

Endlich entsteht bei dieser Spaltung ein in Alkohol unlöslicher Stoff, welcher aus Nitrobenzol in braunen, glasglänzenden Blättchen vom Schmp. 322° krystallisiert und dessen Analysen am besten auf die recht komplizierte Formel  $C_{33}H_{30}O_7N_4S_3$  stimmen.

0.0940 g Sbst.: 0.2120 g  $CO_2$ , 0.0426 g  $H_2O$ . — 0.1160 g Sbst.: 0.2591 g  $CO_2$ , 0.0430 g  $H_2O$ . — 0.1234 g Sbst.: 0.1130 g  $BaSO_4$ . — 0.0910 g Sbst.: 0.0844 g  $BaSO_4$ . — 0.1490 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 746 mm). — 0.1080 g Sbst.: 6.6 ccm N (26°, 746 mm).

$C_{33}H_{30}O_7N_4S_3$ .

Ber. C 60.80, H 4.00, S 12.80, N 7.47.

Gef. » 61.51, 60.91, » 5.07, 4.15, » 12.57, 12.74, » 7.58, 6.64.

**558. C. Willgerodt und Gustav Hilgenberg:**  
**Über Derivate des 4.4'-Dijod-diphenyls mit mehrwertigem Jod.**  
**und Versuche der Jodierung des Diphenyls.**

(Eingegangen am 9. Oktober 1909.)

I. Derivate des 4.4'-Diphenyls mit mehrwertigem Jod.

A. Darstellung des 4.4'-Dijod-diphenyls<sup>1)</sup>,  $J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot J$ .

Zum Zweck der Darstellung des Dijoddiphenyls wurden 20 g Benzidin in salzsaurer Lösung allmählich unter starker Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde. In die erhaltene Lösung wurde alsdann eine Lösung von 40 g Jodkalium eingetragen und das Reaktionsgemisch so lange auf einem Dampfbade erwärmt, bis keine Stickstoff-Entwicklung mehr zu bemerken war. Das ausgeschiedene Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt, die Jodverbindung von der alkalisch gemachten, wäßrigen Lösung getrennt und mit Wasserdampf von etwa 300° überdestilliert. Der Kolben wurde hierbei in einem Ölbad auf etwa 250° erhitzt. Bei dieser Destillation setzte sich das Dijoddiphenyl zum Teil schon im Kühler ab. Aus Eisessig krystallisiert es in weißen Blättchen; sein Schmelzpunkt liegt bei 202°. Die Ausbeute betrug 32 g, also fast 73 % der Theorie.

B. Jodoso- und Jodverbindungen.

1. Diphenyl-4.4'-bis-jodidchlorid,  $Cl_2J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$ .

Leitet man in eine Chloroformlösung des Dijoddiphenyls Chlorbis zur Sättigung ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber, amorpher Niederschlag des Jodidchlorids aus.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 207, 333.

Aus der nachfolgenden Analyse ergibt sich, daß sich das Tetra- und nicht das Dichlorid gebildet hatte, denn letzteres würde nur 14.86 % Chlor abzugeben vermögen.

$C_{12}H_8J_2Cl_4$ . Ber. Cl 25.89. Gef. Cl 25.87.

Der Zersetzungspunkt des Diphenyl-4.4'-bis-joddichlorids liegt bei 154°.

2. 4.4'-Dijodoso-diphenyl,  $O_2J.C_6H_4.C_6H_4.JO$ ,

wurde auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge durch Rühren dargestellt. Da die Reinigung der getrockneten Jodoso-Verbindung nur unvollkommen gelang, so vermochten wir dieselbe nicht rein zu erhalten.

$C_{12}H_8J_2O_2$ . Ber. O 7.3. Gef. O 5.0.

Der Explosionspunkt dieser unreinen Substanz lag bei etwa 198°.

Ein Jodosoacetat vermochten wir nicht zu gewinnen. In kaltem Eisessig ist die Jodoso-Verbindung unlöslich; löst man sie in Eisessig durch Erwärmen auf, so krystallisiert aus der Lösung das reine Dijoddiphenyl vom Schmp. 202° aus.

3. 4.4'-Dijodo-diphenyl,  $O_2J.C_6H_4.C_6H_4.JO_2$ .

