubendeckel Sorge zu tragen. Asbest, Blei und Aluminium erwiesen sich zu dem Zwecke als durchaus unzureichend; es liess sich aber ein sehr guter und haltbarer Verschluss dadurch herstellen, dass 2—3 mm starke, gut ausgeglühte Kupferscheiben in die Schraubenkapseln eingelegt und durch starkes Anziehen der Schrauben die Ränder des Rohres in das Kupfer hineingepresst wurden.

Oeffnet man nach achtstündigem Erhitzen auf 280° das erkaltete Rohr, so befindet sich in demselben, neben geringen Mengen eines brennbaren Gases, eine gelbe, häufig krystallinische Masse, die an der Luft schnell missfarbig wird. Dieselbe ist durch Erwärmen in roher, concentrirter Salzsäure zu lösen und die heisse Lösung mit concentrirtem Ammoniak zu übersättigen, sodass das sich abscheidende Zinkhydroxyd vollständig wieder in Lösung geht. Das nunmehr auf der wässrigen Lösung schwimmende Oel wird mittels eines Scheidetrichters von derselben getrennt, 24 Stunden mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Bis 215° geht fast nur Anilin über, von 215°—240° ein Gemisch von Anilin und *p*-Amylanilin. Der zwischen 240—270° siedende Antheil eignet sich ganz besonders zur weiteren Verarbeitung. Aus dem Vorlaufe und dem bis 300° übergehenden Nachlaufe lassen sich durch Fractioniren noch beträchtliche Mengen der Rohbase gewinnen. Um das reine, bei 258—260° siedende *p*-Isoamylamidobenzol darzustellen, genügt fractionirtes Destilliren allein nicht; es muss dasselbe vielmehr in das Sulfat übergeführt und die Lösung desselben von dem in der Schwefelsäure unlöslichen Oele abfiltrirt werden. — Das reine Sulfat krystallisirt beim Erkalten heisser, wässriger Lösungen in langen, seideglänzenden verfilzten Nadeln.



In Bezug darauf, dass sich in der von uns dargestellten Base in der That das Isoamyl- und nicht das tertiäre Amyl-Radical vorfindet, sei an dieser Stelle mitgetheilt, dass Senkowsky<sup>1)</sup> die ersten Angaben hierüber gemacht hat. Den definitiven Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von Senkowsky hat aber erst Beckerhoff<sup>2)</sup> geführt. Derselbe stellte zwei Amylamidobenzole nach der oben beschriebenen Methode dar, das eine mittels des Gährungsamylalkohols und das andere mit Hilfe des Dimethyläthylcarbinols. Die so gewonnenen Basen wurden von ihm dann weiter in die Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen übergeführt. Die Schmelzpunkte der erzeugten Verbindungen waren folgende:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2974 [1891]. <sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation Bonn 1896.

- |       |   |          |
|-------|---|----------|
| 1. a) | Acet- <i>p</i> -tertiäramylanilid . . . . . | 138—139° |
|       | b) Acet- <i>p</i> -isoamylanilid . . . . .  | 113—114° |
| 2. a) | Benz- <i>p</i> -tertiäramylanilid . . . . . | 158—159° |
|       | b) Benz- <i>p</i> -isoamylanilid . . . . .  | 147°.    |

