die Base dar, indem man dasselbe mit Jodkalium in das Jodid verwandelt und dieses mit feuchtem Silberoxyd umsetzt. Dieses Jodiniumhydroxyd ist nur in wässriger, alkalisch reagirender Lösung bekannt.

2. $M \circ n \circ j \circ d \cdot di \cdot s \cdot x y l y l \cdot j \circ dinium j \circ did$, $[C_6 H_2 J (CH_3)_2][C_6 H_3 (CH_3)_2]J.J.$

Dieses durch Umsetzung des Sulfats mit Jodkalium entstehende, schwach gelblich gefärbte, in Blättchen krystallisirende und bei 125° schmelzende Salz ist löslich in Chloroform. Durch Kochen mit Wasser tritt eine tiefgehende Zersetzung desselben ein: aus diesem Grunde ist es unmöglich, eine Analyse des als Säurerest gebundenen Jodes auszuführen.

C₁₆ H₁₇ J₃. Ber. J 64.57. Gef. J 64.86.

3. Monojod-di-s-xylyl-jodiniumbromid, [('6H2J(CH3)2][C6H3(CH3)2]J.Br,

lässt sich direct aus der Sulfatlösung mit Bromkalium herstellen: es fällt dabei amorph aus: sein Schmelzpunkt liegt bei 1490.

C₁₆ H₁₇ J₂ Br. Ber. Br 14.73. Gef. Br 14.53.

4. Das Chlorid fällt beim Versetzen der Sulfatlösung mit verdünnter Salzsäure weiss und amorph aus. In Alkohol ist es löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 1410.

C₁₆ H₁₇ J₂ Cl. Ber. Cl 7.21. Gef. Cl 7.01.

5. Jod-di-s-xylyl-jodinium-pyrochromat, [(C₆ H₂ J(CH₃)₂), J. (C₆ H₃ (CH₃)₉)]₂: O₇ Cr₉.

Auch dieses Salz wird direct aus der Lösung des Sulfats erhalten; fügt man zu derselben eine Kaliumbichromatlösung, so fallen orangegelbe Blättchen aus, die bei 95° explodiren.

C₃₂ H₃₄ J₄ O₇ Cr₂. Ber. Cr 9.10. Gef. Cr 9.35.

Freiburg i. B., 27. März 1905.

258. C. Willgerodt und Reinhold Rieke: Ueber Derivate der Jod-benzaldehyde mit ein- und mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 28. März 1905.)

A) Derivate der Jod-benzaldehyde mit einwerthigem Jod.

Von den Condensationsproducten der drei Jodbenzaldehyde hat Patterson 1) schon im Jahre 1896 die Oxime und Phenylhydrazone dargestellt und beschrieben. Wir haben uns jetzt mit der Gewinnung der Semicarbazone, der Benzalazine und Benzidine dieser Aldehyde beschäftigt.

¹⁾ Heidelberger Dissertation 1896.

I. Semicarbazone der drei Jodbenzaldehyde.

Die Jodbenzylidensemicarbazone entsprechen der Formel C₆ H₄J. CH: N. NH. CO. NH₂. Alle drei werden in der Weise erhalten, dass man je 0.5 g salzsaures Semicarbazid in sehr wenig Wasser löst, mit der berechneten Menge, 0.4 g, Natriumacetat versetzt und dann eine heisse, alkoholische Lösung von 1 g Jodbenzaldehyd hinzufügt. Beim Erkalten des Reactionsgemisches scheidet sich nur ein Theil des entstandenen Semicarbazons in rein weissen Nadeln aus. Versetzt man das von denselben erhaltene Filtrat mit Wasser, so fällt fast der ganze Rest als weisser, flockiger Niederschlag aus. Alle drei Verbindungen sind in heissem Alkohol und Wasser löslich und krystallisiren aus diesen Lösungsmitteln in weissen Nadeln.

Tabelle über Eigenschaften der Semicarbazone.

