

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,  $H_5C_6 \cdot J(J) \cdot C_6H_4 \cdot J$ . 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

braunes Pulver dar, aus dem das reine Jodiniumjodid nur über die freie Base, deren Lösung man mit Jodkalium versetzt, erhalten werden kann. Das vollständig reine, aus dem Phenyl-*p*-aminophenyljodiniumchlorid dargestellte Phenyl-*p*-jodphenyljodiniumjodid war von hellgelber Farbe, es schmolz bei 145°, und beim Erhitzen zerlegte es sich in *p*-Dijodbenzol und Jodbenzol.

2. Phenyl-*p*-jodphenyl-jodiniumhydroxyd,  $\text{H}_5\text{C}_6\text{.J(OH).C}_6\text{H}_4\text{.J}$ . Bei der Behandlung des Jodiniumjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser wird eine stark alkalisch reagierende Lösung der Base erhalten.

3. Phenyl-*p*-jodphenyl-jodiniumbromid,  $\text{H}_5\text{C}_6\text{.JBr.C}_6\text{H}_4\text{.J}$ . Versetzt man die Basenlösung mit festem Bromkalium, so fällt das Bromid in Form eines weißen, flockigen Niederschlags aus. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert die Verbindung in kleinen, schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 166°.

## II. Jod-*o*-acettoluid und Derivate desselben.

1. Jod-*o*-acettoluid,  $(\text{H}_3\text{C}).\text{C}_6\text{H}_3\text{.J.NH.CO.CH}_3$ . Jod-*o*-acettoluid wurde nach demselben Verfahren wie das *p*-Jodacettoluid<sup>1)</sup> dargestellt. Es wurden nämlich 10 g *o*-Acettoluid in viel Eisessig gelöst und in diese Lösung nach und nach 11 g Monochlorjod eingetragen. Da die entstehende dunkelrot gefärbte Lösung keine Krystalle abschied, wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt. Der sich dabei abscheidende, gelblich gefärbte, rasch dunkel werdende, flockige Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen und darauf mit einer konzentrierten Natriumthiosulfatlösung so lange in einem Kolben geschüttelt, bis Entfärbung eintrat.

Hierauf wurde der Brei in kleinen Portionen in siedendem Alkohol gelöst und die filtrierte, klare Lösung mit viel Wasser versetzt; hierdurch wurde das Jod-*o*-acettoluid in kleinen, weißen Krystallen abgeschieden. Fiel das Produkt nicht rein genug aus, so wurde es nochmals in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Es wurden alsdann weiße Nadeln erhalten, deren Schmp. bei 169.5° liegt.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OJN}$ . Ber. J 46.16, N 5.09.

Gef. » 45.96, » 5.13.

In dem *o*-Acettoluid nimmt die Methylgruppe die Stellung 1, die Acetamidgruppe die Stellung 2 ein. Es können somit noch die Stellen 3, 4, 5 und 6 am Benzolkern durch Jod ersetzt werden. Aus diesem Grunde ist es nicht leicht, den Platz aufzufinden, den das eingeführte Jodatome in der Verbindung einnimmt. Um die Konstitution des Jod-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 108 [1878].

*o*-acettoluids festzustellen, wurde es zunächst durch Kochen mit alkoholischer Salzsäurelösung verseift. Nach dem Verdampfen der Lösung zur Trockne, wurde der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge die Base frei gemacht. Nach längerem Stehen schied sich aus der milchig gewordenen Flüssigkeit das Jod-2-amino-1-methylbenzol in feinen, weißen Nadeln ab, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Jod-*o*-toluidins liegt bei 85°. Noelting<sup>1)</sup> hat das 6-Jod-2-amino-1-methylbenzol dargestellt; dasselbe ist flüssig. Außer dieser Verbindung ist auch noch das 4-Jod-2-amino-1-methylbenzol<sup>2)</sup> bekannt, das bei 48—49° schmilzt. Aus diesen Forschungen ist ersichtlich, daß das Jodatom in der von uns dargestellten Verbindung entweder die Stellung 3 oder 5 einnehmen muß. Da beim Jodieren von Acetanilid mit Chlorjod das Jod in die Para- und nicht in die Orthostellung zur Acetamidgruppe tritt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß beim Jodieren des *o*-Acettoluids das *as*-5-Jod-2-acetamino-1-methylbenzol entsteht. Ein einwandfreier Stellungsnachweis dürfte sich in der Weise erbringen lassen, daß man unser Jod-2-amino-1-methylbenzol durch die bekannten Reaktionen nach und nach in ein Dijodbenzol überführt. Da *p*-Dijodbenzol bei 129° schmilzt, das *o*-Dijodbenzol aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so könnte man aus dem Aggregatzustand des erhaltenen Dijodbenzols ersehen, ob dem in die Verbindung eingeführten Jodatom die Stellung 5 oder 3 zukommt. Wir behalten uns diese Beweisführung vor.