2. Darstellung des *p*-Isoamyljodbenzols,  $C_6H_4J(C_5H_{11})$ .  
 Zu der Darstellung dieser Verbindung ist nur ein vollkommen reines Isoamylamidobenzol verwendbar. Geht man von einem sorgfältig fractionirten, aber nicht über das Sulfat gereinigten Producte aus, so erhält man nach der Ueberführung des Diazochlorids in das Isoamyljodbenzol ein ganz unreines Präparat. Beim Analysiren eines solchen wurden 5 pCt. Jod zu wenig gefunden, und beim Einleiten von Chlor in eine Lösung desselben schied sich eine schmierige, missfarbige Masse ab, die nicht weiter verarbeitet werden konnte. — Ein reines, brauchbares *p*-Isoamyljodbenzol erhält man aber, wenn man reines Amylamidosulfat in schwefelsaurer Lösung diazotirt und dann weiter mit Jodkalium behandelt. Es wurde dabei folgendermaassen verfahren: 40 g Amylamidobenzolsulfat wurden mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gut verrieben und der Mischung allmählich 700 ccm Wasser zugefügt; es war alsdann das zum grössten Theile ungelöste Sulfat in der Flüssigkeit suspendirt und dadurch der Eiuwirkung des Natriumnitrits leicht zugänglich. Einen schädlichen Einfluss auf die Ausbeute hat die grosse Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser nicht. Anders ist es, wenn die concentrirte Schwefelsäure nur mit wenig Wasser versetzt wird; in einem solchen Falle gesteht das Sulfat meist zu einem dicken, unzugänglichen Brei, und es kommt alsdann das Nitrit schwierig zu seiner vollen Geltung. Die Diazotirung geschah mit der genau berechneten Menge, nämlich 12.8 g Natriumnitrit, gelöst in 128 g Wasser, in der üblichen Weise. Nach einstündigem Rühren wurde die Lösung der schwefelsauren Diazoverbindung vorsichtig von der festen, rückständigen Masse abfiltrirt und zum Filtrat nach und nach 35 g Jodkalium, gelöst in 100 ccm Wasser, hinzugefügt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich das Amyljodbenzol allmählich aus und sammelt sich als schweres, schwarzes Oel auf dem Boden des Gefässes. Nach mehrstündigem Stehen ist das Reactionsgemisch noch solange auf 60—80° zu erwärmen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Uebersättigen und Schütteln mit Natronlauge ist die wässrige Flüssigkeit von der Jodverbindung abzugiesen und Letztere dann mit Wasserdampf überzudestilliren. Das so gewonnene, hellfarbige Oel ist über Chlorcalcium zu trocknen und darauf zu rectificiren. Die Ausbeute an Amyljodbenzol ist durchschnittlich gleich dem Gewichte des angewandten Sulfats, sie beläuft sich also auf 77 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Eine optische Activität lässt sich an dem erhaltenen Amyljodbenzol nicht nachweisen, ein Zeichen dafür, dass der optisch active Bestandtheil des angewandten Gährungsamylalkohols im Laufe der Darstellung sich abgeschieden oder umgelagert hat. — Der Siedepunkt des Amyljodbenzols liegt bei 272° (uncorr.) oder 281° (corr.).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>J. Ber. J 46.3. Gef. J 46.2.

## II. *p*-Isoamyljodosobenzol und einige Salze desselben.

1. *p*-Isoamyljodosobenzol, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)(JO). Durch eine Reihe von Versuchen haben wir festgestellt, dass das Isoamyljodosobenzol aus seinem Jodidchlorid nur durch verdünnte Laugen dargestellt werden kann. Concentrirte Laugen bilden den Jodkörper zurück, indem unterchlorigsaures Natrium neben Chlornatrium entsteht. — Verreibt man nach und nach 20 g Isamyljodidchlorid in einem Mörser mit 2.5-procentiger Natronlauge bis totale Benetzung eingetreten ist, und rührt darauf die Masse mit 1 L Lauge von derselben Stärke 2—3 Stunden mit der Turbine, so hat sich die Umsetzung vollständig vollzogen, und die entstandene Jodosoverbindung enthält nur geringe Mengen von Isoamyljodbenzol. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Isoamyljodosobenzols entfernt man den Jodkörper aus demselben am besten durch halbstündiges Extrahiren mit absolutem Aether im Soxhlet'schen Apparat. Noch feuchte Präparate zersetzen sich bei dieser Operation.

Im reinen Zustande stellt das *p*-Isoamyljodosobenzol ein schneeweisses, lockeres, amorphes Pulver dar, das in Wasser fast unlöslich und auch in Aether nur sehr wenig löslich ist. Es hat den charakteristischen Jodosogeruch, schmilzt bei 162° (uncorr.) unter Zersetzung, aber ohne Explosion und verwandelt sich beim Aufbewahren in Isoamyljodo- und Isoamyljod-Benzol.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>JO. Ber. O, act., 5.51. Gef. O, act., 5.52.

