

199. C. Willgerodt und A. Desaga:

Ueber Derivate des *m*-Dijodbenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des *m*-Dijodbenzols diente technisch reines *m*-Nitränilin, das zunächst in *m*-Nitrojodbenzol, darauf in *m*-Amidojodbenzol und schliesslich in *m*-Dijodbenzol übergeführt wurde. Das so gewonnene *m*-Dijodbenzol krystallisirte aus heissem Eisessig in silberglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 38° liegt. Körner¹⁾ hat diese Verbindung schon im Jahre 1875 dargestellt; nach ihm schmolz sie bei 40.4°. Rudolph²⁾, der das *m*-Dijodbenzol aus Dijodanilin gewann, fand für dasselbe den Schmelzpunkt 36.5°.

$C_6H_4J_2$. Ber. C 21.8, H 1.2, J 76.90.
Gef. » 21.6, » 1.3, » 76.93.

A. Jodidchloride des *m*-Dijodbenzols.1. *m*-Jodphenyl-jodidchlorid, $C_6H_4J.JCl_2$.

Man erhält diese Substanz in guter Ausbeute, wenn man 1 Theil *m*-Dijodbenzol in 8 Thln. Chloroform auflöst und in eine solche Lösung so lange einen Strom getrockneten Chlors einleitet, bis dieselbe stark gelb gefärbt erscheint. Auf Zusatz von viel Ligroin scheidet sich das *m*-Jodphenyljodidchlorid beim Schütteln des Gemisches in Form feiner Nadelchen aus. Leitet man Chlor in concentrirte Lösungen des *m*-Dijodbenzols ein, so fällt dieses mit dem Jodidchlorid aus.

Je nach der Zeit des Krystallisirens aus seinen Lösungsmitteln gewinnt man das *m*-Jodphenyljodidchlorid in kurzen oder langen, feinen, gelben Nadeln, deren Zersetzungspunkt gegen 112° liegt. Es löst sich in Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol; letzterer darf nur in der Kälte angewandt werden. Da sich das Jodidchlorid beim Liegen an der Luft zersetzt, so muss dasselbe beim Analysiren immer sofort nach der Darstellung titriert werden.

$C_6H_4J_2Cl_2$. Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.68.

2. *m*-Phenylen-dijodidtrichlorid, $C_6H_4(JCl_2)_2$.

Dieser Körper entsteht durch weitere Chlorirung des Dichlorids in Eisessig. Zum Zweck der Darstellung wurden je 2 g *m*-Dijodbenzol in soviel reinem Eisessig gelöst, dass beim Erkalten desselben keine Ausscheidung mehr erfolgte. Leitet man in solche Lösungen Chlor ein, so fällt zunächst das Dichlorid aus. Ein Theil desselben titriert, zeigte einen Chlorgehalt von 17.9 pCt. Lässt man nun weiter

1) Jahresber. 1875, 318.

2) Diese Berichte 11 [1878] 31.

in den erhaltenen Krystallbrei 40 Minuten lang einen so starken Chlorstrom eintreten, dass dadurch eine lebhaftere Bewegung des Reaktionsgemisches eintritt, so gewahrt man, wenn man die Krystalle unter dem Mikroskop betrachtet, neben den Nadeln des Dichlorids kleine scharfkantige Tafeln, die sich bei weiterer Chlorirung bis zum Verschwinden der Nadeln fort und fort vermehren. Der anfangs dicke Nadelbrei wird dabei immer dünner und die ursprünglich vorhandene, intensive, gelbe Farbe des Dichlorids, das wegen seines geringeren specifischen Gewichts in der Lösung schwimmt, wird immer heller, weil sich das entstehende schwere Dijodid-tetrachlorid auf dem Boden des Gefässes absetzt. Der Fortgang des Chlorirens wurde durch Titrirungen festgestellt. Nachdem das Dichlorid 40 Minuten chlorirt worden war, enthielt das Krystallgemisch schon 24.8 pCt. Chlor, nach weiterer Chlorzufuhr 29 pCt. und schliesslich, nachdem das Dichlorid verschwunden war, 29.4 pCt. statt 30.1 pCt. Chlor, berechnet auf die Formel $C_6H_4J_2Cl_4$. Ein höherer Chlorgehalt wurde selbst dann nicht gefunden, wenn das Einleiten von Chlor 6 Stunden lang fortgesetzt wurde. Vor der Analyse wurde das *m*-Dijodphenylentetrachlorid in einem Chlorstrom getrocknet.

