

200. C Willgerodt und George Mc Phail Smith.
Zur Kenntniss der Derivate des *p*-Jodazobenzols und des
m-Chlorjodbenzols mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 24. März 1904).

A. *Jodoso-, Jodo- und Jodinium-Verbindungen des p*-Jodazobenzols.

Das *p*-Jodazobenzol wurde zuerst von Nölting und Werner¹⁾ erhalten. Auf Grund der Arbeiten von Fertsch und Heubach²⁾ ist es bei der Darstellung desselben am zweckmässigsten, dass man Amidoazobenzol (60 g) in fein pulverisirtem Zustande mit Wasser (800 ccm) anrührt und in diese Suspension festes Natriumnitrit (24 g) einträgt. Man fügt dann unter mässiger Kühlung mit Eiswasser 87.6 g 36.3-procentiger Salzsäure, die mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt wird, unter kräftigem Umrühren mittels einer Turbine hinzu. Hierbei ist einerseits eine Steigerung der Temperatur bis zu beginnender Stickstoffentwicklung zu vermeiden; andererseits aber darf die Temperatur nicht zu tief liegen, weil sonst keine vollständige Diazotirung eintritt. Um zu niedrige Temperatur zu vermeiden, nimmt man das Gefäss von Zeit zu Zeit aus dem Eiswasser heraus und rührt die auf einander reagirenden Körper bei Zimmertemperatur. Sobald eine fast klare, tiefrothe Lösung des Azobenzoldiazoniumchlorids erzielt ist, wird sie, nachdem sie filtrirt worden ist, unter Eiskühlung in eine Lösung von 150 g Jodkalium in 300 ccm Wasser eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gelinde erwärmt, nach dem vollständigen Erkalten stark alkalisch gemacht, um freies Jod zu entfernen, das feste *p*-Jodazobenzol abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Das gewonnene Product wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei es zweckmässig ist, einige Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhält man ein reines Präparat vom Schmp. 105°. Die Ausbeute beträgt 23 g.

1. *p*-Azobenzol-jodidchlorid, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.JCl_2$.

Die Chlorirung des Jodazobenzols war aus dem Grunde von Interesse, weil das *p*-Azobenzoljodidchlorid und die sich davon ableitenden Körper mit mehrwerthigem Jod die ersten Glieder einer Klasse von Verbindungen darstellen, in welchen eine sogenannte chromophore Gruppe, die des Azobenzols, vorkommt. — Für die Darstellung des *p*-Azobenzoljodidchlorids hat sich am besten eine

¹⁾ Diese Berichte 23, 3255 [1890]. ²⁾ Ann. d. Chem. 303, 330.

Mischung von einem Vol. Chloroform mit 2 Vol. Eisessig geeignet. 10 g Jodazobenzol wurden in Chloroform aufgelöst und zu dieser Lösung die doppelte Menge Eisessig gegossen. In diese Lösung wurde dann trocknes Chlor unter Eiskühlung so lange eingeleitet, bis Letzteres nicht mehr absorbiert wurde. Es schied sich alsdann das Jodidchlorid in schönen, rothen Krystallen aus, welche in Bezug auf die Farbe dem Quecksilberjodid sehr ähnlich sind. Nach dem Abfiltriren wurden die Krystalle mit Ligroin ausgewaschen und auf Filtrirpapier an der Luft kurze Zeit getrocknet. Aus der Mutterlange wird mit Ligroin fast garkein Jodidchlorid mehr ausgeschieden, was jedoch der Fall ist, wenn Chloroform allein als Lösungsmittel verwendet wird. Die Ausbeute an Jodidchlorid ist fast quantitativ; dasselbe bildet prachtvolle, rothe, glänzende, monokline Täfelchen, die an der Luft Chlor abgeben und darum nach Chlor riechen. Im Röhrchen erhitzt, zersetzt es sich langsam und schmilzt endlich bei 100°. In Ligroin und Eisessig ist es fast unlöslich; in Aether und Alkohol ist es schwer, in Chloroform relativ leicht löslich.

$C_{12}H_9JCl_2N_2$. Ber. Cl 18.71, J + Cl 52.19.
Gef. » 14.91, » 50.68.