Art d. Verbindung	Schn	ıp.	Form	Farbe	
o - m - p -	206 225—2 224. Analy		*	weiss	
o-Verbindung			Verbind.	p-Verbind.	
Berechnet Gefunden N 14.57 pCt. 14.66 pCt.		Gefunden 14.58 pCt.		Gefunden 14.64 pCt.	

II. Jodbenzalazine der Formel C₆H₄J. C N C C₆H₄J.

Löst man je 0.5 g Hydrazinsulfat in heissem Wasser auf und fügt zn demselben eine alkoholische Lösung von 1.5 g eines der drei Jodbenzaldehyde hinzu, so scheiden sich die Jodbenzalazine entweder sofort oder nach kurzer Zeit in kleinen, gelben Nadeln aus. Aus dem von denselben erhaltenen Filtrat fällt mit Wasser nur noch eine geringe Substanzmenge aus. Aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, bilden diese Verbindungen sehr schöne, gelbe Nadeln.

Tabelle über Eigenschaften der Jodbenzalazine.

Art d. Verbindung	Schmp.	Form	Farbe
o - m - p -	184.5° 146.5° 231° Zspt.	Nadeln	gelb

Analysen.

o-Verbi	ndang	m-Verbind.	p-Verbind.	
Berechnet	Gefunden	Gefunden	Gefunden	
N 6.12 pCt.	6.21 pCt.	6.36 pCt.	5.99 pCt.	

III. Jodbenzyliden-benzidine, C₆ H₄J. CH: N. C₆ H₄. C₆ H₄. N: CH. C₆ H₄J.

Diese drei Verbindungen entstehen dadurch, dass man die zwei Molekülen entsprechenden Mengen der Jodbenzaldehyde in ziemlich viel heissem Alkohol löst und dann mit einer alkoholischen Lösung, welche in jedem einzelnen Falle die auf ein Molekül berechnete Menge Benzidin enthält, versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich dann mehr oder weniger gut ausgebildete Blättchen aus, die in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn fast unlöslich sind. In heissem Benzol, Xylol und Nitrobenzol lösen sich dagegen diese Jodaldehydderivate leicht und scheiden sich daraus in goldgelben Blättchen ab.

Tabelle über die Eigenschaften der Jodbenzyliden-benzidine.

Art d. Verbindung	Schmp.	Form	Farbe
o - m - p -	252-2530 2350 oberhalb 3600	Blätt chen	gold- gelb
	Analysen.		
o-Verbindung	m V	erbind.	p-Verbind.

	o-Verbindung		m Verbind.	p-Verbind.	
•	Berechnet		Gefunden		
	N 4.59 pCt.	4.64 pCt.	4.77 pCt.	4.79 pCt.	

- B) Derivate der Jod benzaldehyde mit mehrwerthigem Jod.
- I. Benzaldehyd-phenyl-jodinium verbindungen.
 - a) Benzaldehyd-phenyl-jodiniumhydroxyde, OHC. $C_6 H_4$. J(OH). $C_6 H_5$.

Diese Basen wurden erstens nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann in der Weise dargestellt, dass die Jodosobenzaldehyde mit Jodobenzol, frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser mittels einer Turbine gerührt wurden. Zweitens wurden sie nach der Methode von Willgerodt erhalten, indem die Benzaldehydjodidchloride mit Quecksilberdiphenyl und Wasser behandelt, die dadurch erhaltenen Jodiuiumchloride in die Jodide übergeführt und diese dann mit feuchtem Silberoxyd umgesetzt wurden. Die Orthoverbindung konnte nach der zweiten Darstellungsmethode überhaupt nicht, nach der ersten aber nur in so minimalen Mengen erzeugt werden, dass an eine Verarbeitung derselben auf ihre Salze und Condensationsproducte nicht gedacht werden konnte. Die wässrigen Lösungen der m- und p-Benzaldehydphenyljodiniumhydroxyde reagiren alkalisch. Im festen Zustande existiren sie nicht; schon beim Eindunsten ihrer Lösungen tritt Zersetzung der Basen ein.

b) Benzaldehyd-phenyl-jodinium chloride, OHC. $C_6 H_4$. $JCl(C_6 H_5)$.