Die Krystalle dieser Verbindung stellen hellgelbe, silberglänzende Blättchen oder Täfelchen von einem scharfen, durchdringenden Geruch dar, deren Zersetzungspunkt gegen 122° liegt. Beim Liegen an der Luft giebt das Tetrachlorid Chlor ab; dabei verliert es seinen charakteristischen Silberglanz und nimmt die gelbe Farbe des Dichlorids an. Mit der Abnahme des Chlorgehalts fällt der Zersetzungspunkt. Ein Chlorid mit 28.9 pCt. Chlor zersetzte sich bei 120° , ein solches mit 23.7 pCt. Chlor bei 117° . In Bezug auf die Geschwindigkeit des Zerfalls des Tetrachlorids wurde Folgendes constatirt: Die beim Anfange des Versuchs 29 pCt. Chlor enthaltende Substanz hatte nach 38 Stunden 6.2 pCt., nach 60 Stunden 9 pCt. und nach 120 Stunden 10.3 pCt. Chlor verloren. Bei dieser Bestimmung des Chlors durch Titriren wurde auf Jodosverbindungen, die durch die Feuchtigkeit der Luft entstanden sein konnten, keine Rücksicht genommen.

Das *m*-Phenylendijodid-tetrachlorid ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Aceton, schwer löslich in Aether, Eisessig und Chloroform; mit dem Letzteren kann es vom Dichlorid, das in überschüssigem Chloroform leicht löslich ist, getrennt werden.

B. Jodosverbindungen des *m*-Dijodbenzols.

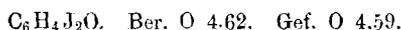
I. *m*-Jod-jodosobenzol und einige Salze desselben.

1. *m*-Jod-jodosobenzol, $C_6H_4J(JO)$.

Bei der Darstellung dieser Base muss vollständig getrocknetes Jodidchlorid verwendet werden; man zerkleinere dasselbe zu einem

feinen Pulver und verreihe dieses alsdann mit einem Ueberschuss 6-procentiger oder auch stärkerer Natronlauge.

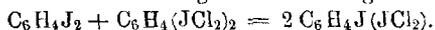
Nimmt man bei der Umsetzung Schüttel- oder Rühr-Apparate zu Hilfe, so vollzieht sie sich schon in einer Stunde; lässt man das Dichlorid aber mit der Lauge stehen, so ist es erst in einem Tage in die Jodosoverbindung umgewandelt. — Das mit Wasser vollständig ausgewaschene und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Jodjodosobenzol stellt, sobald es mit kaltem Chloroform ausgezogen und dadurch von *m*-Dijodbenzol befreit ist, ein hellgelbes, amorphes Pulver mit dem charakteristischen Jodosogeruche dar. In den neutralen organischen Lösungsmitteln ist diese Base unlöslich; auf dem Platinblech erhitzt, verpufft sie; ihr Zersetzungspunkt hängt von der Heizgeschwindigkeit ab und kann deshalb sehr verschieden ausfallen. Erhitzt man diese Substanz im Schmelzpunktröhrchen in 100 Secunden auf 124°, so verpufft sie bei dieser Temperatur. Erhitzt man sie dagegen langsam, sodass 208 Secunden vergehen, bis man die Temperatur von 207° erreicht hat, so schmilzt sie bei diesem Wärmegrade, weil sich in diesem Falle Dijodbenzol neben Jodjodosobenzol bildet. Der Sauerstoff dieser Verbindung wurde indirect durch Titriren bestimmt.



