

Salze des *m*-Nitro-cinnamenyl-acridins.

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Eindampfen verdünnter salzsaurer Lösungen der Base als gelber Körper ab, der beim Trocknen eine grünliche Farbe annimmt.

0.1457 g Sbst.: 0.0589 g AgCl.

$C_{21}H_{14}N_2O_2, HCl$ . Ber. Cl 9.97. Gef. Cl 10.0.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Abkühlen schwefelsaurer Lösungen in gelbrothen Flocken ab, die beim längeren Stehen körnig werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°.

0.1131 g Sbst.: 0.0339 g BaSO<sub>4</sub>.

$(C_{21}H_{14}N_2O_2)_2H_2SO_4$ . Ber. S 4.27. Gef. S 4.16.

Das Golddoppelsalz bildet ein gelbes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

0.1243 g Sbst.: 0.0372 g Au.

$C_{21}H_{14}N_2O_2, HAuCl_4$ . Ber. Au 29.60. Gef. Au 29.93.

Das Dibromid wird aus Chloroformlösung in Form rother Flocken erhalten, die, aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, ein rosenrothes, krystallinisches Pulver bilden, das sich bei 200° verfärbt, aber bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1556 g Sbst.: 0.2978 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O.

$C_{21}H_{14}N_2O_2Br_2$ . Ber. C 51.84, H 2.91.

Gef. • 52.30, » 3.12.

## 505. J. Thiele und W. Peter:

## Ueber aliphatische Jodidchloride und Jodoschloride.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 10. August 1905.)

Die einfachen aliphatischen Jodide werden von Chlor sehr leicht zersetzt, sodass Jodidchloride der Fettreihe bisher nicht dargestellt worden sind. Es erschien uns nun möglich, sie zu erhalten, wenn das Jod dadurch, dass es an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, fester gebunden und des Austausches weniger fähig wäre, wobei allerdings die Additionsfähigkeit der Doppelbindung gegen Chlor durch geeignete benachbarte Radicale ebenfalls heruntersetzt sein müsste.

Die zunächst versuchte Jod-fumarsäure aus Jodwasserstoff und Acetylendicarbonsäure <sup>1)</sup> ergab in Kältemischung kein Jodidchlorid, es scheint unter diesen Bedingungen vielmehr Addition von Chlor an die Doppelbindung einzutreten, der dann Verdrängung des Jods folgt.

<sup>1)</sup> Bandrowski, diese Berichte 15, 2697 [1882].

Nachdem wir dagegen die noch unbekannte Chlor-jod-fumarsäure dargestellt hatten, gelang es leicht, diese in ein Jodosochlorid<sup>1)</sup>,

$\text{Cl.C.CO}$   
 $\parallel \quad \text{>O}$   
 $\text{COOH.C.J.Cl}$   
 leicht in

Chloracrylsäure-jodosochlorid,  $\text{Cl.C.CO}$   
 $\parallel \quad \text{>O}$   
 $\text{HC.J.Cl}$

übergeht. Durch Reduction entsteht daraus Chlor-jod-acrylsäure,  $\text{CHJ:CCl.COOH}$ .

Durch heisses Wasser entsteht aus dem Chlorfumarsäure-jodosochlorid direct Jodoso-chloracrylsäure,  $\text{Cl.C.CO}$   
 $\parallel \quad \text{>O}$   
 $\text{HC.J.OH}$ , welche

ähnlich wie die Jodosobenzoësäure<sup>2)</sup> ein Acetat liefert.

Jodidchloride von einfachen Alkyljodiden, z. B. das Methyljodidchlorid,  $\text{CH}_3.\text{JCl}_2$ , lassen sich aber ebenfalls überraschend leicht erhalten, wenn man in Kohlensäure-Aether oder in flüssiger Luft arbeitet. Sie zersetzen sich alle schon weit unter 0°, theilweise schon unter -100°, doch konnte das Methyljodidchlorid zur Analyse gebracht werden.

Die Bildung von Jodidchloriden ist also durchaus keine Eigenthümlichkeit der aromatischen Reihe, wie mehrfach angenommen wurde.

#### Chlor-jod-fumarsäure.

Diese Säure entsteht durch mehrtägiges Kochen von Acetylen-dicarbonsäure mit Chlorjod in ätherischer Lösung. Sie bildet gelbliche Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 226—227° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie sich bei 180° bräunten und bei 200° sinterten.

0.1695 g Sbst.: 0.2332 g  $\text{AgCl} + \text{AgJ}$ .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{ClJ}$ . Ber. J + Cl 58.74. Gef. J + Cl 59.05.

