

581. C. Willgerodt und Walter Nägeli: I. Über Derivate des *p*-Jod-acetanilids mit mehrwertigem Jod. — II. Über Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumverbindungen.

(Eingegangen am 5. Oktober 1907.)

I. Derivate des *p*-Jod-acetanilids mit mehrwertigem Jod.

A. Jodoso- und Jodoverbindungen.

I. Jodosoverbindungen.

1. *p*-Acetaminophenyl-jodidchlorid, $\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{JCl}_2$. Die beste Darstellungsweise dieses Jodidchlorids ist die, daß man das Jodid in Eisessig auflöst und Chlor in die Lösung einleitet. Die entstehenden gelben Nadeln werden abfiltriert; hierauf wird das Filtrat eine Zeitlang gekocht und das dadurch zurückgebildete *p*-Jodacetanilid mit Wasser ausgefällt. Auch beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Jodids fällt das Jodidchlorid in gelben Nadeln aus. *p*-Acetaminophenyljodidchlorid schmilzt unter Zersetzung bei 110° . Im Gegensatz zu den meisten Verbindungen dieser Art ist es außerordentlich beständig und zeigt selbst nach monatelangem Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen keine Veränderung.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl}_2\text{JN}$. Ber. Cl 21.38. Gef. Cl 21.13.

2. *p*-Jodoso-acetanilid, $\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{JO}$. Da sich diese Verbindung bei höherer Außentemperatur leicht zersetzt, so kann sie während der Sommermonate nur in der Weise dargestellt werden, daß man das zerriebene Jodidchlorid mit verdünnter Sodalösung unter starker Kühlung mit einer Turbine verrührt. Das mit Äther gereinigte *p*-Jodosoacetanilid stellt ein gelblichweißes, in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlösliches Pulver dar, das sich bei 114° zersetzt.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{JN}$. Ber. akt. O 5.80. Gef. akt. O 5.50.

3. Basisches Chromat, $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{J.OH})_2:\text{CrO}_4$. Wird *p*-Jodosoacetanilid in wenig Eisessig gelöst und mit Kaliumbichromat versetzt, so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der beim Trocknen allmählich braun wird; sein Zersetzungspunkt liegt zwischen 85 — 90° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{J}_2\text{N}_2\text{Cr}$. Ber. Cr 7.75. Gef. Cr 7.97.

Andere Salze, wie das Nitrat, Acetat, Sulfat und Jodat, konnten von der Jodosobase nicht dargestellt werden.

II. *p*-Jodo-acetanilid, $\text{O}_2\text{J}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, entsteht durch inniges Verreiben und längeres Rühren des Jodidchlorids mit einer verdünnten Natriumhypochloritlösung. Ein Zusatz von wenigen Tropfen Eisessig beschleunigt die Umsetzung. Es ist geboten, daß die Hypochloritlösung stets nur in geringem Überschuß vorhanden ist; aus

diesem Grunde muß sie von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die Reaktion ist vollendet, sobald die feste Masse vollständig weiß geworden ist. Das *p*-Jodoacetanilid explodiert bei 163°; es ist löslich in kochendem Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther.

$C_8H_8O_2JN$. Ber. akt. O 10.92. Gef. akt. O 11.19.

B. Jodiniumverbindungen.

I. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumhydroxyd. Diese Base wurde auf dem gewöhnlichen Wege, also durch Umsetzung von Jodobenzol und *p*-Jodosoacetanilid mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser dargestellt. Die so erhaltene Lösung der Base reagiert alkalisch. Die freie Base konnte im festen Zustande nicht erhalten werden. In den heißen Sommermonaten, in denen die Darstellung des Jodosoacetanilids große Schwierigkeiten bot, setzten wir das Jodiniumchlorid, erhalten durch Einwirkung des Jodidchlorids auf Quecksilberdiphenyl, mit feuchtem Silberoxyd um.

2. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumchlorid, $H_5C_6.JCl.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Säuert man die Basenlösung mit wenig konzentrierter Salzsäure an, so scheidet sich das Chlorid nach längerem Stehen der Lösung in Form weißer Nadeln ab, die bei 190° schmelzen. Setzt man das Jodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser um, so erhält man bei langsamem Verdunsten der Lösung auf Uhrgläsern schwach gefärbte, aber sehr schön ausgebildete Krystalle, welche dem triklinen System angehören.

$C_{14}H_{12}OClJN$. Ber. N 3.74, Cl + J 43.50.

Gef. > 3.82, > 43.25.

3. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumbromid, $H_5C_6.JBr.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, fällt aus der Basenlösung durch Zusatz von Bromkalium nieder. Aus Wasser krystallisiert das Bromid in Form kleiner, weißer Nadelchen, die bei 188° schmelzen.

$C_{14}H_{12}OBrJN$. Ber. Br 19.1. Gef. Br 19.44.

4. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumjodid, $H_5C_6.J(J).C_6H_4.NH.CO.CH_3$, fällt aus der Basenlösung durch Jodkalium als gelblich-weißes, flockiger Niederschlag aus; krystallisiert man denselben aus heißem Wasser um, so gewinnt man schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 174° schmelzen.

$C_{14}H_{12}OJ_2N$. Ber. J 54.62. Gef. O 54.75.

5. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumperjodid, $H_5C_6.J(J_2).C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Löst man das Jodiniumjodid in heißer, alkoholischer Jodlösung auf, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung das Perjodid in

langen, rotbraunen, grünlich schillernden Nadeln aus. Bei 145° schmilzt die Verbindung unter starker Entwicklung von Joddämpfen.

$C_{14}H_{12}OJ_4N$. Ber. J 70.6. Gef. J 70.87.

6. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumnitrat, $H_5C_6.J(NO_3) \cdot C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Wenn man die Lösung der Base mit soviel konzentrierter Salpetersäure versetzt, daß sie gerade sauer reagiert, so scheidet sich aus derselben bei längerem Stehen an der Luft Nitrat in Form kleiner, dunkelrot gefärbter Rosetten ab, welche bei 180.5° schmelzen.

$C_{14}H_{12}O_4J_2N_2$. Ber. N 7.00. Gef. N 7.03.

7. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumpyrochromat, $(H_5C_6.J \cdot C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2 \cdot Cr_2O_7$. Wenn man die wäßrige Lösung der Base unter guter Eiskühlung mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt, so fällt das Pyrochromat als gelber Niederschlag aus; derselbe muß rasch abfiltriert und auf einem gekühlten Tonteller getrocknet werden. Bei 60° zersetzt sich das Chromat.

$C_{28}H_{26}O_9J_2N_2Cr_2$. Ber. Cr 11.65. Gef. Cr 11.41.

8. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $(H_5C_6.JCl \cdot C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2 \cdot PtCl_4$. Säuert man die Basenlösung mit Salzsäure an, so fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein hellgelber Niederschlag aus, der beim Analysieren eine viel geringere Menge Platin liefert, als dem Doppelsalz entspricht: der Grund hierfür ist der, daß auch Chlorid mit ausgefallen ist. Wird ein solcher Niederschlag auf dem Wasserbade durch Erwärmen wieder zur Lösung gebracht und mit mehr Platinchlorid versetzt, so fällt beim Erkalten das reine Doppelsalz in Form goldgelber Blättchen aus, deren Schmp. bei 166° liegt.

$C_{28}H_{26}O_2Cl_6J_2N_2Pt$. Ber. Pt 17.98. Gef. Pt 17.97.

9. Phenyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $(H_5C_6.JCl \cdot C_6H_4.NH.CO.CH_3)_2 \cdot HgCl_2$. Bei der Darstellung dieses Doppelsalzes kühle man sowohl die Basenlösung als auch die konzentrierte Quecksilberchloridlösung vor ihrer Vereinigung mit Eis ab. Der sofort ausfallende weiße, krystallinische Niederschlag, der beim Zusammengießen der Lösungen entsteht, darf bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit in der überstehenden Flüssigkeit belassen werden, weil er sonst in eine zähe, braune Masse übergeht. Nach dem Abfiltrieren trockne man das Salz auf gebranntem Ton bei gewöhnlicher Temperatur in einem Exsiccator. Es beginnt sich zu zersetzen bei 109°, in Wasser ist es unlöslich.

$C_{28}H_{26}O_2Cl_4J_2N_2Hg$. Ber. Hg 19.64. Gef. Hg 19.52.

II. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

1. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumhydroxyd, $(H_5C_6.CO \cdot NH.C_6H_4)_2J.OH$. Diese Base ist nur in wäßriger Lösung bekannt; man erhält sie durch stundenlanges Zusammenreiben und Verrühren von *p*-Jodoso- und *p*-Jodoacetanilid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser. — Die einfachen Salze dieser Base gewinnt man in der

Weise, daß man ihre wäßrige Lösung mit Salzsäure, Bromkalium, Jodkalium und Kaliumbichromat versetzt. Zur Darstellung der Doppelsalze verwendet man eine Lösung des Chlorids.

2. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumchlorid, $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}.\text{Cl}$. Dieses Salz ist so leicht löslich in Wasser, daß man es weder durch Abdunsten seiner Lösung, noch durch Versetzen derselben mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung in krystallinischem Zustande erhalten kann.

3. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumbromid, $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}.\text{Br}$. Werden die bei der Darstellung erhaltenen weißen Flocken aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man das Bromid in kleinen, weißen Nadelchen, die bei 165° schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{BrJN}_2$. Ber. Br + J 43.53. Gef. Br + J 43.84.

4. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumjodid, $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}.\text{J}$, krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, bei 176.5° schmelzenden Nadelchen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{J}_2\text{N}_2$. Ber. J 48.65. Gef. J 48.84.

5. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumpyrochromat, $[(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}]_2:\text{Cr}_2\text{O}_7$. Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist der dunkelgelbe, flockige Niederschlag des Salzes schnell abzufiltrieren, mit Wasser zu waschen und auf Ton im Eisschrank zu trocknen. Bei schnellem Erhitzen im Röhrchen verpufft die Verbindung; bei langsamer Steigerung der Temperatur schmilzt sie unter Zersetzung bei 176° .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{J}_2\text{N}_4\text{Cr}_2$. Ber. Cr 10.33. Gef. Cr 10.42.

6. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}.\text{Cl}]_2,\text{PtCl}_4$. Versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Basenlösung mit Platinchlorid, so fällt das obige Doppelsalz als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus. Aus Wasser umkrystallisiert, stellt es kleine, gelbe Nadelchen dar, die bei 162° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist das Salz fast unlöslich.

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cl}_6\text{J}_2\text{N}_4\text{Pt}$. Ber. Pt 16.27. Gef. Pt 16.39.

7. Di-*p*-acetaminophenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid, $[(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}.\text{Cl}]_2,\text{HgCl}_2$, fällt aus der stark gekühlten Lösung der Base bei Zusatz einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung als weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und zu einer braunen, zähen Masse zusammenballt. Nur dadurch, daß alle Prozesse bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt werden, bleibt das Doppelsalz beständig; sein Schmelzpunkt liegt bei 162° .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{J}_2\text{N}_4\text{Hg}$. Ber. Hg 17.66. Gef. Hg 17.39.

III. *p*-Tolyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

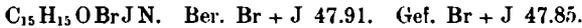
1. *p*-Tolyl-*p*-acetaminophenyl-jodiniumhydroxyd. Die wäßrige, alkalisch reagierende Lösung der Base wurde auf dem gewöhnlichen Wege durch Verwendung von *p*-Jodotoluol und *p*-Jodosoacetanilid dargestellt.

Die Salze dieses Jodiniumhydroxyds wurden in ganz analoger Weise gewonnen, wie unter II. berichtet worden ist.