Wird das Jodidchlorid mit Natriumhypochlorit verrieben und unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig mit der Turbine verrührt, so geht das Chlorid nach etwa einem Tage in die weiße Jodo-Verbindung über. Weit schneller gelangt man zu demselben Resultat, wenn man das Jodidchlorid mit einem Überschuß von Natriumhypochlorit-Lösung und etwas Eisessig aufkocht. 5 g Jodidchlorid lieferten 4 g Dijododiphenyl. Es wurden also direkt etwa 93.2 % des Oxydationsproduktes in fester Form gewonnen. Das Dijododiphenyl ist amorph; sein Explosionspunkt liegt bei 218°. Beim Versuch, es aus Eisessig umzukrystallisieren, wurde — wie dies auch beim Dijodosodiphenyl der Fall war — das Jodid vom Schmp. 202° erhalten.

$C_{12}H_8J_2O_4$ . Ber. O 13.62. Gef. O 13.51.

C. Jodiniumverbindungen. 4.4'-Diphenylen-di-phenyl-dijodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. 4.4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumhydroxyd.

$C_3H_6.J(OH).C_6H_4.C_6H_4.J(OH).C_6H_5$ ,

konnte nur in wäßriger Lösung, die schwach alkalisch reagiert, dargestellt werden, wenn man ihre halogenwasserstoffsauren Salze mit Silberoxyd und Wasser behandelte. Bearbeitet man nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann Dijodosodiphenyl (1 Mol.) und Jodbenzol (2 Mol.) mit der berechneten Menge Silberoxyd und Wasser,

dann erhält man eine Lösung, die nicht alkalisch reagiert, die aber mit den halogenwasserstoffsäuren Salzen die entsprechenden Jodiniumsalze liefert.

2. 4,4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumjodid,  
 $H_5 C_6 \cdot J(J) \cdot C_6 H_4 \cdot C_6 H_4 \cdot J(J) \cdot C_6 H_5$ ,

fällt als hellgelber, amorpher Niederschlag aus, wenn man die Lösung der Base mit Jodkaliumlösung versetzt. Der Zersetzungspunkt des getrockneten Salzes liegt bei 158°.

$C_{24} H_{18} J_4$ . Ber. J 62.38. Gef. J 62.76.

3. 4,4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumbromid,  
 $C_6 H_5 \cdot J(Br) \cdot C_6 H_4 \cdot C_6 H_4 \cdot J(Br) \cdot C_6 H_5$ ,

beginnt bereits bei 170° zu sintern, schmilzt aber erst vollständig bei 185°. Bei der Darstellung wird es als weißer, amorpher Niederschlag erhalten. Das als Säurerest gebundene Brom läßt sich direkt aus der salpetersäuren, wäßrigen Lösung des Salzes durch Fällen mit Silbernitrat bestimmen.

$C_{24} H_{18} J_2 Br_2$ . Ber. Br 22.22. Gef. Br 22.09.

4. 4,4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumchlorid,  
 $C_6 H_5 \cdot J(Cl) \cdot C_6 H_4 \cdot C_6 H_4 \cdot J(Cl) \cdot C_6 H_5$ .

Wird die Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Chlorkaliumlösung versetzt, so scheidet sich das Jodiniumchlorid in Form eines weißen Niederschlags aus; es schmilzt bei 185°.

$C_{24} H_{18} J_2 Cl_2$ . Ber. Cl 11.24. Gef. Cl 11.33.

5. 4,4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumpyrochromat,  
 $[H_5 C_6 \cdot J \cdot C_6 H_4 \cdot C_6 H_4 \cdot J \cdot C_6 H_5] : O_7 Cr_2$ ,

fällt als gelber Niederschlag aus, wenn die Lösung der Base mit Kaliumbichromatlösung versetzt wird. Das getrocknete Salz verkohlt beim Erhitzen auf 80°. Zur Bestimmung des Chroms wurde das Pyrochromat mit wenig konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand auf dem Gebläse geglüht.

$C_{24} H_{18} J_2 O_7 Cr_2$ . Ber. Cr 13.435. Gef. Cr 13.45.

6. 4,4'-Diphenylen-diphenyl-jodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  
 $C_6 H_5 \cdot J(Cl) \cdot C_6 H_4 \cdot C_6 H_4 \cdot J(Cl) \cdot C_6 H_5, Hg Cl_2$ .

Trägt man in die Lösung der Base eine konzentrierte Lösung von Quecksilberchlorid ein, so fällt das Doppelsalz als weißer, amorpher Niederschlag aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 170°.

$C_{24} H_{18} J_2 Cl_4 Hg$ . Ber. Hg 22.2. Gef. Hg 21.95.