Bei längerem Aufbewahren wird das *m*-Jodjodosobenzol weiss, weil es sich in Dijod- und Jodjodo-Benzol umsetzt. Letzteres bleibt ungelöst zurück, wenn man das Gemisch mit Chloroform auszieht.

2. Salzsäures *m*-Jod-jodosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{JCl}_2)$.

Dasselbe ist oben schon als *m*-Jodphenyljodidchlorid besprochen worden; hier sei nur noch mitgetheilt, dass dasselbe auch erhalten wird: 1. Wenn man Jodjodosobenzol mit einem für das Jodidchlorid geeigneten Lösungsmittel übergiesst und in dieses Salzsäuregas einleitet oder zu demselben concentrirte Salzsäure giesst. 2. Wenn man Jodjodosobenzol mit Chloroform verreibt und darauf mit einer Lösung von Phosphorpentachlorid versetzt. 3. Wenn man in kalte, wässrige Lösungen von Jodjodosobenzol concentrirte Salzsäure einträgt; in diesem Falle entwickelt sich Chlor. 4. Wenn man *m*-Phenylendijodidtetrachlorid in Eisessig löst und darauf langsam mit einer Eisessiglösung vereinigt, welche eine abgewogene Menge von Dijodbenzol enthält. Die Umsetzung vollzieht sich dann nach folgender Gleichung:



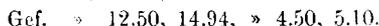
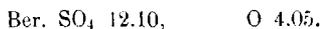
3. *m*-Jodphenyl-jodacetat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2\text{J}(\text{O.COCH}_3)_2$.

Das Jodacetat gewinnt man in der Weise, dass man die Base in einer Reibschale mit Eisessig zu einer breiigen Masse anreibt. Der ungelöste Rückstand wird abfiltrirt und wiederholt in derselben Weise mit Eisessig behandelt. Beim Verdunsten des Eisessigs scheiden sich nach einigen Tagen aus dem Filtrat durchsichtige, helle Krystallnadelchen, die sich rosettenartig an-

einander lagern, ab. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 160° ; sie ist in Aether und Ligroin fast unlöslich; in Benzol ist sie schwer, in Chloroform leicht löslich.



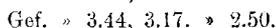
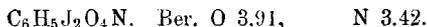
4. Basisch schwefelsaures *m*-Jod-jodosobenzol, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2\text{J}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$.



Diese Analysen deuten darauf hin, dass das basische Salz nicht rein gewonnen werden konnte. Bei der Darstellung desselben wurde der Jodosokörper mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure in der Kälte verrieben. Sein Schmelzpunkt lag bei 108° .

2. Basisch salpetersaures *m*-Jod-jodosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2\text{J}(\text{OH})(\text{NO}_3)$.

Dieses Salz entsteht beim Verreiben des Jodjodosobenzols mit verdünnter Salpetersäure. Anfangs änderte sich hierbei die Farbe der Jodosobase nur wenig; im Verlaufe eines Tages aber wurde die Verbindung weisslich und blähte sich auf. Nach dem Abfiltriren wurde der weisse Rückstand mit Aether ausgewaschen. Die ausgeführten Analysen sprachen dafür, dass der erhaltene Körper kein neutrales Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2\text{J}(\text{NO}_3)_2$, das 6.16 pCt. Stickstoff enthält, sein kann, sondern ein unreines, basisches Salz sein muss.

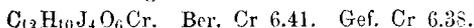


Der Zersetzungspunkt dieses unreinen Salzes lag bei 103° .

6. Basisch chromsaures *m*-Jod-jodosobenzol, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2\text{J}(\text{OH})_2]\text{CrO}_4$.

Trägt man in die essigsäure Lösung des Acetats eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat ein, so entsteht ein amorpher, feurig-rother Niederschlag, der nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen sofort analysirt werden muss, weil er sich schon innerhalb einiger Stunden zersetzt und in ein braunschwarzes Pulver übergeht.