2. *p*-Isoamylphenyljodidchlorid, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)(JCl<sub>2</sub>). Bei der Darstellung des *p*-Isoamylphenyljodidchlorids ist ein aus gleichen Volumtheilen Eisessig und Chloroform bestehendes Gemisch sehr vortheilhaft anzuwenden. Chloroform allein ist ein zu gutes Lösungsmittel für das Jodidchlorid; Letzteres kommt deshalb nach seiner Entstehung nicht genügend zur Abscheidung. Eisessig für sich eignet sich in diesem Falle nicht als Lösungsmittel, weil beim Chloriren das Ganze zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die sich schwierig reinigen lässt. Aus vorstehenden Gründen löse man *p*-Isoamyljodbenzol in dem doppelten Volum des Eisessig-Chloroform-Gemisches und leite unter Kühlung und unter Umrühren Chlor bis zur Sättigung in die Lösung. Der grösste Theil des Jodidchlorids fällt dabei in Form eines lockeren Krystallpulvers aus; durch Zusatz von dem 3—4-fachen Volumen Ligroin wird die Ausscheidung desselben vermehrt. — Aus Lösungs-

mitteln krystallisirt das *p*-Isoamylphenyljodidchlorid in gelben Tafeln oder Blättchen, die bei 84° unter starkem Aufschäumen, also unter Zersetzung, schmelzen. In Benzol, Aether und Chloroform ist es leicht, in Eisessig schwierig löslich; noch weniger löst es sich in Ligroin. — Schon innerhalb weniger Stunden verliert das Isoamyljodidchlorid mehrere Procente Chlor; sein äusseres Ansehen verändert sich dabei garnicht. Später geht die Zersetzung viel langsamer vor sich, sodass ein solches Präparat, während eines ganzen Winters an der Luft liegend, scheinbar unversehrt, aufbewahrt werden konnte.

Das zum Lösen und Auswaschen des Jodidchlorids gebrauchte Gemisch von Eisessig, Chloroform und Ligroin darf, wenngleich es noch einen beträchtlichen Theil von Jodidchlorid enthält, nicht wieder als Lösungsmittel beim Chloriren neuer Mengen des Jodkörpers verwendet werden, da sich das Jodidchlorid in solchen Lösungen leichter zersetzt und das Ligroin häufig durch das Chlor entflammt wird, sodass durch die Abscheidung von Kohle ein unansehnliches Präparat entsteht.

$C_{11}H_{15}JCl_2$ . Ber. Cl, act., 20.56. Gef. Cl, act., 19.30.

3. Essigsäures *p*-Isoamyljodosobenzol,  $C_6H_4(C_5H_{11})J(O_2C.CH_3)_2$ . — In Eisessig löst sich das *p*-Isoamyljodosobenzol bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf unter Bildung des Acetats. Beim allmählichen Verdunsten des überschüssigen Eisessigs krystallisirt das Salz in langen, farblosen Nadeln, die bei 78° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Darstellung des Salzes ist jedes Erwärmen des Eisessigs unbedingt zu vermeiden, weil sonst ein grosser Theil der Jodosoverbindung in Isoamyljodosobenzol übergeht.

$C_{15}H_{21}JO_4$ . Ber. O, act., 4.08. Gef. O, act., 4.19.

Andere Salze des *p*-Isoamyljodosobenzols, wie das Sulfat, Nitrat, Chromat, zeichnen sich durch eine derartige Unbeständigkeit aus, dass es nicht gelang, dieselben rein darzustellen.

### III. *p*-Isoamyljodobenzol, $C_6H_4(C_5H_{11})(JO_2)$ .

Beim Kochen des *p*-Isoamyljodosobenzols mit Wasser bildet sich die Jodoverbindung sehr schnell, indem nebenbei Isoamyljodbenzol entsteht. Um grössere Mengen des *p*-Isoamyljodobenzols darzustellen, empfiehlt es sich jedoch, zur Oxydation des Isoamyljodosobenzols unterchlorige Säure zu verwenden, oder vom Jodidchlorid auszugehen und dieses mit einer Lösung von unterchloriger Säure zu behandeln, die noch Calciumhypochlorit enthält. Eine solche Lösung erhält man, wenn man Chlorkalk mit dem 4–5-fachen Gewichte Wasser auszieht und zu dem Filtrat nur soviel Essigsäure hinzufügt, dass das Calciumhypochlorit nicht ganz zur Umsetzung gelangt. Verreibt und verrührt man das Isoamyljodidchlorid mit einer solchen Flüssigkeit, so wird es schon binnen 24 Stunden vollständig in die Jodoverbindung überge-