7. 4,4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumchlorid-Platinchlorid,  
 $C_6 H_5 \cdot J(Cl) \cdot C_6 H_4 \cdot C_6 H_4 \cdot J(Cl) \cdot C_6 H_5, Pt Cl_4$ .

Um dies Doppelsalz zu erhalten, versetze man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Base mit Platinchlorid im Überschuß. Der dabei erhaltene gelbe Niederschlag wird durch Anwärmen des Reaktionsgemisches so

weit als möglich zur Lösung gebracht, vom Rückstande abfiltriert und das Filtrat längere Zeit stehen gelassen. Es krystallisieren dann allmählich aus der Lösung goldgelbe Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes liegt bei 168°.



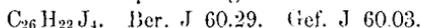
#### 4.4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. 4.4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumhydroxyd,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3,$

wurde in bekannter Weise aus Dijodosodiphenyl und Jodotoluol dargestellt. Die dabei erhaltene Lösung reagierte nicht alkalisch, sie war aber konzentriert genug, daß man daraus die halogenwasserstoffsauren Salze gewinnen konnte.

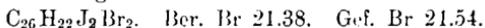
2. 4.4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumjodid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3,$

fällt auf Zusatz konzentrierter Jodkaliumlösung zur Basenlösung als hellgelber Niederschlag aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 145°.



3. 4.4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumbromid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Br}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Br}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3,$

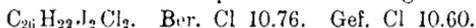
läßt sich mit konzentrierter Bromkaliumlösung aus der Lösung der Base ausfällen. Es ist weiß, amorph, beginnt bei 180° zu sintern und schmilzt bei 186°. — Bei der Bestimmung des Broms durch Fällen mit Silbernitrat aus salpetersaurer Lösung wurde zweimal immer nur etwa die Hälfte der berechneten Brommenge gefunden. Aus diesem Grunde mußte die Halogenbestimmung nach Carius ausgeführt werden.



4. 4.4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumchlorid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3.$

Die mit Chlorkalium, Chlornatrium oder auch konzentrierter Salzsäure erzeugte Fällung des vorstehenden Salzes war weiß; sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 190°.

Das Chlor läßt sich aus der salpetersauren Lösung direkt ausfällen.



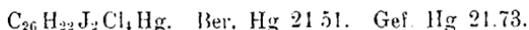
5. 4.4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumpyrochromat,  
 $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3]:\text{O}_7\text{Cr}_2,$

wird in bekannter Weise in Form eines gelben Niederschlags erhalten. Es beginnt bei 90° zu sintern und schmilzt dann bei 122°.



6. 4,4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3, \text{HgCl}_2$ .

Konzentrierte salzsaure Quecksilberchloridlösung erzeugt, wenn sie mit der Lösung der Base vereint wird, eine weiße Fällung des Doppelsalzes, das bei 185° schmilzt.

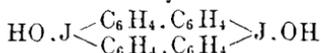


7. 4,4'-Diphenylen-di-*p*-tolyl-dijodiniumchlorid-Platinchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3, \text{PtCl}_4$ .

Fügt man zu der heißen Lösung des Jodiniumchlorids Platinchlorid in geringem Überschuß, so fällt ein gelbroter Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 173° schmilzt.



Versuche, durch Behandlung von Dijodoso- und Dijododiphenyl mit Silberoxyd und Wasser eine symmetrische Base der Formel



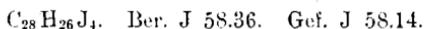
darzustellen, waren erfolglos. Selbst nach tagelangem Rühren der vereinigten Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur und unter Erwärmen auf 50—60° trat keine Reaktion ein.

#### 4,4'-Diphenylen-di-*as-m*-xylyl-dijodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. 4,4'-Diphenylen-di-*as-m*-xylyl-dijodiniumhydroxyd wird durch längeres Rühren von Jodoxyol, Dijodosodiphenyl, Silberoxyd und Wasser als alkalisch reagierende Base erhalten.

2. 4,4'-Diphenylen-di-*as-m*-xylyl-dijodiniumjodid,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ,

fällt auf Zusatz von konzentrierter Jodkaliumlösung zur Lösung der Base in Form eines gelben, amorphen Niederschlags aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 152°.



Beweis dafür, daß die von uns beschriebenen Jodiniumverbindungen 4,4'-Diphenylen-diaryl-abkömmlinge sind.