Da das Jodidchlorid sehr bald Chlor abgibt, so können keine besseren Analysen erzielt werden.

2. *p*-Jodoso-azobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.JO$. Bei der Darstellung dieser Base stellte es sich heraus, dass die besten Ausbeuten erzielt werden, wenn man eine 30-procentige Lösung des Natriumhydroxyds auf das Jodidchlorid einwirken lässt. Da die Umsetzung nur langsam vor sich geht, so ist es nothwendig, das Reaktionsgemisch 3 Tage lang zu rühren. Die festen Massen sind hierauf abzufiltriren, mit Wasser auszuwaschen, abzupressen, über concentrirter Schwefelsäure zu trocknen und endlich mit kaltem Aether auszuwaschen, um Jodazobenzol zu entfernen. — Das *p*-Jodosoazobenzol bildet ein gelblich roth gefärbtes Pulver, charakterisirt durch seinen Jodosogeruch. In den gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Ueber freier Flamme erhitzt, verpufft es. Im Röhrchen schmilzt es unter Aufschäumen genau bei 105°, also bei dem Schmelzpunkte des *p*-Jodazobenzols

$C_{12}H_9N_2JO$. Ber. O 4.93. Gef. O 4.70.

3. *p*-Jodosoazobenzol-acetat, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.J(O.COCH_3)_2$. Löst man reines *p*-Jodosoazobenzol, ohne dass erwärmt wird, in möglichst wenig Eisessig auf, so scheidet sich aus dem Filtrat nach einiger Zeit das essigsäure Salz, unreinigt durch etwas Jodkörper, in prachtvollen, rubinrothen Krystallen aus. Zu ihrer Reinigung werden dieselben auf einem Filter so lange mit Aether ausgewaschen,

bis das Filtrat farblos durchläuft, ein Zeichen dafür, dass das Jodazobenzol entfernt ist. Lässt man die Mutterlaugen auf Uhrgläsern eindunsten, so erhält man weitere Mengen des Acetats. Die so gewonnenen Krystalle sind aber bei weitem nicht so schön wie die ersten, weil sie unreiner sind. Das essigsäure Jodosoazobenzol bildet kleine Säulen, die zu Rosetten zusammenwachsen. Es schmilzt bei 164° unter starkem Aufschäumen. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, dissociirt dieses Acetat nicht, wohl aber destillirt die Essigsäure über, wenn das Wasser zum Kochen erhitzt wird. Meist dissociiren die Jodosoacetate mit Wasser schon in der Kälte.

$C_{16}H_{15}JO_4N_2$. Ber. $C_2H_3O_2$ 27.70. Gef. $C_2H_3O_2$ 27.52.

4. *p*-Jodo-azobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.JO_2$. Zur Darstellung des Jodoazobenzols trägt man frisch bereitetes Jodidchlorid in eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium ein und rührt das Reaktionsgemisch ungefähr 3 Tage mit einer Turbine. Setzt man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essigsäure zu dem Gemisch, so wird die Umsetzung beschleunigt. Das Jodidchlorid verliert hierbei allmählich seine rothe Farbe und geht in eine gelblich roth gefärbte, pulverige Masse über. Dieselbe wird abfiltrirt und durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser von Natriumsalzen befreit. Da das auf diesem Wege erhaltene Jodoazobenzol eine beträchtliche Menge von Jodazobenzol enthält, so muss Letzteres durch Aether ausgezogen werden. Die reine Jodoverbindung ist ein roth gefärbtes, amorphes Pulver, das dem Jodosokörper täuschend ähnlich ist; es fehlt ihr aber der Jodosogeruch. In Eisessig ist das Jodoazobenzol schwer löslich; es lässt sich aus demselben nicht umkrystallisiren; in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Bei 189° verpufft es lebhaft, aber ohne Knall.

$C_{12}H_9JO_2N_2$. Ber. O 9.41. Gef. O 8.90, 8.91.