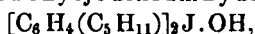
führt. — Zur Reinigung des nach dem Trocknen locker, weiss und amorph erscheinenden Pulvers muss dasselbe mit Aether extrahirt, mit 10-procentiger Essigsäure ausgekocht und aus heissem Wasser oder Eisessig umkrystallisirt werden. Aus heissem Wasser scheiden sich kleine, glänzende Täfelchen aus, deren Explosionspunkt bei 200—203° liegt. Dampft man wässrige Lösungen des Isoamyljodobenzols zur Trockne, so bildet sich eine geringe Menge Jodsäure, welche eine saure Reaction des Rückstandes veranlasst.

$C_{11}H_{15}JO_2$ . Ber. O, act., 10.4. Gef. O, act., 10.1.

#### IV. Jodiniumbasen und Salze derselben.

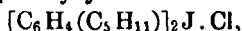
a) Di-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd,



ist nur in wässriger, alkalisch reagirender Lösung bekannt, die erhalten wird, wenn man Isoamylphenyljodiniumjodid in Gegenwart von Wasser mit Silberoxyd behandelt. Dampft man die Lösungen des Hydroxyds ein, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Oeltröpfchen.

2. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid,



lässt sich leicht darstellen durch Neutralisation der Lösung der Base mit Salzsäure. Beim Versetzen der Lösung des Jodats mit einer concentrirten Kochsalzlösung fällt es in Form eines weissen, amorphen Niederschlags aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, derbe Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74° (uncorr.).

$C_{22}H_{30}ClJ$ . Ber. Hal. 35.54. Gef. Hal. 35.45.

3. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $\{[C_6H_4(C_5H_{11})]_2JCl\}_2PtCl_4$ . Dieses Doppelsalz wird aus einer alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorids mit Platinchlorid gefällt. Es ist ein braunrothes, krystallinisches Pulver, das bei 178° (uncorr.) unter starkem Aufschäumen schmilzt; in Wasser und Alkohol ist es schwer löslich.

$C_{44}H_{60}J_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 15.60. Gef. Pt 15.70.

4. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumchloridquecksilberchlorid,  $[C_6H_4(C_5H_{11})]_2JCl, HgCl_2$ , wird in Form weisser, glänzender Krystallblättchen ausgeschieden, wenn man eine wässrige Sublimatlösung mit einer concentrirten alkoholischen Jodiniumchloridlösung vereinigt. Der Zersetzungspunkt dieses Doppelsalzes liegt bei 163° (uncorr.); es ist leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser löslich.

$C_{32}H_{30}JCl_3Hg$ . Ber. Hg 27.52. Gef. Hg 27.93.

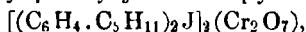
5. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumbromid,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})]_2\text{J}\cdot\text{Br}$ , fällt als weisser Niederschlag aus, wenn man eine Bromkaliumlösung in eine Lösung der Base einträgt. Das Salz schmilzt bei  $127^\circ$  (uncorr.); es ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger dagegen in Wasser.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{JBr}$ . Ber. Hal. 41.27. Gef. Hal. 41.4.

6. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumjodid,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})]_2\text{J}\cdot\text{J}$ . Dieses Jodiniumjodid, das polymer mit dem *p*-Isoamyljodbenzol ist, ist das Ausgangsmaterial für das Di-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd und seine Salze. Es wird dargestellt nach der Methode von V. Meyer-Hartmann. Man verwandelt also Jodoso- und Jodo-Isoamylbenzol mit Wasser und Silberoxyd in die Jodiniumbase und das Jodat derselben und setzt diese Verbindungen mit Jodkalium um. Das Jodiniumjodid fällt dabei als weisses, amorphes Pulver aus, das nach kurzer Zeit gelblich gefärbt wird. Schon bei  $68^\circ$  schmilzt diese Verbindung und zersetzt sich dabei in 2 Mol. Amyljodbenzol. Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt; es wurde also das gesammte Jod bestimmt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{J}_2$ . Ber. J 46.2. Gef. J 46.36.

7. Di-*p*-isoamylphenyljodiniumpyrochromat.

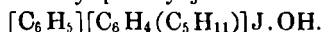


stellt ein amorphes, gelbes Pulver dar, das sich bei  $137^\circ$  zersetzt und in Wasser sehr schwer löslich ist. Bei der Darstellung dieser Substanz wurde das Jodiniumjodat mit Kaliumbichromat in Reaction gebracht.