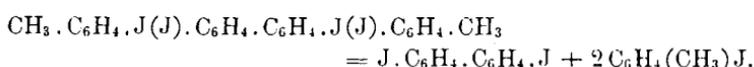
Dieser Beweis mußte einmal aus dem Grunde geführt werden, weil Dijodoso- und Dijododiphenyl mit Silberoxyd und Wasser nicht reagieren, weiter aber auch deshalb, weil durch V. Meyer und C. Willgerodt festgestellt worden ist, daß sowohl Jodoso- als auch Jodobenzol, wenn sie mit Silberoxyd und Wasser längere Zeit in Berührung kommen, in Diphenyljodiniumhydroxyd übergeführt werden. Diphenyljodiniumverbindungen haben nun aber fast dieselbe pro-

zentische Zusammensetzung wie die 4.4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumverbindungen. So enthält z. B. Diphenyljodiniumjodid,  $C_{12}H_{10}J_2$ , 62.25% J und das 4.4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumjodid,  $C_{24}H_{18}J_4$ , 62.38% J. — Der Beweis dafür, daß die von uns dargestellten Jodiniumverbindungen dadurch entstanden sind, daß das bei allen Versuchen verwendete 4.4'-Dijodosodiphenyl mit in Reaktion getreten ist, wird durch folgende Tatsachen erbracht:

1. Werden die trocknen Jodiniumverbindungen etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zerfallen sie in 4.4'-Dijoddiphenyl und Aryljodide. Diphenylen-diphenyl-dijodiniumjodid zerlegt sich dabei nach folgender Gleichung:



Das flüssige Jodbenzol, das leicht an seinem Aggregatzustande und an seinem Geruch zu erkennen war, wurde in wenig Alkohol aufgenommen; es hinterließ alsdann eine feste Substanz, die aus Eisessig in hellen Blättchen krystallisierte und fast genau den Schmelzpunkt des Dijoddiphenyls, 202°, zeigte. Das Diphenylen-di-*p*-tolyl dijodiniumjodid zerfiel beim Erhitzen nach folgender Gleichung:



Auch in diesem Falle wurde das *p*-Jodtoluol in Alkohol aufgelöst und das zurückbleibende Dijoddiphenyl aus Eisessig umkrystallisiert. Die in Blättchen sich ausscheidende Verbindung schmolz gegen 200°.

2. Werden Diphenyl-4.4'-dijodidchlorid und Quecksilberdiphenyl mit Wasser innig verrieben und allmählich bis zum Kochen erhitzt, so entsteht 4.4'-Diphenylen-diphenyl-dijodiniumchlorid, das mit demjenigen, das mit Hilfe von Dijodosodiphenyl und Jodbenzol dargestellt worden war, vollständig übereinstimmt. Aus den nach mehrmaligem Auskochen des festen Reaktionsgemisches mit Wasser erhaltenen Filtraten schied sich nach einigem Stehen ein weißer, amorpher Niederschlag ab, dessen Schmelzpunkt bei 192° lag. Dieser höhere Schmelzpunkt ist auf eine geringe Verunreinigung des Salzes mit Phenylquecksilberchlorid (Schmp. 250°) zurückzuführen. Durch Dekantieren mit heißem Wasser ließ sich letzteres fast gänzlich entfernen, so daß das gereinigte Jodiniumchlorid bei 187° schmolz.

3. Mit diesen Ergebnissen harmoniert die Abweichung der von uns erhaltenen Salze in bezug auf Löslichkeit und Form von denen der Diphenyljodiniumverbindungen. Werden die mit Dijodosodiphenyl dargestellten Jodiniumbaloide mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln behandelt, so lösen sie sich gar nicht oder doch nur sehr schwer auf. Ist aber letzteres der Fall, so scheiden sie sich

immer amorph aus den Lösungen aus. Die Diphenyl- und Ditolyljodiniumsalze lösen sich weit leichter in den angewandten Lösungsmitteln auf und scheiden sich aus denselben stets in kristallisierter Form aus.

## II. Versuche über die Jodierung des Diphenyls.

1. Versuch. Auf Grund der Jodierungsmethode von Edinger und Goldberg <sup>1)</sup> wurden 10 g Diphenyl in 100 g benzolfreiem Petroläther gelöst und mit 22 g fein gepulvertem Jodschwefel und 115 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.34 auf einem Wasserbade unter genügender Rückflußkühlung so lange erwärmt, bis keine roten Dämpfe mehr auftraten. Nach der Dauer von etwa 4 Stunden wurde die im Benzin gelöste Jodverbindung durch einen Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit wenig schwefliger Säure entfärbt. Hierauf wurde der größte Teil des Petroläthers abdestilliert und der Rest der Lösung der Krystallisation überlassen. Nach mehreren Stunden schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die zunächst aus Alkohol und darauf aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Die auf diese Weise erhaltenen, fast weißen, glänzenden Blättchen stellten Dijod-diphenyl dar, dessen Schmelzpunkt bei 200°, also um 2° zu niedrig lag. Die Ursache hierfür ist ein geringer Schwefelgehalt der Krystalle.

