

weniger weit von einander entfernten Halogenatomen (Äthylen- resp. Trimethylenbromid) dadurch charakteristisch unterscheiden, daß sie mit Leichtigkeit zur Bildung normaler Dimagnesiumverbindungen befähigt sind — eine Beobachtung, die nach synthetischer Richtung einen weiten Anwendungskreis erschloß. Daß ich mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt bin (und als Entdecker der Methode, durch welche die Pentamethylendihalogenkörper in größerer Menge überhaupt erst zugänglich wurden, hatte ich wohl ohne weiteres das Recht, die längst Gemeingut gewordene Grignardsche Reaktion hier anzuwenden), das habe ich verschiedentlich hervorzuheben versucht [am deutlichsten wohl in dem Passus: »Das Dijodpentan übertrifft das Dibrompentan sowohl in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber Aminen, Cyankalium, Natracetessigester usw., als auch namentlich gegenüber dem Magnesium in absolut-ätherischer Lösung. Über die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf 1.5-Dihalogenverbindungen der Pentamethylenreihe gedenken wir demnächst ausführlicher zu berichten (Braun und Steindorff, diese Berichte 38, 961 [1905])]; auch habe ich geglaubt, mir eine ruhige, ungestörte Fortführung der Versuche dadurch zu sichern. Daß die betreffenden Stellen der Aufmerksamkeit der französischen Fachgenossen entgangen sind, ist in beiderseitigem Interesse zu bedauern, doch glaube ich, unter den vorliegenden Umständen auf eine Fortführung und Abrundung meiner Versuche nicht verzichten zu müssen, und hoffe, bald einen Teil des experimentellen Materials der Öffentlichkeit übergeben zu können.

Göttingen, 12. September 1907.

**580. O. Willgerodt und E. Hjalmar Wikander:
Über Derivate des *m*-Jod-nitrobenzols, des *m*-Jod-anilins und
des *m*-Jod-acetanilids mit mehrwertigem Jod.**

(Eingegangen am 5. Oktober 1907.)

I. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

Schon im Jahre 1899 wurde von uns Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumhydroxyd durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf *m*-Nitro-jodoso- und *m*-Nitrojodobenzol dargestellt.

Die Base existiert nur in wäßriger Lösung; dampft man diese ein, so hinterbleibt eine sirupförmige Masse, die nicht zum Krystallisieren zu bringen ist.

1. Das Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_4.NO_2)_2J.Cl$, fällt beim Versetzen der Basenlösungen mit Salzsäure als ein weißes Pulver aus, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in kleinen, weißen, bei 214° schmelzenden Nadelchen erhalten wird.

$C_{12}H_8O_4ClJN_2$. Ber. Cl + J 39.39. Gef. Cl + J 39.72.

2. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumbromid, $(C_6H_4.NO_2)_2J.Br$, ist ein weißes Pulver, das sich bei $183-184^\circ$ zersetzt; in Alkohol und Wasser ist es sehr schwer löslich. Diese Verbindung entsteht beim Versetzen der Basenlösung mit Bromwasserstoffsäure.

$C_{12}H_8O_4BrJN_2$. Ber. Br + J 45.87. Gef. Br + J 45.90.

3. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_4.NO_2)_2J.J$, wird mit Jodkaliumlösung dargestellt, die erst dann zur Basenlösung hinzugefügt wird, wenn man dieselbe mit schwefliger Säure versetzt hat. Das so entstehende gelblichweiße Pulver schmilzt bei 130.5° unter Zersetzung.

$C_{12}H_8O_4J_2N_2$. Ber. J 50.95. Gef. J 50.71.

4. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumperjodid, $(C_6H_4.NO_2)_2J.J_3$. Kocht man das Jodiniumjodid mit einer alkoholischen Jodlösung, so scheidet sich beim Erkalten aus der filtrierten Lösung das Perjodid in kleinen, dunkelbraunen Nadelchen aus, die bei 127° unter Jodabgabe schmelzen.

$C_{12}H_8O_4J_4N_2$. Ber. J 67.52. Gef. J 67.22.

5. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4.NO_2)_2J.Cl]_2PtCl_4$. Wenn man das Jodiniumchlorid mit verdünntem Alkohol durch Erwärmen auflöst und die erhaltene Lösung mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt, krystallisiert beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen, dunkelbraunen, glänzenden Nadeln aus. Beim Trocknen ballen sich dieselben zusammen und nehmen die Gestalt von Blättchen an. Diese Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei $196-197^\circ$.

$C_{24}H_{16}O_8Cl_6J_2N_4Pt$. Ber. Pt 16.95. Gef. Pt 16.85.

6. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumnitrat, $(C_6H_4.NO_2)_2J.NO_3$, ist durch Zusatz von Salpetersäure zu der Basenlösung darzustellen. Die erhaltene weiße Fällung löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder auf; aus der so gewonnenen Lösung scheidet sich das Nitrat in kleinen, weißen, bei 194° schmelzenden Nadelchen aus.

$C_{12}H_8O_7JN_3$. Ber. N 9.73. Gef. N 9.98.

7. Primäres Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumsulfat, $(C_6H_4.NO_2)_2J.O.SO_3H$. Versetzt man die Basenlösung mit verdünnter Schwefelsäure und dampft die Lösung ein, so scheiden sich durchsichtige Nadelchen ab, die bei 168.5° schmelzen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

$C_{12}H_8O_8JN_2S$. Ber. SO_3 17.14. Gef. SO_3 17.01.

8. Di-*m*-nitrophenyl-jodiniumpyrochromat, $[(C_6H_4.NO_2)_2J]_2:Cr_2O_7$, stellt ein dunkelgelbes, bei 163° explodierendes Pulver dar. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von Kaliumdichromat und Jodiniumhydroxyd.