Dieses Chromat ist unlöslich in Wasser und Aether, etwas löslich in warmem Chloroform. Beim Erhitzen im Porzellantiegel schmilzt es zunächst und explodirt dann mit starkem Knall. Beim Analysiren wurde das Chromat mit verdünnter Salzsäure und Alkohol gekocht und das Chrom als Chromhydroxyd mit Ammoniak ausgefällt.



II. *m*-Dijodosobenzol und einige Salze desselben.

1. *m*-Dijodosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{JO})_2$.

Bei der Darstellung dieser viersäurigen Base ist es rathsam, das frisch bereitete Tetrachlorid nach dem Trocknen sofort auf Dijodosobenzol zu verarbeiten. Nur gut getrocknete und von Eisessig gänzlich befreite Krystalle des Tetrachlorids führen bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge oder auch verdünnten Lösungen von kohlen-saurem Natrium zum Ziel. Concentrirte Laugen zersetzten das Tetra-

chlorid. Verwendet man bei der Darstellung ein Chlorid, dessen Zersetzungspunkt unter 122° liegt, so entsteht ein Dijodosobenzol, das mit der Monojodosoverbindung verunreinigt ist.

Das reine *m*-Dijodosobenzol stellt ein sehr hellgelbes, amorphes, fast in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar, das gegen 108° explodirt. Der Jodosogeruch dieser Verbindung ist bedeutend intensiver als der des *m*-Jodjodosobenzols. Das *m*-Dijodosobenzol ist isomer mit *m*-Jodjodobenzol. Schon äusserlich unterscheiden sich beide Körper wesentlich: Letzterer stellt bei seiner Gewinnung ein weisses Pulver dar, das aus geeigneten Lösungsmitteln in Nadeln krystallisirt; das Dijodosobenzol dagegen repräsentirt eine hellgelbe, amorphe Masse, die nicht zur Krystallisation gebracht werden kann; dasselbe ist an seinem Geruche zu erkennen. Jodjodobenzol ist geruchlos. Die Explosionsspunkte beider Körper liegen über 100° auseinander. Ganz besonders aber unterscheiden sich beide Verbindungen durch ihren chemischen Charakter: das Dijodosobenzol ist eine viersäurige Base, das Jodjodobenzol dagegen ist ein Neutralkörper.

$C_6H_4J_2O_2$. Ber. O 8.84. Gef. O 8.14.

2. *m*-Phenylendijodid-tetracetat, $C_6H_4[J(O.CO.CH_3)_2]_2$, ist ein schneeweisses Pulver, das bei 204° schmilzt. Es wird erhalten, indem man reines Dijodosobenzol in analoger Weise mit Eisessig behandelt, wie es bei der Darstellung des Jodjodosobenzols beschrieben ist.

$C_{14}H_{16}J_2O_8$. Ber. O 5.65. Gef. O 5.64.

3. *m*-Phenylendijodid-tetrachlorid, $C_6H_4(JCl_2)_2$. Dieses salzsaure Salz ist bereits unter den Jodichloriden beschrieben worden. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass dasselbe auch entsteht, wenn man Dijodoso- und Dijodo-Benzol mit Salzsäure und Dijodosobenzol mit Phosphorpentachlorid behandelt.

4. Ein rothgelbes Chromat des *m*-Dijodosobenzols fällt aus der Lösung des Acetats in Eisessig, wenn man dieselbe mit Kaliumbichromatlösung versetzt, aus; es explodirt bei 60° und ist so unbeständig, dass es nicht analysirt werden konnte.

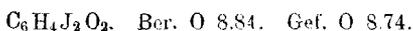
C. Jodverbindungen des *m*-Dijodbenzols.

1. *m*-Jod-jodobenzol, $C_6H_4J(JO_2)$.