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_7\text{J}_3\text{Cr}_2$ . Ber. Cr 9.9. Gef. Cr 10.18.

b) Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd.

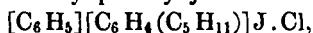


Auch diese Base ist nur in wässriger Lösung bekannt. Ihre Darstellung ist der aller Jodiniumhydroxyde analog.

Damit Wiederholungen vermieden werden, sei mitgetheilt, dass die Salze dieser, wie aller Jodiniumbasen, entweder durch Zusatz von Säuren oder auch Salzen zu den freien Basen, oder durch Zusatz von Salzen oder Säuren zu den löslichen Salzen der Basen erhalten werden. — Rein erhält man die Salze meist sofort dann, wenn man die Lösungen der Basen mit den Säuren vereinigt. Lösliche Jodiniumsalze können zur Darstellung von Salzen anderer Art nur dann Verwendung finden, wenn sich Letztere durch anorganische Salze oder Säuren direct ausfällen lassen, wenn also die neu entstehenden Jodiniumsalze schwerlöslich oder unlöslich sind. Die Jodate verwendet man zu solchen Umsetzungen aus dem Grunde häufig, weil man dieselben bei der Behandlung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen mit Wasser und

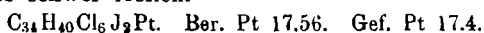
Silberoxyd fast ausschliesslich erhält, wenn man das Reaktionsgemisch längere Zeit mittels einer Turbine durchrührt.

2. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid,

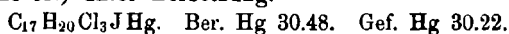


krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die sich bei 159° unter Bräunung zersetzen und in warmem Wasser und Alkohol leicht lösen. — Das Chlor dieser Verbindung lässt sich direct mit Silbernitrat ausfällen.  
C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>JCl. Ber. Cl 9.17. Gef. Cl 9.13.

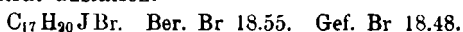
3. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_5\text{H}_{11})\text{JCl}]_2, \text{PtCl}_4$ . — Dieses Doppelsalz scheidet sich bei der Darstellung als orangefarbenes Krystallpulver aus, das bei 165° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich.



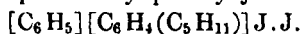
4. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[\text{C}_6\text{H}_5][\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})]\text{JCl}, \text{HgCl}_2$ . — Diese Verbindung kann ebensowohl aus einer alkoholischen als auch wässrigen Lösung des Jodiniumchlorids dargestellt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt, gewinnt man das Doppelsalz in weissen, glänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser lösen. Beim Erhitzen beginnt es bei 95° sich dunkel zu färben und schmilzt dann bei 132° (uncorr.) unter Zersetzung.



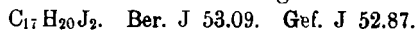
5. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumbromid,  $[\text{C}_6\text{H}_5][\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})]\text{J}.\text{Br}$ , scheidet sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in warzenförmigen Krystallhäufchen aus, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol auflösen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145° (uncorr.). Das Brom dieses Salzes lässt sich durch Silbernitrat ausfällen.



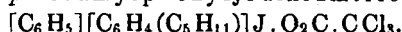
6. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumjodid,



Das Jodid fällt bei seiner Darstellung als weisses, amorphes Pulver aus, das sehr bald einen gelblichen Farbton annimmt. Bei 118° (uncorr.) schmilzt es und geht dabei in Jodbenzol und *p*-Isamyljodbenzol über. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. — Die Jodbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.



7. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumtrichloracetat,



Beim Neutralisiren der Jodiniumhydroxydlösung mit einer Lösung von Trichloressigsäure entsteht in reichlicher Menge ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Beim Verdunsten des Lösungsmittels werden kurze, feine



Krvstallnadelchen erhalten, die bei  $85^{\circ}$  (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen. Das Salz ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

$C_{19}H_{20}O_2Cl_3J$ . Ber. Hal. 45.42. Gef. Hal. 45.17.