Die Chlorhydrate der Benzaldehydphenyljodiniumhydroxyde wurden auf dreierlei Art dargestellt: 1. Nach der bereits oben angedeuteten Methode durch Einwirkung der Jodidchloride auf Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser, 2. durch Neutralisation der Lösung der Basen mit Salzsüure, 3. durch Versetzen der Basenlösungen mit Kochsalz oder Chlorkalium. Werden die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Salzlösungen concentrirt, so krystallisiren die Jodiniumchloride aus.

1. Das m-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumchlorid krystallisirt aus Alkohol oder aus wenig heissem Wasser in kleinen, weissen Nädelchen, die bei 1670 schmelzen.

C₁₃ H₁₀ J Cl O. Ber. Cl 10,29. Gef. Cl 10.05.

2. Das p-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumchlorid stellt kleine, weisse, säulenförmige Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 1830 liegt. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol dagegen schwerer löslich.

C₁₃H₁₀JClO. Ber. Cl 10.29. Gef. Cl 10.19.

c) Benzaldebyd-phenyl-jodiniumbromide, OHC. CaH4. J Br(CaH5).

Wenn man die Lösungen der Jodiniumbasen oder ihrer Chloride mit festem Bromkalium versetzt, so scheiden sich die Bromide in Form weisser Nadeln aus.

1. Das m-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumbromid ist löslich in Wasser, Alkohol, sowie auch in Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 1650.

C₁₃ H₁₀JBrO. Ber. Br 20.56. Gef. Br 20.26.

2. Das p-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumbromid schmilzt bei 1570; es ist in Wasser schwerer löslich, als das entsprechende Chlorid, in Alkohol ist es jedoch leichter löslich.

C13 H10 J BrO. Ber. Br 20.56. Gef. Br 20.38.

d) Benzaldehv-phenyl-jodiniumjodide. OHC.C6H4.J(J)(C6H5).

Alle wässrigen Lösungen der Jodiniumverbindungen ohne Ausnahme gehen in die Jodide über, sobald sie mit Jodkalium zusammentreffen. Die vorstehenden Jodide wurden durch Anwendung der Basen- und Chlorid-Lösungen gewonnen. Wird eine wässrige Lösung des Chlorids der m-Verbindung mit festem Jodkalium versetzt, so fällt das Jodid in Form gelblich-weisser Flocken aus. Tröpfelt man dagegen in die Chloridlösung eine so verdünnte Jodkaliumlösung ein, dass nicht sofort ein Niederschlag, sondern nur eine Trübung entsteht, so krystallisirt das Jodid im Laufe mehrerer Stunden in weissen Nadeln aus, die ihre weisse Farbe beibehalten, wenn sie vor Luft und Licht geschützt werden. Die p-Verbindung wurde bei den Ausfällungen in Form eines feinen, weissen Niederschlags erhalten, der sich beim Schütteln zu grossen Flocken zusammenballte.

1. Das m-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumjodid krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 142^0 schmelzen: dasselbe ist überdies löslich in Chloroform, in Acther und Eisessig ist es untöslich.

 $C_{13}H_{10}J_2O$, Ber. J 58.21. Gef. J 58.00.

2. Das p-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumjodid ist löslich in heissem Alkohol, Aether und Wasser; aus letzterem scheidet es sich beim Brkalten in weissen Nadeln aus, die beim Erhitzen zusammenschrumpfen und dann bei 1430 schmelzen unter Braunfärbung.

C₁₃H₁₀J₂O, Ber. J 58.21. Gef. J 58.32.

e) Benzaldehyd-phenyl-jodiniumpyrochromate, [OHC. C₆H₄.J (C₆H₅).]₂ Cr₂O₇.