2. Versuch. Ein ganz anderes Resultat wird erhalten, wenn man bei der Jodierung eine Salpetersäure von hohem spez. Gewicht verwendet. Bearbeitet man 10 g Diphenyl, 100 g Benzin, 11 g Jodschwefel und 115 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 so, wie es beim ersten Versuche beschrieben ist, dann tritt Spaltung des Diphenylmoleküls ein, und man gelangt zu dem *p*-Dijodbenzol. — Nach Vollendung der Reaktion wurde der Petroläther auf einem Wasserbade abdestilliert und versucht, das entstandene Produkt mit Wasserdampf überzutreiben. Es wurde dabei ein festes, weißes Destillat erhalten, das nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 120° zeigte. Nach der Reinigung des Jodids über das Jodidchlorid oder die Jodoverbindung stieg der Schmelzpunkt auf 130°. Daß bei der durch den zweiten Versuch ausgeführten Jodierung *p*-Dijodbenzol und nicht etwa Tri- oder Tetrajoddiphenyl entstanden war, ließ sich mit Sicherheit nur durch die Bestimmung der Molekulargöße der gewonnenen Substanz feststellen.

$C_6H_4J_2$ . Ber. Mol.-Gew. 330. Gef. Mol.-Gew. 323.27.

Mit diesem Resultat harmonieren weiter die folgenden Analysen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2875 [1900].

$C_6H_4J_2$ .	Ber. J 76.94.	Gef. J 76.76.
$C_6H_4J_2Cl_4$ .	Ber. Cl 30.07.	Gef. Cl 28.11.
$C_6H_4J_2O_4$ .	Ber. O 16.25.	Gef. O 15.98.

Auf Grund dieser Befunde ist es außer Zweifel, daß eine Spaltung des Diphenyls eintritt, sobald man bei dieser Art der Jodierung eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 verwendet.

### 3. Versuch. Jodierung des Diphenyls mit freiem Jod statt mit Jodschwefel.

Werden 6 g Diphenyl, 5 g Jod, 80 g Benzin und 80 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 unter denselben Bedingungen wie beim ersten und zweiten Versuch bearbeitet, so tritt ebenfalls Spaltung des Diphenyls ein; man erhält aber dabei von vornherein ein reineres, schwefelfreies *p*-Dijodbenzol, das nach der Reinigung über das Jodidchlorid oder die Jodoverbindung, wenn es aus Alkohol umkristallisiert wird, den Schmelzpunkt von  $130^\circ$  zeigt.

$C_6H_4J_2Cl_4$ .	Ber. Cl 30.07.	Gef. Cl 29.72.
$C_6H_4J_2O_4$ .	Ber. O 16.25.	Gef. O 15.94.

Dieses interessante Resultat veranlaßt uns, die Jodierungsversuche mit berechneten Mengen freien Jods in Gegenwart von Salpetersäure von verschiedener Konzentration fortzusetzen.

Freiburg i. B., den 7. Oktober 1909.

### 559. Fritz Ephraim und Franz Michel: Über die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Regnault<sup>1)</sup> ließ Ammoniakgas auf Sulfurylchlorid einwirken, welches in indifferenten Lösungsmitteln gelöst war. Die eintretende energische Reaktion verlief seiner Meinung nach im Sinne der Gleichung  $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$ , also unter Bildung des Diamids der Schwefelsäure, des sog. Sulfamids. Das Sulfamid zu isolieren, gelang Regnault nicht, da er es auf keine Weise vom beigemischten Ammoniumchlorid zu trennen vermochte. Fünfzig Jahre später versuchte Menté<sup>2)</sup> die Darstellung dieser verhältnismäßig so einfachen Substanz von neuem, indem er Sulfurylchlorid mit Ammoniumcarbamat zur Reaktion brachte; bei mehr als 50 Versuchen glaubte er zweimal Sulfamid erhalten zu haben, während in den meisten Fällen

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [2] **69**, 170 [1838]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **248**, 267 [1888].