### I. Jodoso- und Jodoverbindungen des Jod-*o*-acettoluids.

1. *o*-Acettoluid-jodidchlorid,  $(\text{CH}_3)(\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{JCl}_2$ . Dieses sehr beständige Jodidchlorid läßt sich in der Weise darstellen, daß man das Jod-*o*-acettoluid in der Wärme in Eisessig auflöst und Chlor in die gut mit Eis gekühlte Lösung leitet. Das Jodidchlorid fällt sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 109°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_2\text{JN}$ . Ber. Cl 20.49. Gef. Cl 20.6.

2. Jodoso-*o*-acettoluid,  $(\text{CH}_3)(\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{JO}$ . Die Darstellung dieser Jodosoverbindung ist wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nur unter starker Eiskühlung möglich. Während der heißen Sommermonate gelingt es deshalb trotz guter Kühlung nicht immer,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1024 [1904]; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1203.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **158**, 338.

den Körper zu erhalten. Man verreibet bei dieser Arbeit das Jodidchlorid zunächst mit sehr verdünnter Sodalösung in einer Reibschale und rühre das innige Gemisch dann ein bis zwei Tage mit der Turbine, bis die gelbe Farbe des Ausgangsmaterials in die fast weiße der Jodosoverbindung übergegangen ist. Die zur Reaktion nötige Gesamtmenge der Sodalösung darf von vornherein nicht verwendet werden, man hat sie vielmehr nach und nach zum Jodidchlorid hinzuzufügen. Während der ganzen Dauer der Umsetzung muß für gute Kühlung gesorgt werden. Der entstandene Jodoskörper ist dann schnell abzusaugen, mit Eiswasser auszuwaschen und in einem mit einer Kältemischung umgebenen Exsiccator zu trocknen. Zum Schluß wird das Jodoso-*o*-acetoluid mit kaltem Äther unter Eiskühlung extrahiert. Trotz aller Vorsicht gelang die Gewinnung dieser Jodosoverbindung doch nur selten. — Beläßt man dieselbe nur kurze Zeit bei Zimmer-temperatur an der Luft, so tritt Zersetzung ein.

$C_9H_{10}O_2JN$ . Ber. akt. O 5.5. Gef. akt. O 5.42.

3. Jodo-*o*-acetoluid,  $(CH_3)(NH.CO.CH_3)C_6H_3.JO_2$ , konnte nach keiner der bekannten Darstellungsmethoden erhalten werden.

## II. Jodiniumverbindungen.

a) *Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.*

1. Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumhydroxyd,  $H_5C_6.J(OH).C_6H_3(CH_3)(NH.CO.CH_3)$ , wird nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Jodobenzol, Jodoso-*o*-acetoluid, Wasser und feuchtem Silberoxyd dargestellt. Da der Jodoskörper wegen seiner leichten Zersetzlichkeit feucht verarbeitet werden mußte, so konnten die äquimolekularen Mengenverhältnisse der bei der Reaktion in Betracht kommenden Substanzen nicht genau innegehalten werden. — Im festen Zustand kann die Base nicht erhalten werden; ihre Lösung reagiert stark alkalisch.

2. Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumchlorid,  $H_5C_6.JCl.C_6H_3(CH_3)(NH.CO.CH_3)$ . Da bei der Darstellung der Base Jodobenzol stets im Überschuß genommen wird, so ist diese Verbindung auch immer in der Basenlösung vorhanden, und wenn man diese mit Salzsäure versetzt, so ist das ausfallende Jodiniumchlorid stark durch Jodidchlorid verunreinigt. Reines Jodiniumchlorid läßt sich aber in der Weise erhalten, daß man in die Lösung der Base festes Chlorkalium einträgt. In diesem Fall fällt es in Form eines krystallinischen Niederschlags aus. Aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, stellt das Salz kleine Krystalle dar, die bei 179° schmelzen.

$C_{15}H_{15}OClJN$ . Ber. Cl 9.15. Gef. Cl 8.98.

3. Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumbromid,  $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{JBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$ . Beim Zusatz von Bromkalium zu der Basenlösung erhält man das Jodiniumbromid als schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Niederschlag. Das Salz läßt sich aus Wasser und auch aus Alkohol umkrystallisieren; es schmilzt bei  $173.5^\circ$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OBrJN}$ . Ber. Br + J 47.89. Gef. Br + J 48.01.

4. Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumjodid,  $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{J}(\text{J})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$ , entsteht als schwach gelbgefärbter, amorpher Niederschlag auf Zusatz von Jodkalium zur Basenlösung. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, gewinnt man dieses Salz in rötlichbraun gefärbten Nadelchen vom Schmp.  $152^\circ$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OJ}_2\text{N}$ . Ber. J 53.00. Gef. J 51.45.

5. Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumpyrochromat,  $[\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)]_2\cdot\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Das Pyrochromat fällt sofort als hellgelber Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Kaliumbichromat in die Basenlösung eintröpfelt. Nach dem Trocknen im Exsiccator erscheint es rötlichbraun; bei  $65^\circ$  beginnt es sich bereits zu zersetzen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{J}_2\text{N}_2\text{Cr}_2$ . Ber. Cr 11.33. Gef. Cr 11.24.

6. Phenyl-*o*-acetaminotolyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{JCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)]_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung der Base liefert auf Zusatz von Platinchlorid einen schwach gelb gefärbten Niederschlag. Wird derselbe mit etwas Alkohol in der darüberstehenden Flüssigkeit durch Erwärmen aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Platindoppelsalz in sehr kleinen, rötlichgelben Kryställchen ab. Schon bei  $100^\circ$  beginnt sich dasselbe unter Rotfärbung zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei  $135^\circ$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{J}_2\text{N}_2\text{Pt}$ . Ber. Pt 17.52. Gef. Pt 17.65.

*b) Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumhydroxyd und dessen Salze.*

1. Salzsäures Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumchlorid,  $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{JCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ . Man erhält dieses salzsaure Salz durch Verseifen des vollkommen trocknen Phenyl-*o*-acetaminotolyljodiniumchlorids mit alkoholischer Salzsäure. Es wurde je 1 g des Ausgangsmaterials  $1\frac{1}{2}$  Stunden mit 10 ccm 10-prozentiger alkoholischer Salzsäure auf einem Wasserbad gekocht. Das Kölbchen muß dabei öfters umgeschüttelt werden, da das Reaktionsgemisch stößt und spritzt. Nach beendigter Verseifung wird der Kolbeninhalt auf einem Wasserbad auf Uhrgläsern zur Trockne verdampft und das etwas gefärbte Salz mit Äther ausgezogen. Nach dem Umkrystallisieren aus mäßig verdünnter Salzsäure erhält man kleine, weiße Krystalle, die anfangen, sich bei ca.  $150^\circ$  zu zersetzen, die aber erst bei  $255^\circ$  unter Schwarzfärbung schmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{JN}$ . Ber. Cl 18.56. Gef. Cl 17.85.

2. Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumbromid,  $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{JBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$ , scheidet sich beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln ab, wenn man

eine siedende, wäßrige Lösung des salzsauren Jodiniumchlorids mit einer heißen Bromkaliumlösung versetzt. Aus Wasser und Alkohol krystallisiert das Bromid in kleinen, bei 175° schmelzenden Nadeln.

$C_{13}H_{13}BrJN$ . Ber. Br + J 53.05. Gef. Br + J 52.8.

3. Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumjodid,  $H_5C_6 \cdot J(J) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . Trägt man eine heiße Jodkaliumlösung in eine siedend heiße Lösung des salzsauren Jodiniumchlorids ein, so scheidet sich beim Erkalten das Jodid in feinen, etwas gelblich gefärbten, bei 169° schmelzenden Nadelchen aus.

$C_{13}H_{13}J_2N$ . Ber. J 58.1. Gef. J 57.82.

4. Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumpyrochromat,  $[H_5C_6 \cdot J \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2 : Cr_2O_7$ . Zur Darstellung dieser Verbindung vereinigt man mit Eis gekühlte Lösungen des salzsauren Jodiniumchlorids und des Kaliumbichromats. Der erhaltene gelbe, flockige Niederschlag ist im Exsiccator auf Ton zu trocknen, wobei er eine dunkelbraune Farbe annimmt. Das Pyrochromat zersetzt sich unter Aufschäumen bei 155°.

$C_{26}H_{26}O_7J_2N_2Cr_2$ . Ber. Cr 12.46. Gef. Cr 12.66.

5. Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[H_5C_6 \cdot JCl \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2, PtCl_4$ , fällt sofort als gelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus, wenn man zu einer kalt gesättigten Lösung des salzsauren Jodiniumchlorids eine kalte Platinchloridlösung fügt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther ist das Platindoppelsalz im Exsiccator zu trocknen. Bei ca. 120° fängt es an, sich dunkel zu färben; unter Aufschäumen und Schwarzfärbung schmilzt es bei 157°.

$C_{26}H_{26}N_2Cl_6J_2N_2Pt$ . Ber. Pt 18.96. Gef. Pt 18.88.

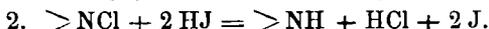
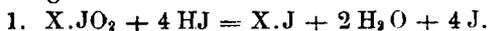
6. Phenyl-*o*-aminotolyl-jodiniumhydroxyd,  $H_5C_6 \cdot J(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ , wird mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser aus dem entsprechenden Jodiniumjodid gewonnen. Die auf diese Weise erhaltene wäßrige Lösung der Base reagiert alkalisch; aus derselben können die Salze leicht erzeugt werden.

### III. Darstellung jodhaltiger Chloracetylamine.

1. *o*-Acetylchloramino-jodotoluol,  $O_2J \cdot C_6H_3(CH_3)(NCl \cdot CO \cdot CH_3)$ . Bei Versuchen, Jodo-*o*-acettoluid nach Willgerodts Methode aus *o*-Acettoluidjodidchlorid darzustellen, wurde nicht dieses, sondern *o*-Acetylchloramino-jodotoluol gewonnen.

Wird *o*-Acettoluidjodidchlorid mit unterchlorigsaurem Natrium und wenig Eisessig behandelt, so entsteht ein weißer Körper, der nach seiner Reinigung beim Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung scheinbar einen viel zu hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff liefert. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man zu dem Reaktionsgemisch gleich im Anfang viel Eisessig hinzufügt. In diesem Fall entsteht als Endprodukt der Reaktion eine schneeweiße Verbindung, die, nachdem sie nach dem Trocknen mit Äther gereinigt worden ist, beim Titrieren

einen viel zu hohen Wert für aktiven Sauerstoff liefert. Das Jodo-*o*-acettoluid enthält 9.37 % aktiven Sauerstoff; aus der beim Titrieren gefundenen Kubikzentimeterzahl wurden dagegen 13.97 % aktiver Sauerstoff berechnet. Durch einige Halogenbestimmungen nach Carius wurde festgestellt, daß die Verbindung Chlor enthält. Da dasselbe sehr locker gebunden ist, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß sich bei der Behandlung des *o*-Acettoluidjodidchlorids mit unterchlorigsaurem Natrium und Eisessig *o*-Acetylchloraminojodotoluol bildet. Beim Titrieren wurde diese Jodoverbindung in eine stark mit Eisessig angesäuerte Jodkaliumlösung eingetragen. Hierbei wurden aus der sich bildenden Jodwasserstoffsäure durch die Jodogruppe 4, durch die Chloraminogruppe 2, im ganzen also 6 Jodatome, nach folgenden Gleichungen frei gemacht:



Von der bei der titrimetrischen Bestimmung gefundenen Kubikzentimeterzahl hat man in diesem Fall  $\frac{2}{3}$  für den aktiven Sauerstoff und  $\frac{1}{3}$  für die aktive Chloraminogruppe in Rechnung zu bringen. Soll das aktive Chloratom allein berechnet werden, so hat man die für die Chloraminogruppe gefundene Kubikzentimeterzahl durch 2 zu dividieren, weil durch das Chloratom nur 1 Jodatom frei gemacht wird. Bei den Chlorbestimmungen der Chloraminogruppe kommt somit bei den Jodochloraminoverbindungen nur  $\frac{1}{6}$ , bei den der Chloraminojodidchloride  $\frac{1}{4}$  und bei den der einfachen Chloraminoverbindungen, die nebenbei kein aktives Chlor und keinen aktiven Sauerstoff enthalten,  $\frac{1}{2}$  der beim Titrieren gefundenen Kubikzentimeter in Anrechnung. Das gesamte aktive Chlor der Chloraminojodidchloride ist aus  $\frac{3}{4}$  der gefundenen Kubikzentimeterzahl zu berechnen.

0.1122 g *o*-Acetylchloraminojodotoluol erforderten beim Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Natriumthiosulfat 19.6 ccm, d. h. 13.07 ccm für den aktiven Sauerstoff und 6.53 ccm für die aktive Chloraminogruppe. Für das aktive Chloratom sind somit nur 3.27 ccm in Anrechnung zu bringen.

Ber. akt. O 9.37. Gef. akt. O 9.32.

» Cl 10.36. » Cl 10.32.

Resultat bei einer Bestimmung des Halogens nach Carius:

Ber. Cl + J 47.57. Gef. Cl + J 47.58.

2. Acetylchloramino-*p*-jodobenzol,  $\text{O}_2\text{J.C}_6\text{H}_4(\text{NCl.CO.CH}_3)$ . Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde Acetanilid-*p*-jodidchlorid in einer Reibschale mit unterchlorigsaurem Natrium innig verrieben und das Gemisch darauf mit der Turbine unter Zusatz von sehr viel Eisessig so lange verrührt, bis es vollständig weiß erschien. Die getrocknete und mit Äther extrahierte Jodoverbindung explodiert bei 158°.

0.1308 g Sbst. erforderten beim Titrieren 23.95 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallösung, also 15.97 ccm für den aktiven Sauerstoff, 3.992 ccm für das aktive Chlor.

Ber. O 9.77. Gef. O 9.76.

» Cl 10.81. » Cl 10.80.

3. *o*-Acetylchloramino-jodtoluol,  $J.C_6H_4(CH_3)(NCl.CO.CH_3)$ . Nach vielen Versuchen haben wir gefunden, daß sich vorstehende Chloraminoverbindung nach der folgenden Methode am reinsten erhalten läßt: In eine mit Eis gekühlte, nicht zu konzentrierte Lösung von Jod-*o*-acetoluid in Eisessig tröpfelt man langsam unter fortwährendem Umschütteln eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Jeder Tropfen dieser Salzlösung erzeugt in der anfangs klaren Flüssigkeit einen weißen Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst. Nach und nach wird jedoch das Reaktionsgemisch etwas trübe. Fährt man alsdann mit dem Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium fort, so klärt es sich wieder, um bald hernach bleibend trübe zu werden. Nach dieser zweiten Trübung setzt man zu der Flüssigkeit nur noch wenig des Chlorierungsmittels hinzu und überläßt sie dann sich selbst. Nach längerem Stehen — schneller beim Verdunsten der trüben Lösung in flachen Schalen — scheidet sich die entstandene Chloraminoverbindung in dicken, weißen, selten schwach rosa gefärbten Krystallen ab. Da sich diese Substanz leicht zersetzt, so muß von ihrer Reinigung durch Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln abgesehen werden. In geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, zerfällt sie rasch. Bei offener Aufbewahrung wird die Zersetzung wohl etwas verzögert, aber nicht verhindert. Unter allmählicher Braunfärbung beginnt sie sich bei  $85^\circ$  zu zersetzen und schmilzt dann bei  $92^\circ$ .