2. Das Chlorid läßt sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisieren; sein Schmelzpunkt liegt bei 204.5°.



3. Das Bromid krystallisiert aus Wasser in kleinen, säulenförmigen Krystallen, die bei 185° schmelzen; in Wasser und Alkohol ist es schwer löslich.



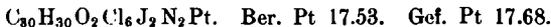
4. Das Jodid bildet, aus Wasser umkrystallisiert, kleine, gelblich-weiße Nadelchen, die bei 157° schmelzen; in Alkohol ist es schwer löslich.



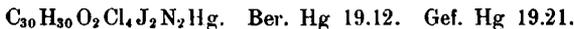
5. Das Pyrochromat stellt bei der Erzeugung einen dunkelgelben Niederschlag dar, der rasch abfiltriert und getrocknet werden muß. In Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Wird es im Röhrchen rasch erhitzt, so explodiert es heftig; wird die Temperatur langsam gesteigert, so schmilzt es unter Zersetzung bei 140°.



6. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus wäßriger Lösung in kleinen, gelben Nadelchen aus; in Alkohol ist es kaum löslich, in Äther unlöslich. Das Doppelsalz fängt an sich zu zersetzen bei 159°, es schmilzt aber erst bei 178° unter Aufschäumen.



7. Das Quecksilberdoppelsalz ist eine mikrokristallinische Verbindung, die bei 145° schmilzt. Die Fällung des Salzes muß unter Eiskühlung vorgenommen werden.

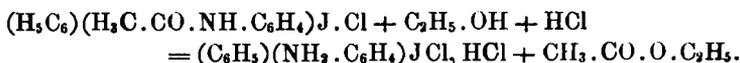


II. Über Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumverbindungen.

1. Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumchlorid, $H_5C_6.JCl.C_6H_4.NH_2$. Die Darstellung von Aminojodiniumverbindungen ist aus dem Grunde von Interesse, weil dieselben nicht direkt aus den Aminojodverbindungen erhalten werden können. Es mußte deshalb versucht werden, sie durch Verseifung aus den entsprechenden Acetylderivaten zu gewinnen. Bei den ersten, von uns mit Salzen angestellten Verseifungsversuchen fand jedesmal schon vor der Verseifung eine Spaltung der angewandten Jodiniumverbindung statt. Wurde eine Lösung von Phenyl-*p*-acetaminophenyljodiniumchlorid, wie sie bei der Behandlung des Jodidchlorids mit Quecksilberdiphenyl und Wasser erhalten wird, drei Stunden am Rückflußkühler mit einer geringen Menge einer wäßrigen zehnpromzentigen Salzsäurelösung gekocht, so färbte sich die Lösung dunkel, und es schied sich ein braunes Öl ab. Bei Untersuchung der Umsetzungsprodukte wurde festgestellt, daß sich das Jo-

diniumchlorid in *p*-Jodbenzol und *p*-Chloracetanilid umgesetzt hatte. Wird eine wäßrige Lösung des Jodiniumchlorids eine Viertelstunde mit einer starken Lösung von Salzsäure in Methylalkohol gekocht, so gelangt man zu demselben Resultate. Auch dadurch, daß man die Lösung des Jodiniumchlorids einige Minuten mit konzentrierter, wäßriger Salzsäure oder eine Stunde mit 30-prozentiger Kalilauge kocht, tritt Spaltung der Jodiniumverbindung ein. Schließlich wurde durch Versuche mit dem gewöhnlichen Acetanilid festgestellt, daß sich die Verseifung von Verbindungen dieser Art ohne Spaltung dann vollzieht, wenn man die festen, trocknen Acetanilide eine bestimmte Zeit lang mit einer 10-prozentigen Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol behandelt.