Die Pyrochromate sind dadurch darstellbar, dass man nicht zu verdünnte Lösungen der Basen mit Kaliumbichromatlösung versetzt, wodurch sie als gelbe, mikrokrystallinische Niederschläge erhalten werden, die in Wasser etwas löslich sind.

- 1. Das Pyrochromat der m-Verbindung konnte nicht analysist werden, weil es sich schon innerhalb weniger Minuten zersetzt und dahei in eine braune, schmierige Masse übergeht.
- 2. p-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumpyrochromat. Fällt man diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur aus, so zersetzt sich der gelbe, fein krystaltinische Niederschlag sehr schnell. Fällt man das Pyrochromat aber erst dann, wenn man die zu vereinigenden Lösungen durch eine Kältemischung stark abgekühlt hat, so kann man das unter Kühlung abültrirte Salz in einem Exsicator, der auf Eis steht, trocknen. Das so gewonnene

Pyrochromat bildet kleine, gelbe Krystalle, die sich eine längere Zeit aufbewahren und somit auch analysiren lassen. Bei 151° zersetzt sich dasselbe unter Schäumen und Schwarzfärbung.

C26 H20 J2 O9 Cr2. Ber. Cr 12.49. Gef. Cr 12.19.

- f) Benzaldehyd-phenyl-jodiniumchlorid-platinchloride, [OHC.C6 H4. J (C6 H5) Cl2 PtCl4.
- 1. Das m-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumchlorid-platinchlorid zersetzt sich bei 1690 unter Schäumen. In heissem Wasser ist es leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich. Man gewinnt es in kleinen, dunkelgelben Prismen, wenn man zu einer concentrirten Lösung des Jodiniumchlorids einen geringen Ueberschuss von Platinchlorid giebt und die Lösung dann einige Zeit stehen lässt.

C₂₆ H₂₀ J₂ Cl₆ O₂ Pt. Ber. Pt 18.99. Gef. Pt 18.73.

2. Das p-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumchlorid-platinehlorid wird dargestellt wie die vorige Verbindung: es fällt in Form eines mikrokrystallinischen, fleischfarbigen Niederschlags aus, der nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether auszuwaschen ist. Aus heissem Wasser krystallisirt dieses Doppelsalz in kleinen, gelben, in Alkohol kaum löslichen Säulen, die sich bei 1800 unter Schäumen und Schwarzfärbung zersetzen.

C26 H20 J2 Cl6 O2 Pt. Ber. Pt 18.99. Gef. Pt 18.84.

g) Benzaldehyd-phenyl-jodiniumchlorid-quecksilberchloride, [OHC.C6H4.J(C6H5)Cl].Hg(C4.

Auf Zusatz kalt gesättigter, wässriger Quecksilberchloridiösungen zu den wässrigen Lösungen der Jodiniumchloride fallen sofort weisse Niederschläge aus, die jedoch schon innerhalb einiger Minuten in klebrige, fadenziehende Massen übergehen. 1. Die m-Verbindung konnte auch dann nicht in beständigen Krystallen erhalten werden, wenn die Fällung unter Kühlung ausgeführt wurde. Eine Analyse des erhaltenen klebrigen Productes ergab für ein normal zusammengesetztes Quecksilberdoppelsalz einen viel zu grossen Quecksilbergehalt. 2. Das Quecksilberdoppelsalz der p-Verbindung lässt sich analysenrein gewinnen, wenn man die Fällung desselben unter guter Kühlung mit einer Kältemischung vornimmt und den Niederschlag in einem gekühlten Exsiccator trocknet. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, schrumpft das Salz bei 1650 unter Bildung einer zähen Masse zusammen, fängt dann an zu schäumen, ist aber erst bei 1720 vollständig geschmolzen.