5. *p*-Azobenzol-phenyl-jodiniumhydroxyd, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.J(OH).C_6H_5$. Versuche, diese Base nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann aus der Jodoso- und Jodo-Verbindung mit feuchtem Silberoxyd darzustellen, waren erfolglos. Sie liess sich aber über das Jodiniumchlorid, welches in das Jodid übergeführt und darauf mit feuchtem Silberoxyd behandelt wurde, gewinnen. Die so erhaltene Lösung der Base reagirt stark alkalisch und giebt Fällungen mit den Halogenwasserstoffsäuren und den Salzen derselben. Beim Eindunsten der Lösung tritt Zersetzung der Base ein.

6. *p*-Azobenzol-phenyl-jodiniumchlorid, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.J(Cl).C_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung, die als Ausgangsmaterial für die Glieder der Jodiniumreihe gedient hat, wurden je 5 g *p*-Azobenzoljodidchlorid und 4.7 g Quecksilberdiphenyl in möglichst wenig

kaltem Benzol aufgelöst, die beiden Lösungen mit einander gemischt und etwa 6 Stunden mit der Turbine geführt. Hierbei scheiden sich Azobenzolphenyljodiniumchlorid und Phenylquecksilberchlorid aus, und nur eine kleine Menge des Jodiniumchlorids bleibt in der Mutterlauge gelöst. Der abfiltrirte Niederschlag ist nach dem Trocknen mit heissem Wasser auszuziehen, wobei eine nur noch wenig verunreinigte Lösung des Jodiniumchlorids erhalten wird, welche sich zur Darstellung der anderen Jodiniumverbindungen verwenden lässt. Das reine Chlorid wurde in der Weise erhalten, dass gedachte Lösung mit Jodkalium versetzt und das ausfallende Jodid mit feuchtem Silberoxyd umgesetzt wurde. Schliesslich wurde die Lösung der Base, nachdem in dieselbe ein Ueberschuss von Chlornatrium eingetragen worden war, bis zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstand das Jodiniumchlorid mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirte das Chlorid in kleinen, tiefrothen, aus Nadeln bestehenden Rosetten aus; der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 205°.

$C_{18}H_{14}JClN_2$. Ber. J + Cl 38.60. Gef. J + Cl 38.41.

7. *p*-Azobenzol-phenyljodiniumbromid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot J(Br) \cdot C_6H_5$, entsteht auf Zusatz von Bromkalium zur Jodiniumchloridlösung. Es fällt in Form gelblichrother Flocken, die noch sehr unrein sind, aus. Durch Umkrystallisiren desselben wurde es gereinigt und in Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 164° liegt.

$C_{18}H_{14}JBrN_2$. Ber. J + Br 44.47. Gef. J + Br 44.79.

8. *p*-Azobenzol-phenyljodiniumjodid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot J(J) \cdot C_6H_5$. Wird die Jodiniumchloridlösung mit Jodkalium versetzt, so erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, der in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. In Alkohol ist das Jodid schwer löslich; es scheidet sich aus demselben in langen, dünnen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln ab, wenn das Lösungsmittel allmählich verdunstet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135°.

$C_{18}H_{14}J_2N_2$. Ber. J 49.56. Gef. J 49.80.

9. *p*-Azobenzol-phenyljodiniumpyrochromat, $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot C_6H_5)_2Cr_2O_7$. Das Pyrochromat fällt als orangefarbiger, pulveriger Niederschlag auf Zusatz von Kaliumbichromat aus der Jodiniumchloridlösung aus. Es ist ziemlich beständig und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Das Chrom wurde nach dem Reduciren der Chromsäure mit Alkohol und Salzsäure etc. als Chromoxyd gewonnen.

$C_{36}H_{28}J_2N_4Cr_2O_7$. Ber. Cr 10.56. Gef. Cr 10.57.

10. *p*-Azobenzol-phenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot C_6H_5)_2PtCl_6$. Das Platindoppelsalz wird aus der Jodiniumchloridlösung durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure gewonnen. Es fällt als gelbgefärbter, pulveriger Niederschlag aus und ist in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel leicht löslich. Nach dem Auflösen in heissem Wasser

scheidet es sich aus demselben beim Erkalten wieder aus. Beim Erhitzen im Röhrechen schrumpft es zunächst zusammen und zersetzt sich dann allmählich unter Aufschäumen.