8. Phenyl-*p*-isoamylphenyljodiniumnitrat,

$[C_6H_5][C_6H_4(C_5H_{11})]J.(NO_3)$ ,

krystallisirt aus wässrigen Lösungen in langen, farblosen Nadeln aus, die bei  $122^{\circ}$  (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter, in Alkohol sehr leicht löslich.

$C_{17}H_{20}JO_3N$ . Ber. N 3.4. Gef. N 3.57.

c)  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd  
und seine Salze.

1. Das  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyd ist nur in wässriger, alkalisch reagirender Lösung bekannt.

2.  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid,  $[C_{10}H_7][C_6H_4(C_5H_{11})]J.Cl$ , wird bei seiner Darstellung als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Es ist löslich in heissem Wasser und Alkohol. Am Lichte färbt es sich wie Chlorsilber. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $152^{\circ}$  (uncorr.).

$C_{21}H_{22}JCl$ . Ber. Hal. 37.23. Gef. Hal. 37.47.

3.  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_{10}H_7)(C_6H_4.C_5H_{11})JCl]_2, PtCl_4$ , ist röthlich gelb, schwer löslich in Wasser und Alkohol; es schmilzt bei  $162^{\circ}$  (uncorr.) unter Aufschäumen und Zersetzung.

$C_{42}H_{44}Cl_6J_2Pt$ . Ber. Pt 16.11. Gef. Pt 16.05.

4.  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $[C_{10}H_7][C_6H_4(C_5H_{11})]JCl, HgCl_2$ . — Dasselbe wird als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine alkoholische Jodiniumchloridlösung mit Quecksilberchlorid versetzt; durch Auswaschen mit Aether wird es gereinigt. In Wasser und Alkohol ist dieses Doppelsalz schwer löslich. Beim Erhitzen wird es bei  $90^{\circ}$  gelb, bei  $141^{\circ}$  (uncorr.) wird es flüssig und zersetzt sich.

$C_{21}H_{22}Cl_3JHg$ . Ber. Hg 28.3. Gef. Hg 28.46.

5.  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumbromid,  $[C_{10}H_7][C_6H_4(C_5H_{11})]J.Br$ , wird als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Schmelzpunkt bei  $156^{\circ}$  (uncorr.) liegt. Das Bromid ist löslich in heissem Wasser und in Alkohol; beim Aufbewahren nimmt es Rosafärbung an.

$C_{21}H_{22}BrJ$ . Ber. Hal. 43.0. Gef. Hal. 43.0.

6.  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumjodid,  $[C_{10}H_7][C_6H_4(C_5H_{11})]J.J$ , ist anfänglich weiss und amorph, am Lichte wird es schnell gelb. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. Bei  $134^{\circ}$  (uncorr.) schmilzt es unter Zerfall in Amyljodbenzol und  $\alpha$ -Jodnaphthalin. — Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

$C_{21}H_{22}J_2$ . Ber. J 48.16. Gef. J 48.27.

7.  $\alpha$ -Naphthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumpyrochromat,  $[(C_{10}H_7)(C_8H_4.C_5H_{11})J]_2(Cr_2O_7)$ . — Das Pyrochromat stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, das in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74°; beim weiteren Erhitzen explodirt es bei 90° (uncorr.).

$C_{42}H_{44}J_2O_7Cr_2$ . Ber. Cr 10.24. Gef. Cr 9.96.

d. Salze der Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumbase.

1. Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid,  $[C_2H_5Cl_2][C_8H_4(C_5H_{11})]J.Cl$ . — Vorstehendes Chlorid ist das Ausgangsmaterial für die sämtlichen anderen Salze des Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyds. — Zu seiner Darstellung verreibt man Amylphenyljodidchlorid mit Acetylsilber-Silberchlorid und etwas Wasser zu einem homogenen Brei, spüle denselben mit mehr Wasser in einen Rührapparat und rühre das Gemisch einige Stunden mittels einer Turbine. Lässt man die wässrige Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so scheidet sich dasselbe nach mehrwöchentlichem Stehen in kurzen, nadelförmigen Krystallen aus. Da während dieser langen Zeit ein Theil der Verbindung zersetzt wird, so ist es besser, die ursprünglich gewonnene Lösung sofort mit Salzsäure zu versetzen, wodurch das Salz in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers ausgeschieden wird, das dann aus Alkohol umzukrystallisiren ist. Das Chlorid schmilzt bei 132° (uncorr.) unter Zersetzung.