C₂₆ H₂₀ J₂ Cl₄ O₂ Hg. Ber. Hg 20.87. Gef. Hg 20.69.

h) m-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumnitrat, OHC. CoH₄. J(NO₃). CoH₅.

Dampft man eine mit verdünnter Salpetersäure neutralisirte Basenlösung allmählich ein, so scheidet sich das Nitrat in feinen, weissen, bei 1630 sich unter lebhaftem Schäumen zersetzenden Nadeln aus; dieselben sind in viel Wasser, Alkohol und Aether löslich.

C₁₃H₁₀JNO₄. Ber. N 3.78. Gef. N 3.86.

Tabelle über Schmelzpunkte, Form und Farbe der Salz	е
der Benzaldehyd-phenyl-jodinium-Verbindungen.	

37 1 · 1	<i>m-</i> Ve rb indungen			p-Verbindungen		
Verbindungen	Schmp.	Form	Form Farbe		Form	Farbe
Chloride	1670	Nadeln	weiss	1830	Säulen	weiss
Bromide	165^{0}	Nadeln	weiss	157º	feine Nadeln	weiss-
Jodide	142^{0}	Nadeln	weiss	143^{o}	Nadeln	weiss
Nitrate	163º Z er s pt.	Nadeln	weiss	<u> </u>	_	_
Pyrochromate	zerfällt sehr schnell	mikro- krystallinisch	gelb	1510 Zerspt.	fein kry- stallin.	gelb
Platindoppel- salze	169 ⁰ Zerspt.	kleine Prismen	dunkel- gelb	180º Zerspt.	kleine Säulen	gelb
Quecksilber- doppelsalze	zerf ä llt sehr schnell	krystallin. Niederschlag	weiss	1720 Zerspt.	kleine Krystalle	weiss

- II. Condensationsproducte der Benzaldehyd-phenyljodiniumjodide.
- a) Phenyl-jodinium jodid-benzaldehyd-semicarbazone, (H₅C₆)(J)J.C₆H₄.CH:N.NH.CO.NH₂.

Bei der Darstellung der Semicarbazone wurde jeweils 0.1 g salzsaures Semicarbazid in wenig Wasser aufgelöst, 0.1 g Natriumacetat hinzugefügt und die entstandene Lösung dann mit einer heissen, alkoholischen Lösung von 0.39 g Jodiniumjodid versetzt. Das Semicarbazon des m-Benzaldehyd-phenyl-jodiniumjodids fällt sofort nahezu quantitativ in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages aus. Das Semicarbazon der p-Aldehydverbindung scheidet sich aber erst allmählich und zwar in weissen Nadeln aus.

1. Phenyl-jodiniumjodid-m-benzyliden-semicarbazon. Der bei der Darstellung erhaltene Niederschlag ist in Alkohol fast unlöslich; aus heissem Wasser umkrystallisirt, liefert er kleine, weisse Säulen, die sich bei 170° gelb, bei 190° braun färben, aber erst bei 204° schmelzen.

C14 H13 J2 N3 O. Ber. N 8.54. Gef. N 8.47.

2. Phenyl-jodintumjodid-p-benzyliden-semicarbazon krystallisirt in weissen Nadeln, die, nachdem sie beim Erhitzen zusammengeschrumpft sind, bei 212° schmelzen. In Wasser ist auch diese Verbindung löslich, in Alkohol dagegen fast unlöslich.

 $C_{14}H_{13}J_2N_3O$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.64.

b) Phenyl-jodiniumjodid-benzaldehyd-phenylhydrazone, $(H_5\,C_6)(J)\,J\,.\,C_6\,H_4\,.\,CH\colon N\,.\,NH\,.\,C_6\,H_5\,.$

Diese Phenylhydrazone fallen in Form kleiner, gelber Krystalle aus, wenn man zu den heissen, wässrigen Lösungen des Jodiniumjodids heisse, wässrige Lösungen von salzsaurem Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss hinzufügt.