$C_{26}H_{28}J_2Cl_6N_4Pt$. Ber. Pt 16.54. Gef. Pt 16.47.

11. *p*-Azobenzol-phenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)JCl, HgCl_2$. Um zu diesem Salze zu gelangen, versetze man eine Jodiniumchloridlösung mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid. Es fällt dabei ein rother Niederschlag aus, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine, derbe, rothe Nadeln darstellt, die sich zwischen $152-156^{\circ}$ zersetzen.

$C_{18}H_{14}JCl_3N_2Hg$. Ber. Hg 28.96. Gef. Hg 28.42.

12. *p*-Azobenzol-phenyl-jodiniumpolysulfid, $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot C_6H_5)_2S_x$. Mit gelbem Schwefelammonium giebt die abgekühlte Lösung der Base eine Fällung, die in Bezug auf die Farbe dem Antimonpentasulfid täuschend ähnlich ist. Dieses Polysulfid ist äusserst unbeständig; bei einer Temperatur über 0° zersetzt es sich bald in ein schweres Oel, das nicht weiter studirt wurde.

B. Jodiniumverbindungen des *m*-Chlorjodbenzols.

1. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Di-*m*-chlorphenyl jodiniumhydroxyd, $(C_6H_4Cl)_2J \cdot OH$. Zur Gewinnung dieser Base wurden das bereits von Willgerodt¹⁾ dargestellte *m*-Chlorjodoso- und *m*-Chlorjodo-Benzol mit überschüssigem, frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd innig verrieben, mit Wasser verdünnt und dann längere Zeit (8 Stunden) an der Turbine gerührt. Die stark alkalisch reagirende Lösung der Base ist von den festen Substanzen abzufiltriren; sie bildet das Ausgangsmaterial für die folgenden Verbindungen.

2. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_4Cl)_2J \cdot Cl$. Fügt man zu der Lösung der Jodiniumbase concentrirte Kochsalzlösung oder Salzsäure, so fällt das Jodiniumchlorid als weisses Pulver aus, das sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Ausser in Wasser ist das Salz in Alkohol relativ leicht löslich. Es krystallisirt in feinen Nadelchen, die bei $175-177^{\circ}$ schmelzen.

$C_{12}H_8JCl_3$. Ber. J + Cl 60.53. Gef. J + Cl 60.85.

3. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumbromid, $(C_6H_4Cl)_2J \cdot Br$. Die Lösung der Base, mit concentrirter Bromkaliumlösung versetzt, liefert einen weissen, flockigen Niederschlag, der weit schwerer löslich ist als das Chlorid, aber doch noch aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Jodiniumbromid in sehr feinen, farblosen Nadeln aus, die bei 155° schmelzen; auch aus Alkohol kann dasselbe umkrystallisirt werden.

$C_{12}H_8Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 64.62. Gef. Cl + Br + J 64.67.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1947 [1893].

4. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_4Cl)_2J \cdot J$, wird durch Zusatz von Jodkalium zu der Lösung der Base als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der aus Wasser nicht mehr umkrystallisirt werden kann. Aus Alkohol gewinnt man dieses Jodid in feinen, farblosen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 132° liegt.

$C_{12}H_8Cl_2J_2$. Ber. J + Cl 68.10. Gef. J + Cl 68.30.

5. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4Cl)_2J]_2Cr_2O_7$, das als hell orangefarbiger, mikrokristallinischer Niederschlag erhalten wird, wenn Kaliumbichromatlösung zu der Lösung der Base gesetzt wird, löst sich in Wasser ziemlich leicht auf und krystallisirt aus demselben in schönen, orangegelben Nadeln aus, deren Schmelz- und Zersetzungs-Punkt bei 143° liegt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es.

$C_{24}H_{16}Cl_4J_2O_7Cr_2$. Ber. Cr 11.38. Gef. Cr 11.88.

6. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4Cl)_2J]_2PtCl_6$, fällt in Form eines orangegelben Niederschlages aus, wenn die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt wird. In heissem Wasser und Alkohol ist derselbe schwer löslich. Das Doppelsalz krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen.