#### Chlorfumarsäure-jodosochlorid.

5 g Chlorjodfumarsäure, in 7.5 ccm Wasser gelöst, werden unter Eiskühlung mit Chlorgas behandelt. Der flockige gelbe Niederschlag des Jodosochlorids wird abfiltrirt und über Natronkalk getrocknet

$\text{CO}_2\text{H.ClC:C.CO}$   
 $\backslash \quad \text{>O}$   
 $\text{J.Cl}$   
<sup>1)</sup> Es wäre auch die Formel denkbar, doch ist die

Annahme eines fünfgliedrigen Ringes wahrscheinlicher.

<sup>2)</sup> V. Meyer und Wachter, diese Berichte 32, 2634 [1899].

(4.5 g). Gelblichweisses krystallinisches Pulver, welches bei 116° sintert und bei 119—120° unter stürmischer Zersetzung schmilzt.

0.1968 g Sbst.: 0.1109 g CO<sub>2</sub>, 0.0124 g H<sub>2</sub>O. — 0.2539 g Sbst.: 0.4235 g AgJ + 2 AgCl.

C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>J. Ber. C 15.45, H 0.33, J + 2Cl 63.64.  
Gef. » 15.37, » 0.71, » 63.24.

Die Säure macht aus Jodkalium sofort Jod frei.

0.2000 g Sbst. verbrauchten 12.4 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Thiosulfat. Ber. 12.86 ccm.

Schweifige Säure reducirt zu Chlorjodfumarsäure. Im Licht wird das Jodosochlorid oberflächlich ziegelroth, ohne wesentliche Gewichtsveränderung.

#### Chloracrylsäure-jodosochlorid.

2 g Chlorfumarsäurejodosochlorid werden mit 10 ccm eiskaltem Alkohol übergossen, wobei unter Kohlensäureentwicklung zunächst Lösung und dann Abscheidung des neuen Jodosochlorids eintritt. Durch Lösen in Essigester und Fällung mit viel Ligroin erhält man filzige Nadelchen, die am Licht sich roth färben und unter vorhergehendem Sintern bei 146—147° schmelzen. Aus Jodkalium macht auch dieses Jodosochlorid sofort Jod frei.

0.1000 g Sbst. verbrauchten 7.3 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Thiosulfat. Ber. 7.5 ccm.

0.1960 g Sbst.: 0.0987 g CO<sub>2</sub>, 0.0110 g H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 0.2220 g AgJ + 2 AgCl.

C<sub>3</sub>HO<sub>2</sub>JCl<sub>2</sub>. Ber. C 13.50, H 0.33, J + 2Cl 74.13.  
Gef. » 13.73, » 0.63, » 73.84.

#### α-Chlor-β-jod-acrylsäure.

3 g Chlorfumarsäurejodosochlorid werden bei Zimmertemperatur mit 15 ccm Alkohol übergossen. Das zuerst gebildete Chloracrylsäurejodosochlorid geht nach kurzer Zeit unter Selbsterhitzung in Lösung. Man verdunstet im Vacuum und krystallisirt den Rückstand aus Ligroin um. Gelbliche Blättchen, welche unzersetzt bei 88—89°<sup>1)</sup> schmelzen und aus Jodkalium kein Jod mehr frei machen.

0.1162 g Sbst.: 0.1882 g AgJ + AgCl.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>JCl. Ber. J + Cl 69.86. Gef. J + Cl 69.51.

#### Jodso-chloracrylsäure.

2 g Chlorfumarsäurejodosochlorid werden mit kochendem Wasser übergossen. Es tritt unter starker Kohlensäureentwicklung vorübergehend Lösung und nach kurzer Zeit Abscheidung glänzender Blätt-

<sup>1)</sup> Danach dürfte die Säure mit der von Stolz (diese Berichte 19, 538 [1886] dargestellten Chlorjodacrylsäure, Schmp. 72°, nicht identisch sein.

chen ein. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, kühlt ab und krystallisirt aus heissem Wasser um. Glänzende, farblose Prismen, welche bei  $150^{\circ}$  gelblich werden, bei  $173^{\circ}$  erweichen und bei  $183^{\circ}$  sich zersetzen.

0.1000 g Sbst. verbrauchten 7.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Berechnet für  $C_3H_2ClJO_3$ : 8.05 ccm.

0.2507 g Sbst.: 0.1303 g  $CO_2$ , 0.0249 g  $H_2O$ . — 0.1723 g Sbst.: 0.2612 g  $AgCl$  +  $AgJ$ .

$C_3H_2O_3ClJ$ . Ber. C 14.5, H 0.81, Cl + J 65.36.

Gef. » 14.2, » 1.13, » 65.06.

Schweflige Säure reducirt zu Chlorjodacrylsäure.

Acetylderivat. 1 g Chlorfumarsäurejodosochlorid wird mit 3 g Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt, bis eben unter Kohlensäureentwicklung Lösung eingetreten ist. Dann bringt man sofort über Natronkalk in das Vacuum, wobei die Masse bald durch Ausscheidung gelber Nadeln erstarrt. Durch Absaugen auf Thon über Natronkalk bleiben gelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp.  $138 - 139^{\circ}$  (bei  $131^{\circ}$  Siuern).