1. Phenyl-jodiniumjodid-m-benzyliden-phenylhydrazon wird vollkommen rein erhalten, wenn man den bei der Darstellung gewonnenen krystallinischen Niederschlag mit Wasser auswäscht. Aus viel Wasser kann dasselbe umkrystallisirt und in sehr kleinen, nicht gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. In Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich. Beim Liegen an der Luft nimmt sie eine rothe Farbe an. Bei 156° schmilzt sie zu einer grünen Flüssigkeit.

2. Phenyl-jodiniumjodid-p-benzyliden-phenylhydrazon stellt, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, gelbe Kryställchen dar, die, wie die entsprechende m-Verbindung, bei längerem Liegen an der Luft eine rothe Farbe annehmen. Auf 144° erhitzt, schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit.

C₁₉ H₁₆ J₂ N₂. Ber. N 5.34. Gef. N 5.41.

c) Phenyl-jodinium jodid-benzyliden-benzidine, (H₃ C₆)(J)J.C₆ H₄.CH: N.C₆ H₄.C₆ H₄.N:CH.C₆ H₄.J(J)(C₆ H₅).

Diese hochmolekularen Substanzen entstehen beim Vereinigen von heissen, alkoholischen oder auch wässrigen Lösungen, die je 0.48 g Jodiniumjodid (2 Mol.) und 0.1 g Benzidin (1 Mol.) enthalten; sie fallen dabei sofort oder nach kurzer Zeit als gelbe, fein krystallinische Niederschläge aus.

1. Das Phenyl-jodiniumjodid-m-benzyliden-benzidin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol. Aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet es kleine, goldgelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 228—229° liegt.

 $C_{38} H_{28} J_4 N_2$. Ber. J 49.76. Gef. J 49.84.

2. Das Phenyl-jodiniumjodid-p-benzyliden-benzidin löst sich in wenig heissem Nitrobenzol und krystallisirt aus demselben in kleinen, gelblichen Blättchen, deren Schmelzpunkt oberhalb 360° liegt; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist dies Derivat unlöslich.

C₃₈ H₂₈ J₄ N₂. Ber. J 49.76, N 2.75. Gef. * 49.55, * 2.87.

Tabelle über Schmelzpunkt, Form und Farbe der Condensationsproducte der Benzaldehyd phenyl-jodiniumjodide.

m - Verbindungen				p Verbindungen		
Verbindung	Schmp.	Form	Farbe	Schmp.	Form	Farbe
Semicarbazone	2040	kleine Säulen	weiss	2120	Nadeln	weiss
Phenylhydrazone	1560	kleine Krystalle	gelb	1440	kleine Krystalle	gelb
Benzidine	228-2290	Blättchen	gelb	oberhalb 360°	Blättchen	gelb
Freiburg i. B., den 20. März 1905.						

259. Otto Diels und Felix Bunzl: Ueber Versuche zur Synthese von Fluoren-Abkömmlingen.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem I. chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1905.)

Für die synthetische Gewinnung von Fluorenabkömmlingen kommen zwei Methoden in Betracht: Die eine beruht auf der Ueberführung geeigneter Diphensäurederivate in solche des Fluorenons durch Kohlensäureabspaltung¹), die andere dagegen basirt auf dem Uebergang von o-Aminobenzophenon in Diphenylenketon durch Diazotirung und geeignete Eliminirung der Diazogruppe²):

$$\begin{array}{c|c}
\hline
\\ NH_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
\\ N : N \\ X
\end{array}$$

Beide Methoden haben unseres Wissens keine ausgedehntere Verwendung gefunden, was theils in der verhältnissmässig schwierigen Beschaffung der Ausgangsmaterialien, theils in dem mitunter wenig glatten Verlauf der Synthesen seine Erklärung findet.

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 6, 187 [1873].

²⁾ Vergl. diese Berichte 27, 2727, 3363, 3485 [1894].