Wird das Jodjodosobenzol längere Zeit aufbewahrt, so geht es in Jodjodo- und Dijod-Benzol über. Der Farbenumschlag von Gelb in Weiss besagt, dass die Umwandlung, die Monate dauert, vollendet ist. Rasch vollzieht sich diese Umsetzung, wenn man Jodjodosobenzol mit Wasser kocht und gleichzeitig Wasserdampf in das kochende Wasser einleitet; hierbei destillirt das Dijodbenzol vollständig über, und das Jodjodobenzol bleibt zum Theil als feste, schneeweisse Masse, zum Theil in Wasser gelöst zurück, aus dem es sich beim Erkalten

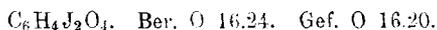
in Nadelchen abscheidet. — Rationell wird das *m*-Jodjodobenzol dadurch gewonnen, dass man das Jodidchlorid mit einer Chlorkalk- oder noch besser mit einer Natriumhypochlorit-Lösung verreibt und verrührt bis es weiss geworden ist. Behandelt man Jodjodosobenzol und Dijodobenzol nicht zu lange mit unterchloriger Säure, so entsteht ebenfalls Jodjodobenzol.

In kochendem Wasser und Eisessig ist das Jodjodobenzol etwas löslich; es krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Nadelchen, die bei 216—218° mit starkem Knall explodiren.



2. *m*-Dijodobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{JO}_2)_2$.

Diese Verbindung stellt mikroskopisch kleine, weisse Tafelchen dar, die mit sehr starkem Knall bei 261° explodiren. Der Explosionspunkt muss deshalb mit grosser Vorsicht bestimmt und das Schmelzpunktröhrchen nur mit einer sehr geringen Menge von Substanz beschickt werden. Auch durch Hammerschlag explodirt diese Verbindung mit grosser Heftigkeit. In Wasser und Eisessig ist sie noch schwieriger löslich als das Jodjodobenzol. Dargestellt wurde das Dijodobenzol auf sehr verschiedene Weise: 1. dadurch, dass Dijodosobenzol mit Wasserdampf erhitzte oder auch mit unterchloriger Säure behandelte, 2. dadurch, dass *m*-Phenylendijodidtrichlorid mit unterchloriger Säure oder mit in Wasser gelösten unterchlorigsauren Salzen umgesetzt wurde. 3. dadurch, dass Jodjodobenzol mit unterchloriger Säure oxydirt wurde.



D. Jodiniumverbindungen, die mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Jodidchloride, Jodoso- und Jodo-Verbindungen dargestellt sind.

A. A. Jodiniumverbindungen aus *m*-Jodphenyl-jodidchlorid, *m*-Jod-jodoso- und *m*-Jod-jodo Benzol.

I. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumhydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})\text{J.OH}$ — Diese Base ist nur in wässriger Lösung, die stark alkalisch reagirt, bekannt. Sie lässt sich leicht gewinnen, wenn man äquimolekulare Mengen von *m*-Jodjodosobenzol und Jodobenzol mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd verreibt.

2. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})\text{JCl}$. — Säuert man die wässrige Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure an, so löst sich das zuerst ausfallende Chlorid wieder auf. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt das Salz aus. Weiter wurde dasselbe auch durch Einwirkung von Jodphenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl gewonnen. Es

krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 134° schmelzen. In Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich.

$C_{12}H_9J_2Cl$. Ber. Cl 8.02. Gef. Cl 8.12.

3. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumbromid, $(C_6H_5)(C_6H_4J)JBr$. — Dies in Wasser fast unlösliche Salz fällt weiss, amorph aus, sobald Bromkaliumlösung mit der Lösung der Base zusammentrifft. Aus Alkohol krystallisirt es in sehr kleinen Blättchen. In Aether ist das Bromid unlöslich; schwer löst es sich in Eisessig, leichter in heissem Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 169°.

$C_{12}H_9J_2Br$. Ber. Br 16.42. Gef. Br 16.69.

4. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_5)(C_6H_4J)J.J$. — Auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung des Chlorids fällt das Jodid in gelben Flocken aus. In Wasser und Aether ist es unlöslich, in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 89°.

$C_{12}H_9J_3$. Ber. J 71.11. Gef. J 71.34.

5. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumperjodid, $(C_6H_5)(C_6H_4J)J.J_3$. — Beim Erwärmen des Jodiniumjodids mit alkoholischer Jodlösung erfolgt Lösung, und beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das Perjodid in kleinen, rothbraunen Nadelchen, die bei 118° schmelzen. In Aether, Chloroform und Eisessig ist es fast unlöslich.

$C_{12}H_9J_5$. Ber. J 80.58. Gef. J 80.12.

6. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumpyrochromat, $[(C_6H_5)(C_6H_4J)]_2Cr_2O_7$, fällt in Form eines hellorangefarbenen Niederschlags aus, wenn Kaliumbichromatlösung in die Lösung der Base gegossen wird. Beim Erhitzen im Röhrchen ballt es sich schon bei 54° zusammen und zersetzt sich gegen 135°. Berührt man dieses Salz mit einem glühenden Platindraht, so explodirt es mit Feuererscheinung. In Wasser ist es schwer, in Alkohol, Chloroform und Eisessig dagegen etwas mehr löslich. Beim Analysiren ist die Chromsäure durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure zu reduciren.

$C_{24}H_{18}J_4O_7Cr_2$. Ber. Cr 10.09. Gef. Cr 10.24.

7. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_4J)J.Cl, HgCl_2$. Dieses Salz entsteht durch Vereinigung der Lösungen von Mercurichlorid und Jodiniumchlorid; die so gewonnene, rein weisse, amorphe Substanz lässt sich aus Alkohol nicht umkrystallisiren. Das Doppelsalz schmilzt bei 56° zu einer farblosen Flüssigkeit. In Alkohol und Wasser ist es in der Wärme nur wenig löslich; in Chloroform und Aether ist es fast unlöslich.

$C_{12}H_9J_2Cl_3Hg$. Ber. Hg 28.0. Gef. Hg 27.6.

8. Phenyl-*m*-jodphenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_5)(C_6H_4J)J.Cl]_2PtCl_4$, fällt aus in Form eines amorphen, fleischfarbigen Niederschlags, wenn man zu der Lösung des Jodiniumchlorids Platinchlorid im Ueberschuss hinzufügt; derselbe ist fast in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 187°.

$C_{24}H_{18}J_4Cl_6Pt$. Ber. 15.9. Gef. Pt 16.0.

II. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_4J)_2J.OH$, entsteht beim Verreiben von Jodjodosobenzol, Jodjodobenzol, Wasser und Silberoxyd; die Umsetzung geht langsam vor sich, weil die organischen Verbindungen in Wasser sehr schwer löslich sind. Erhitzt man das Gemisch auf 50° , so ist die Reaction erst in circa 2 Tagen vollendet. Die vom Silberoxyd und Silberjodat abfiltrirte wässrige Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, sie enthält neben der Base auch deren Jodat. Zur Gewinnung einer reinen Lösung der Base muss das Filtrat mit schwefliger Säure und Jodkalium behandelt und das ausfallende Jodid wiederum mit feuchtem Silberoxyd umgesetzt werden.

2. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_4J)_2J.Cl$, fällt aus der Lösung der Base durch Salzsäure weiss aus. In heissem Benzol ist es löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, feinen Nadelchen, die bei 156° schmelzen: in Chloroform löst sich dieses Salz nur wenig.

$C_{12}H_8J_3Cl$. Ber. Cl 6.24. Gef. Cl 6.24.

3. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumbromid, $(C_6H_4J)_2J.Br$, wurde mit Bromkalium aus der Lösung der Base gewonnen. Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, dessen Zersetzungspunkt bei 163° liegt. In Wasser, Eisessig und Alkohol ist das Salz fast unlöslich, in Chloroform und Benzol löst es sich ebenfalls sehr schwierig.

$C_{12}H_8J_3Br$. Ber. Br 13.05. Gef. Br 13.17.

4. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_4J)_2J.J$, wird aus der Lösung der Base mit Jodkalium ausgefällt. Diese hellgelbe Verbindung färbt sich am Lichte dunkler und schmilzt bei 141° . In Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether ist das Jodid fast unlöslich; in Chloroform löst es sich sehr schwierig.

5. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4J)_2J]_2Cr_2O_7$. Beim Versetzen der Jodiniumbase mit Kaliumbichromatlösung fällt das Pyrochromat als rothgelbes, amorphes Pulver aus. Erhitzt man dasselbe im Schmelzrohr, so röthet es sich bei 85° ; bei 134° erscheint es bereits als eine schwarze Masse. In Chloroform löst sich dieses Salz leicht; in Wasser ist es nur sehr wenig löslich, in Aether ist es unlöslich.

$C_{24}H_{16}J_6O_7Cr_2$. Ber. Cr 8.12. Gef. Cr 8.10.

6. Di-*m*-jodphenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4J)_2J]_2PtCl_6$, wird aus der Lösung des Jodiniumchlorids mit Platinchloridlösung, der etwas Salzsäure zugefügt ist, ausgefällt. Der so gewonnene, fleischfarbige, amorphe Niederschlag beginnt schon bei 109° sich zu zersetzen, indem er roth wird und zusammenschrumpft. Bei weiterem Erhitzen schmilzt er bei 191° .

In Wasser ist dieses Doppelsalz unlöslich; in Alkohol löst es sich sehr schwer.

$C_{24}H_{16}J_6Cl_6Pt$. Ber. Pt 13.2. Gef. Pt 13.01.

III. Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J.OH$.

Trägt man das *m*-Jodjodosobenzol in kleinen Portionen in stark abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren ein, so bildet

sich das schwefelsaure Salz des Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumhydroxyds. Bei starker Verdünnung der concentrirten Schwefelsäure mit Eis bleibt dasselbe in Lösung und lässt sich von dem ausgeschiedenen Harz durch Filtriren trennen. Das Filtrat wurde mit Jodkalium versetzt und aus dem ausfallenden Jodid die Base durch feuchtes Silberoxyd frei gemacht. Sowohl die Lösung der Base, als auch die ihres schwefelsauren Salzes eignet sich zur Darstellung von Salzen.

2. Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumbromid, $(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J.Br.$ fällt aus beim Versetzen der Lösung der Base mit Bromkalium. Der erhaltene Niederschlag ist gelb, amorph, in Wasser, Chloroform und Aether unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 109°.

$C_{12}H_7J_4Br.$ Ber. Br 10.82. Gef. Br 10.76.

3. Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumjodid, $(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J.J.$, wurde, aus der Lösung des schwefelsauren Salzes mit Jodkalium ausgefällt, in Form eines kastanienbraunen Niederschlags, der bei 52° zu einer schwarzen Masse zusammenschumpfte, erhalten.

Sowohl die dunkle Farbe der Fällung, wie auch ihre rothviolett gefärbte Chloroformlösung deuteten darauf hin, dass das Jodid durch freies Jod unreinigt war. Dies ist der Grund dafür, dass bei der Bestimmung der Jodwasserstoffsäure dieses Salzes zuviel Jod gefunden wurde.

$C_{12}H_7J_5.$ Ber. J 16.15. Gef. J 19.8.

4. Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumpyrochromat,

$[(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J]_2Cr_2O_7.$

Dieses Salz wurde ebenfalls direct aus der Sulfatlösung mit einem Ueberschuss von Kaliumbichromatlösung ausgefällt. Seine Farbe ist roth, sein Zersetzungspunkt liegt bei 91°; in den meisten Lösungsmitteln ist es unlöslich.

$C_{24}H_{14}J_8O_7Cr_2.$ Ber. Cr 6.79. Gef. Cr 6.68.

5. Jod-di-*m*-jodphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid,

$[(C_6H_4J)(C_6H_3J_2)J]_2PtCl_6.$

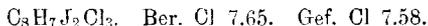
Versetzt man die Lösung der Base mit einer concentrirten Platinchloridlösung, so erhält man einen fleischfarbigen Niederschlag des Salzes, der in Aether, Alkohol und Wasser fast unlöslich ist. Bei 120° schrumpft dieses Doppelsalz zusammen, schmilzt aber erst bei 171°.