0.0792 g Sbst. erforderten beim Titrieren 5.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung; für das aktive Chloratom wurden somit 2.55 ccm verbraucht.

Ber. akt. Cl 11.44. Gef. akt. Cl 11.44.

Resultat bei einer Bestimmung des Halogens nach Carius:

Ber. Cl + J 52.47. Gef. Cl + J 52.35.

4. Acetylchloramino-*p*-jodbenzol,  $J.C_6H_4(NCl.CO.CH_3)$ , wird in analoger Weise wie die vorhergehende Verbindung in der Weise dargestellt, daß man zu einer gut durch Eis gekühlten Lösung von *p*-Jodacetanilid in viel Eisessig tropfenweis einen ziemlich großen Überschuß von unterchlorigsaurem Natrium hinzufügt. Die klare Lösung scheidet nach längerem Stehen große, weiße Krystalle der Chloraminoverbindung ab. Mit Wasser kann man dieselbe in Form kleiner Nadeln aus der Lösung fällen. Das Acetylchloramino-*p*-jodbenzol ist ebenso unbeständig wie die vorhergehende Verbindung. Beim Erhitzen beginnt sie sich bei  $115^\circ$  zu zersetzen und schmilzt dann bei  $127^\circ$ .

Beim Titrieren von 0.1984 g Subst. wurden 13.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallösung verbraucht. Für das Chloratom kommen somit 6.8 ccm in Anrechnung.

Ber. akt. Cl 11.98. Gef. akt. Cl 12.13.

» Cl + J 54.96. » Cl + J 55.43.

5. Versuche zur Darstellung von *o*-Acetylchloraminotolyljodidchlorid,  $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NCl})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{JCl}_2$ . Als Ausgangsmaterial für diese Versuche wurde *o*-Acetylchloraminojodtoluol verwendet. Normalerweise sollte dasselbe bei der Chlorierung in das Chloraminojodidchlorid übergehen. Es zeigte sich indessen bei den mannigfaltig angestellten Versuchen, daß die gelben Nadelchen, die nach der Einleitung von Chlor in die Chloroformlösungen auf Zusatz von Ligroin erhalten wurden, niemals in ihrem Gehalt an aktivem Chlor übereinstimmten. Die gefundenen analytischen Daten weisen darauf hin, daß während der Chlorierung ein Platzwechsel des Chlors der Chloraminogruppe vor sich gehen muß. Höchst wahrscheinlich entsteht aus dem Ausgangsmaterial ein *o*-Acetylamino-chlortolyljodidchlorid der Formel  $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NH})(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_3.\text{Cl}.\text{JCl}_2$ .

6. Versuche zur Darstellung von Acetylchloraminophenyljodidchlorid,  $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{NCl})\text{C}_6\text{H}_4.\text{JCl}_2$ . Die diesbezüglichen Versuche wurden in ganz analoger Weise mit Acetylchloraminojodbenzol wie die unter 5 ausgeführt. Aber auch die in diesem Fall erhaltenen Produkte lieferten keine übereinstimmenden analytischen Daten. Es ist anzunehmen, daß das Acetylchloraminojodbenzol beim Chlorieren in Acetylaminochlorphenyljodidchlorid übergeht. Die Fortsetzung dieser Arbeit behalten wir uns vor.

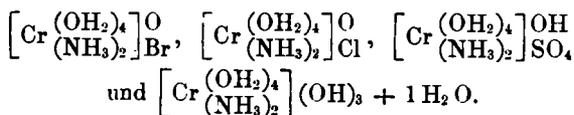
Freiburg i. B., den 3. Oktober 1907.

### 583. A. Werner und J. Dubsy: Über Dihydroxo-diaquodiammin-chromisalze, $\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}$ .

[Beitrag IV zur Theorie der Hydrolyse].

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

Vor einigen Jahren haben A. Werner und J. Klien<sup>1)</sup> bei der Untersuchung der Tetraquo-diammin-chromisalze eine Anzahl basischer Verbindungen aufgefunden, die nach dem damaligen Zustande der Kenntnisse über basische Salze in folgender Weise formuliert werden mußten:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 277 [1902].