Kocht man 1 g Phenyl-*p*-acetaminophenyljodiniumchlorid 1 Stunde lang mit 10 ccm der 10-prozentigen alkoholischen Salzsäurelösung auf einem Wasserbade, so vollzieht sich die Umsetzung nach folgender Gleichung:



Der bei dieser Reaktion sich bildende Essigester konnte sehr deutlich an seinem charakteristischen Geruche erkannt werden. Da ein Teil des entstandenen salzsauren Salzes in Lösung gegangen war, so wurde das ganze Reaktionsgemisch in einer Porzellanschale auf einem Wasserbade frei abgedampft. Gerade diese Operation ist von Wichtigkeit, da beim Abdestillieren des Essigesters und Alkohols mit Abflußkühler eine Zersetzung der Amino-jodiniumverbindung eintritt.

Das nach dem Abdampfen in der Schale zurückbleibende Chlorid stellt kleine, weiße Krystalle dar, die sich in kaltem Wasser sehr leicht auflösen.

2. Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $(\text{H}_5\text{C}_6.\text{JCl}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2)_2, \text{PtCl}_4$. Dieses Doppelsalz entsteht in Form eines gelben, mikrokristallinischen Niederschlages, wenn man eine wäßrige Lösung des Aminojodiniumchlorids mit Platinchlorid versetzt; aus Wasser läßt es sich nicht unzersetzt umkristallisieren; oberhalb 240° beginnt es sich zu zersetzen, ohne daß ein eigentliches Schmelzen wahrzunehmen ist.



3. Platindoppelsalz des salzsauren Phenyl-*p*-aminophenyljodiniumchlorids, $(\text{H}_5\text{C}_6.\text{JCl}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2, \text{HCl}), \text{PtCl}_4$. Es war vorauszu- sehen, daß das salzsaure Salz des Aminojodiniumchlorids ein Platindoppelsalz der obigen Formel geben würde. Um es zu erhalten, wurde die wäßrige Lösung des Jodiniumchlorids zunächst stark mit konzentrierter Salzsäure an-

gesäuert und darauf mit einem so großen Überschuß von Platinchlorid versetzt, daß die Lösung stark gelb gefärbt erschien. Erst nach längerem Stehen der Lösung krystallisiert das Doppelsalz in Form kleiner Nadelchen aus, die unter Zersetzung bei 194° schmelzen.

$C_{12}H_{12}Cl_6JPt$. Ber. Pt 27.6. Gef. Pt 27.83.

4. Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumbromid, $H_5C_6 \cdot JBr \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erhält man in langen, säulenförmigen, bei 182.5° schmelzenden Krystallen, wenn man eine heiße Lösung des Chlorids mit einer warmen Bromkaliumlösung versetzt und das Reaktionsgemisch erkalten läßt.

$C_{12}H_{11}BrJN$. Ber. Br + J 55.05. Gef. Br + J 55.26.

5. Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumjodid wird durch Eintragen von Jodkaliumlösung in die Chloridlösung erhalten. Der entstehende flockige Niederschlag krystallisiert aus Wasser in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 164° schmelzen.

$C_{12}H_{11}NJ_2$. Ber. J 60.03. Gef. J 60.36.

6. Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumpyrochromat, $(H_5C_6 \cdot J \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2 : Cr_2O_7$. Diese Verbindung habe ich im Verein mit Hrn. Heusner dargestellt. Wird eine eiskalte, wäßrige Lösung des salzsauren Jodiniumchlorids mit einer durch Eis gekühlten Kaliumbichromatlösung versetzt, so scheidet sich das Pyrochromat sofort in bräunlichen Flocken ab. Der nach dem Auswaschen auf Ton im Exsiccator getrocknete Niederschlag beginnt sich bei ca. 130° unter Schwarzfärbung zu zersetzen und schmilzt unter starkem Aufblähen bei 143°.

$C_{24}H_{22}O_7J_2N_2Cr_2$. Ber. Cr 12.89. Gef. Cr 12.88.