$C_{13}H_{18}Cl_3J$ . Ber. Cl 8.70. Gef. Cl 8.62.

Die Bestimmung des Salzsäurerestes dieser Verbindung lässt sich in der Weise ausführen, dass man das Salz in warmem Wasser löst, die Lösung mit Salpetersäure ansäuert und darauf mit Silbersalpeter versetzt.

2. Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumbromid,  $[C_2H_5Cl_2][C_8H_4(C_5H_{11})]J.Br$ . — Zur Darstellung des Bromids versetzt man die Lösung des Jodiniumchlorids mit Kaliumbromid, wodurch ein weisser, amorpher Niederschlag hervorgerufen wird, der, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzendweisse, derbe Krystalle liefert, die beim Aufbewahren sich bald bräunen. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 109° (uncorr.); es löst sich schwierig in Wasser, sehr leicht dagegen in Alkohol. — Die Halogenbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

$C_{13}H_{18}Cl_2BrJ$ . Ber. Hal. 61.48. Gef. Hal. 61.35.

3. Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumjodid,  $[C_2H_5Cl_2][C_8H_4(C_5H_{11})]J.J$ . — Setzt man die Jodiniumchloridlösung mit Jodkalium um, so entsteht ein unbeständiger, weisser, amorpher Niederschlag, der in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Gegen 60° schmilzt dies Jodid unter Zersetzung. Die Halogenbestimmung

wurde nach Carius ausgeführt; es musste dabei noch etwas feuchtes Salz verwendet werden.

$C_{13}H_{18}Cl_2J_2$ . Ber. Hal. 65.1. Gef. Hal. 63.80.

4. Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumnitrat,  $[C_2H_5Cl_2][C_6H_4(C_5H_{11})]J.(NO_3)$ . — Das Nitrat krystallisiert aus Alkohol in sehr schönen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die zu sternförmigen Krystalldrüsen vereinigt sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $82^{\circ}$  (uncorr.); es ist sehr wenig haltbar. Dargestellt wird das Nitrat am besten in der Weise, dass man eine Lösung des Chlorids mit verdünnter Salpetersäure mischt und längere Zeit stehen lässt. Nach etwa 10 Tagen beginnt das Nitrat langsam, sich in langen, dünnen Nadeln auszuscheiden. Um Zersetzung des Salzes zu vermeiden, ist es rathsam, die entstandenen Krystalle von Zeit zu Zeit aus der Mutterlauge herauszunehmen und sie nochmals aus Alkohol umzukrystallisieren.

$C_{13}H_{18}Cl_2JO_3N$ . Ber. N 3.23. Gef. N 3.71.

5. Saures Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumsulfat  $[C_2H_5Cl_2][C_6H_4(C_5H_{11})]J.(SO_4H)$ . Das saure Jodiniumsulfat entsteht durch Mischen der Chloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure. Nach etwa 14-tägigem Stehen der Lösung scheiden sich aus derselben farblose, rhombische Krystallblättchen aus, die ebenfalls sobald als möglich der Mutterlauge zu entnehmen und über Schwefelsäure zu trocknen sind; sie schmelzen unter Zersetzung schon bei  $56^{\circ}$  (uncorr.).

$C_{13}H_{18}Cl_2JO_4S$ . Ber.  $SO_4$  20.5. Gef.  $SO_4$  20.64.

6. Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_4.C_5H_{11})JCl]_2, PtCl_4$ . — Fügt man zu der Jodiniumchloridlösung eine Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen gelbbraunen, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen Niederschlag. Wird derselbe in warmem Alkohol gelöst, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen das Platindoppelsalz in schönen, rothgelben Krystallen aus, die bei  $124^{\circ}$  (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen.

$C_{26}H_{36}Cl_{10}J_2Pt$ . Ber. Pt 16.9. Gef. Pt 17.0.

Ausser den vorstehenden Salzen haben wir auch noch das Pyrochromat, das Cyanid und das Quecksilberdoppelsalz des Dichloräthyl-*p*-isoamylphenyljodiniumhydroxyds dargestellt; diese Verbindungen sind aber so zersetzlich, dass ihre Reindarstellung und analytische Untersuchung nicht möglich war.

Freiburg i. B., den 19. October 1901.