0.1000 g Sbst verbrauchten 7.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Berechnet für  $C_3H_4O_4ClJ$ : 6.89 ccm.

Mit wenig Wasser geht das Acetat schon in der Kälte unter Entfärbung allmählich in Jodosochloracrylsäure über.

Erhitzt man das Chlorfumarsäurejodosochlorid mit dem Eisessig etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht Chlorjodacrylsäure.

#### Methyl-jodidchlorid, $CH_3 \cdot JCl_2$ .

0.75 g Chlor in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden mit 10 ccm Petroläther vermischt, in Kohlensäure-Aether abgekühlt und mit 1.5 g Jodmethyl in 10 ccm ebenfalls gekühltem Petroläther versetzt, wobei massenhaft Methyljodidchlorid als schwerer, schwach gelblicher Niederschlag ausfällt. In geeignetem Apparat lässt es sich unter Kohlensäure-Aether-Kühlung absaugen und mit gekühltem Petroläther auswaschen. Auf einem gekühlten Thonteller möglichst getrocknet, zersetzt es sich in der Schmelzpunktsapillare etwa bei  $-28^{\circ}$ . In Wasser gebracht zerfällt es sofort in gasförmig weggehendes Chlormethyl und Chlorjod, welches sich mit dem Wasser umsetzt.

Zur Identificirung des Chlormethyls wurde das Jodidchlorid in ein gekühltes Gefäss gebracht und nach Fortnahme des Kühlmittels der Zersetzung überlassen. Es hinterblieb Chlorjod, das Chlormethyl wurde durch Kühlung verdichtet und durch den Sdp. ( $-23^{\circ}$ ) identificirt.

Bringt man das Jodidchlorid in ein auf etwa  $-60^{\circ}$  gekühltes Gemisch von Jodwasserstoffsäure mit starker Salzsäure, so tritt sofort

Jodabscheidung ein. Nach Beendigung derselben verdünnt man stark mit Wasser, entfärbt mit Schwefligsäure und destillirt. Im Destillat ist Jodmethyl nachweisbar.

Zersetzt man das Jodidchlorid bei Zimmertemperatur mit dem Säuregemisch, so entweicht Chormethyl.

Zwecks Analyse wurde sorgfältig gewaschenes und auf Thon getrocknetes Präparat in ein gekühltes Röhrchen gebracht und mit Silbernitrat und Salpetersäure in einem vorgekühlten Rohr unter Kühlung eingeschmolzen. Das durch Erhitzen im Schiessofen erhaltene Gemenge von Chlorsilber und Jodsilber wurde im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt.

I. 1.4324 g Halogensilber im Chlorstrom 0.2518 g Verlust.

II. 0.7548 » » » » 0.1323 » »

Entspricht bei I: 0.3495 g Jod + 0.1942 g Chlor, d. h. 126.85 g Jod: 70.51 g Chlor.

Entspricht bei II: 0.1836 g Jod + 0.1026 g Chlor, d. h. 126.85 g Jod: 70.89 g Chlor.

Ber. für  $\text{CH}_3\text{JCl}_2$ : 126.85 g Jod : 70.90 g Chlor.

#### Andere Alkyljodidchloride.

Jodäthyl giebt ebenfalls ein Jodidchlorid, doch ist dieses leichter in Petroläther löslich und zerfällt in noch niedriger Temperatur unter Bildung von Chlorjod. Noch leichter löslich und zersetzlich sind *n*-Propyl- und *n*-Butyl-Jodidchlorid.

Secundäres Propyljodidchlorid muss in flüssiger Luft dargestellt werden, denn es zersetzt sich schon etwa bei  $-100^\circ$ . Tertiär-Butyljodid giebt auch weit unter  $-100^\circ$  mit Chlor sofort Jodabscheidung.

Auch Allyljodid giebt ein zersetzliches Jodidchlorid.

Verhältnissmässig beständig ist das Jodidchlorid aus Methylenjodid. Es ist sogar einen Moment existenzfähig, wenn man Methylenjodid bei  $0^\circ$  mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff mischt.

Ausser den Jodidchloriden scheinen auch Jodidbromide zu existiren. Jodbenzol in Petroläther giebt mit Brom bei Zimmertemperatur eine ölige Fällung, die in Kohlensäure-Aether erstarrt. Jodmethyl in Petroläther, mit Brom in Petroläther unter guter Kühlung zusammengebracht, lässt ohne Jodabscheidung prachtvolle, orangefelbe Blätter auskrystallisiren, offenbar Methyl-jodidbromid, welches in höherer Temperatur sich zersetzt.

Wir gedenken, die Untersuchung fortzusetzen, auch mit Hinblick auf die Frage nach der Existenz von Jodidjodiden,  $\text{R.J} < \overset{\text{J}}{\text{J}}$ .