$C_{24}H_{16}Cl_{10}J_2Pt$. Ber. Pt 17.60. Gef. Pt 17.55.

7. Di-*m*-chlorphenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $[(C_6H_4Cl)_2J \cdot Cl]_2 \cdot HgCl_2$. — Dieses Doppelsalz wird durch Vereinigung der Base und einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid erhalten. Löst man den weissen Niederschlag in heissem Wasser auf, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadelchen aus der Lösung ab, die bei $180-182^\circ$ schmelzen.

$C_{24}H_{16}Cl_8J_2Hg$. Ber. Hg 19.23. Gef. Hg 18.67.

II. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J \cdot OH$. — Die stark alkalisch reagirende Lösung dieser Base wird dadurch gewonnen, dass äquimolekulare Mengen von Jodbenzol und *m*-Chlorjodosobenzol mit überschüssigem, frisch bereitetem Silberoxyd und Wasser zu einem Brei verrieben und nach Zusatz von mehr Wasser 8 Stunden mittels einer Turbine gerührt werden; von den unlöslichen Verbindungen ist dieselbe abzufiltriren.

2. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J \cdot Cl$. Wird eine concentrirte Lösung der gemischten Base mit Kochsalzlösung oder Salzsäure versetzt, so fällt nach einiger Zeit ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser leicht löslich ist. Aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, gewinnt man das Chlorid in langen, schwach grau gefärbten Nadeln, die bei 163° schmelzen.

$C_{12}H_9Cl_2J$. Ber. Cl + J 56.37. Gef. Cl + J 56.15.

3. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumbromid, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J \cdot Br$, wird mit Bromkalium aus der Lösung der Base ausgefällt. Wird der

weisse, flockige Niederschlag in wenig heissem Wasser gelöst, so krystallisieren aus demselben feine, weisse, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 164° liegt.

$C_{12}H_9ClBrJ$. Ber. Cl + Br + J 61.28. Gef. Cl + Br + J 61.44.

4. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J \cdot J$. Beim Vereinigen einer Lösung der Base mit Jodkaliumlösung fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der sich schwer in heissem Wasser auflöst. Aus gewässertem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Jodid kleine, weisse Nadeln, die bei 130° schmelzen.

$C_{12}H_9ClJ_2$. Ber. Cl + J 65.38. Gef. Cl + J 64.99.

5. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J_2]Cr_2O_7$, wird auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung zu der Lösung der freien Base erhalten. Dieses Salz ist leicht zersetzlich; um es im reinen Zustande zu gewinnen, löse man es in möglichst wenig Wasser bei circa 70° auf und lasse die Lösung im Dunkeln stehen. Nach einigen Tagen scheiden sich alsdann kleine, blattförmige Krystalle aus, die nach dem Abfiltriren mit kaltem Alkohol und Aether ausgewaschen und kurze Zeit an der Luft getrocknet werden. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, wird das Salz nach und nach dunkel und schmilzt dann unter Zersetzung bei 128° . Auf einem Blech erhitzt, verpufft es schwach.

$C_{24}H_{18}Cl_2J_2O_7Cr_2$. Ber. Cr 12.31. Gef. Cr 12.06.

6. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J_2]PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden, orangefarbigen Blättchen, die sich bei 169° unter Aufschäumen zersetzen. Man gewinnt dieses Doppelsalz in der Weise, dass man die Lösung der Base zunächst mit Salzsäure und darauf mit Platinechloridlösung versetzt.

$C_{24}H_{18}Cl_8J_2Pt$. Ber. Pt 18.76. Gef. Pt 18.73.

7. *m*-Chlorphenyl-phenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $[(C_6H_4Cl)(C_6H_5)J \cdot Cl]_2HgCl_2$, wird aus der Lösung der Base mittels Salzsäure und Quecksilberchlorid ausgefällt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in farblosen Nadeln, die bei 122 — 126° schmelzen.

$C_{24}H_{18}Cl_6J_2Hg$. Ber. Hg 20.59. Gef. Hg 20.11.

Freiburg i. B., den 22. März 1904.