7. Versuche zur Darstellung von Jodiniumazofarbstoffen aus Phenyl-*p*-aminophenyl-jodiniumbromid. Löst man Phenyl-*p*-aminophenyljodiniumbromid in verdünnter Salzsäure auf und trägt in diese Lösung eine Lösung von Natriumnitrit ein, so findet Diazotierung statt, und die entstehende Diazoverbindung setzt sich sehr leicht mit Phenolen zu Azofarbstoffen um. Löst man zu diesem Zwecke β -Naphthol in Natronlauge und versetzt diese Lösung mit der Diazoverbindung, so bildet sich sofort ein roter Azofarbstoff. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man auch mit dem Natriumsalz der R-Säure (β -naphtholdisulfonsaures Natrium). Mit Hrn. Heusner hat der eine von uns die Untersuchungen über die Jodiniumazofarbstoffe fortgesetzt; wir haben dabei Farben erhalten, die hell-, dunkel- oder auch braunrot waren. Zur Reinigung der erhaltenen Verbindungen wurden folgende Methoden verwendet:

1. Die Farbstoffe wurden in Chloroform aufgelöst. Beim Verdunsten des Lösungsmittels wurden rote Nadelchen erhalten.

2. Die Farbstoffe wurden in warmem Eisessig aufgelöst, und nach dem Erkalten wurden die filtrierte, klaren Lösungen mit Äther versetzt; hierbei fielen die Farbstoffe als amorphe, ziegelrote Pulver aus.

3. Die Farbstoffe wurden durch Erwärmen in Eisessig gelöst und die filtrierten, klaren Lösungen in flache Schalen gegossen und längere Zeit sich selbst überlassen. Beim allmählichen Verdunsten des Eisessigs schieden sich dunkle, grünlich schillernde, aber noch etwas klebrige Krystalle ab. Die so gereinigten Jodiniumazofarbstoffe wurden oftmals analysiert; dabei wurden aber weder einheitliche, noch solche Werte erhalten, die mit den auf die Farbstoffe berechneten übereinstimmten. Der Prozentgehalt an Halogen wurde stets zu gering gefunden. Es muß hieraus der Schluß gezogen werden, daß sich die Jodiniumfarbstoffe sehr schwierig rein darstellen lassen.

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

582. C. Willgerodt und Karl Heusner: Über Derivate des Phenyl-*p*-jodphenyl-jodiniumchlorids und des Jod-*o*-acetoluids mit mehrwertigem Jod, sowie über die Darstellung von jodhaltigen Chloracylaminen.

(Eingegangen am 5. Oktober 1907.)

I. Phenyl-*p*-jodphenyl-jodiniumverbindungen.

1. Phenyl-*p*-jodphenyl-jodiniumjodid, $H_5C_6.J(J).C_6H_4.J$. Die vorstehende Verbindung ist eine der ersten ihrer Art. V. Meyer und Chr. Hartmann stellten sie schon im Jahre 1894 dar, indem sie Jodosobenzol unter Kühlung in konzentrierte Schwefelsäure eintrugen und aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Jodid mit Jodkalium ausfällten. Die Konstitution des Phenyl-*p*-jodphenyljodiniumjodids wurde dadurch erwiesen, daß es beim Erhitzen in Jodbenzol und *p*-Dijodbenzol zerfiel. Dasselbe Jodiniumjodid ist nun auch von uns in der Weise gewonnen worden, daß wir das salzsaure Phenyl-*p*-aminophenyljodiniumchlorid in nicht zu starker salzsaurer Lösung unter Eiskühlung diazotierten und dann mit einer Jodkaliumlösung umsetzten. Auf 1 Mol. der Diazoverbindung sind 2 Mol. von Jodkalium zu verwenden, da außer dem Chlor der Diazogruppe auch das Chlor des Jodiniumchlorids durch Jod ersetzt werden muß. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich ein brauner bis schwärzlichbrauner, klebriger Niederschlag abscheidet, ist, nachdem es eine Zeitlang gestanden hat, gelinde auf einem Wasserbade zu erwärmen. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Jod mit Natronlauge entfernt und der nach dem Filtrieren hinterbleibende Rückstand durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt. Die so gewonnene Substanz stellt ein