$C_{24}H_{16}O_{15}J_2N_4Cr_2$. Ber. Cr 14.60. Gef. Cr 14.31.

II. Salze des Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumhydroxyds.

1. Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumchlorid, $\text{H}_5\text{C}_6\text{JCl.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$. Bei der Darstellung dieser Verbindung vereinigten wir je 6 g *m*-Nitrophenyljodidchlorid mit 7 g Quecksilberdiphenyl und verrieben das Gemenge unter Zusatz von Wasser zu einem Brei. In einer Turbine wurde derselbe dann mit einer größeren Wassermenge längere Zeit gerührt. Das entstehende Jodiniumchlorid löste sich dabei in dem Wasser auf, das Phenylquecksilberchlorid blieb ungelöst. Zur Reindarstellung des Chlorids wurde das erhaltene Filtrat vollständig zur Trockne eingedampft und der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert das Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumchlorid in kleinen, weißen Nadelchen aus, die bei 170—172° schmelzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClJN}$. Ber. Cl 9.81. Gef. Cl 9.71.

2. Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(\text{H}_5\text{C}_6\text{.JCl.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2)_2\text{,HgCl}_2$. Wenn man die aus dem vorstehenden Doppelsalze berechneten Mengen von Jodinium- und Quecksilberchlorid mit Wasser kocht, so krystallisieren aus dem Filtrate kleine, weiße Nadelchen, welche die obige Verbindung darstellen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 152°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{J}_2\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. Hg 20.16. Gef. Hg 19.97.

3. Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $(\text{H}_5\text{C}_6\text{.JCl.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2)_2\text{,PtCl}_4$, fällt bei der Vereinigung der Lösungen des Jodinium- und Platinchlorids in Form eines krystallinischen, fleischfarbigen Niederschlages aus; sein Zersetzungspunkt liegt bei 177°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_6\text{J}_2\text{N}_2\text{Pt}$. Ber. Pt 18.41. Gef. Pt 18.40.

4. Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumjodid, $\text{H}_5\text{C}_6\text{.J(J).C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$, wird mit Jodkalium dargestellt. Die gefällte gelbe Verbindung schmilzt nach dem Trocknen auf gebranntem Ton im Exsiccator bei 145—146° unter Zersetzung; aus Alkohol umkrystallisiert, steigt der Zersetzungspunkt der Verbindung auf 153°.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{J}_2\text{N}$. Ber. J 56.02. Gef. J. 55.80.

5. Phenyl-*m*-nitrophenyl-jodiniumperjodid, $\text{H}_5\text{C}_6\text{.J(J}_2\text{).C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$. Erwärmt man das Jodiniumjodid mit alkoholischer Jodlösung, so geht es in Lösung; aus derselben krystallisiert das Perjodid in kleinen, rotbraunen Tafelchen, die bei 118° unter Zersetzung schmelzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{J}_4\text{N}$. Ber. J 71.82. Gef. J 71.80.

III. Derivate des *m*-Jod-anilins mit mehrwertigem Jod.

Das von uns für diese Versuche dargestellte reine *m*-Jodanilin hatte einen Schmelzpunkt von 33° und krystallisierte in kleinen, weißen Nadeln. Löst man es in Chloroform oder auch in Eisessig auf und leitet Chlor in die Lösungen ein, so fällt, besonders aus der Chloroformlösung, sofort ein rosa gefärbtes Pulver aus, das sich so schnell zersetzt, daß von einer Analyse desselben nicht die Rede

sein kann. Auf gebranntem Ton gestrichen, färbt es sich dunkel und geht bald in eine schmierige Masse über. Ähnliche Erfahrungen hatte Willgerodt früher schon mit dem *p*-Jodanilin gemacht. Daß bei der Chlorierung der Jodaniline zunächst Jodidchloride entstehen, geht daraus hervor, daß diese Chlorverbindungen, wenn sie mit Sodalösung behandelt werden, in die Jodaniline zurückverwandelt werden. Wird *m*-Aminophenyljodidchlorid in Sodalösung eingetragen, so geht es bald in ein dunkelbraunes Öl über, aus dem keine Jodoso-Verbindung zu isolieren ist. Nach dem Kochen der alkoholischen Lösung dieses Öles mit Tierkohle krystallisierte aus dem Filtrat reines *m*-Jodanilin aus. Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen konnten aus den Jodanilinen bis jetzt nicht gewonnen werden.

IV. Derivate des *m*-Jod-acetanilids mit mehrwertigem Jod.

1. *m*-Acetaminophenyl-jodidchlorid, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{JCl}_2$.

Verschiedene Versuche, diese Verbindung aus Chloroformlösung zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Beim Einleiten von Chlor schied sich dabei stets ein Öl aus, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Wird das *m*-Jodacetanilid aber in Eisessig gelöst und in die mit Eis gekühlte Lösung Chlor eingeleitet, dann scheidet sich das Jodidchlorid als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen der Verbindung auf gebranntem Ton wurde sie sofort analysiert; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 66° .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}_2\text{JN}$. Ber. Cl 21.39. Gef. Cl 19.23.

2. *m*-Jodoso-acetanilid, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{JO}$. Zur Jodierung ist in diesem Falle Sodalösung zu verwenden. Da die Reaktion sehr langsam vor sich geht, trägt man das Jodidchlorid in die Sodalösung ein und rührt das Gemenge längere Zeit mit einer Turbine. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird das *m*-Jodosoacetanilid durch Auswaschen mit Äther gereinigt, wobei es als ein weißes, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver hinterbleibt, das sich durch Jodosogeruch auszeichnet; sein Zersetzungspunkt liegt bei 72° .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{JN}$. Ber. akt. O 5.8. Gef. akt. O 5.5.

Freiburg i. B., den 3. Oktober 1907.