$C_{24}H_{14}J_8Cl_6Pt.$ Ber. Pt 11.30. Gef. Pt 11.56.

IV. Darstellung des Dichloräthyl-*m*-jodphenyl-jodiniumchlorids, $(C_2H_3Cl_2)(C_6H_4J)J.Cl.$

Rührt man frisch bereitetes *m*-Jodphenyljodidchlorid, Acetylen-silber-Silberchlorid und Wasser mittels einer Turbine, so geht die graue Farbe des Gemisches nach bestimmter Zeit in eine weisse über, und in der wässrigen Lösung befindet sich alsdann das obige Jodiniumchlorid. Dampft man dieselbe etwas ein, so krystallisirt aus ihr das Salz in schönen Nadeln. Auch durch einige Tropfen concentrirter Salzsäure wird es mit weisser Farbe aus den Lösungen abgeschieden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser

wird die Verbindung rein erhalten, sie schmilzt dann bei ca. 148° . Das Dichloräthyl-*m*-jodphenyljodiniumchlorid ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, in Aether ist es fast unlöslich. Beim Analysiren wurde das Chlor der Salzsäure bestimmt.

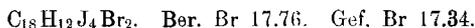


B. B. Jodiniumverbindungen aus m-Dijodo-, resp. Dijodoso-Benzol.

Di-*m*-jodphenyl-*m*-phenylendijodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

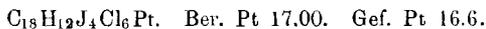
1. Di-*m*-jodphenyl-*m*-phenylendijodiniumhydroxyd, $\text{C}_8\text{H}_4[\text{J}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})]_2$. — Diese zweisäurige Base entsteht, wenn man je 3.4 g (2 Mol.) Jodjodosobenzol und 2 g (1 Mol.) Dijodobenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und etwas Wasser in einem Mörser zu einem Brei verreibt, diesen mit Wasser in ein Gefäß spült und längere Zeit mit der Turbine rührt. Eine Erwärmung des Gemisches auf 40° beschleunigt die Umsetzung. Die Base ist nur in ihrer stark alkalisch reagirenden Lösung bekannt.

2. Di-*m*-jodphenyl-*m*-phenylendijodiniumbromid, $\text{C}_8\text{H}_4[\text{J}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})]_2$, wird durch Zusatz von Bromkalium zu der Lösung der Base erhalten. Es schmilzt bei ca. 146° , schrumpft aber schon bei 58° zusammen; in Alkohol und Chloroform löst es sich.

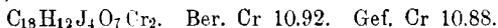


3. Di-*m*-jodphenyl-*m*-phenylendijodiniumjodid, $\text{C}_8\text{H}_4[\text{J}(\text{J})(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})]_2$, fällt mit weisslich-gelber Farbe aus, wenn Jodkaliumlösung in die Lösung der Base eingetropft wird. Da das Salz sehr unbeständig ist, muss es rasch abfiltrirt und getrocknet werden. Beim Erwärmen schrumpft es zusammen und zersetzt sich gegen 140° vollständig. In Alkohol und Chloroform ist es löslich, in Aether fast unlöslich. Wegen der raschen Zersetzlichkeit dieser Verbindung wurden keine auf die Formel stimmende Werthe gefunden.

4. Di-*m*-jodphenyl-*m*-phenylendijodiniumchlorid-Platinchlorid, $\text{C}_8\text{H}_4[\text{J}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})]_2, \text{PtCl}_4$, ist eine fleischfarbige Verbindung, die durch Vereinigung von Platinchlorid und der Lösung der Base erhalten wird; sie schmilzt bei 176° .



5. Di-*m*-jodphenyl-*m*-phenylendijodiniumpyrochromat, $\text{C}_8\text{H}_4[\text{J}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. — Das Pyrochromat fällt in roth gefärbten Flocken aus, wenn man Kaliumbichromatlösung in die Lösung der Base giesst; sein Schmelzpunkt liegt bei 146° . In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich.



Freiburg i. B., den 19. März 1904.