

Von anderen ungesättigten Säuren reagiert die Itaconsäure in ähnlicher Weise, nicht aber die Citraconsäure. Untersuchungen über die Einwirkung von Homologen des Pyridins, von Chinolin und ähnlichen Basen auf Maleinsäure sind in Angriff genommen worden.

Riga, Synthetisches Laboratorium des Polytechnikums.

426. C. Willgerodt und Mathias Böllert:
Über Abkömmlinge des *as-m*-Dichlor-jodbenzols mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

*I. Darstellung des *as-m*-Dichlor-jodbenzols, $C_6H_3Cl_2J$.*

Um das *as-m*-Dichlorjodbenzol zu erhalten, gingen wir vom Acetanilid aus. Die Chlorierung dieser Verbindung führten wir zuerst nach der Vorschrift von Beilstein-Kurbatow¹⁾ und dann weiter nach den Angaben von Witt²⁾ aus. Beide Methoden lieferten indessen keine befriedigenden Ausbeuten. Aus diesem Grunde versuchten wir das Acetanilid mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu chlorieren, wie Witt²⁾ das *p*-Nitranilin in das Dichlor-*p*-nitranilin übergeführt hat.

Zu einer Lösung von 100 g Acetanilid in 5000 g konzentrierter Salzsäure wurde unter Umrühren mit einer Turbine eine Lösung von 70 g Kaliumchlorat in 1200 g Wasser allmählich zugetropft. Die stark gekühlte Lösung färbt sich zunächst braun; aber schon nach kurzer Zeit fällt aus ihr ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Außer Dichlor-acetanilid bilden sich bei dieser Chlorierung auch geringe Mengen Trichlor-acetanilid. Nach dem Verseifen beider durch Kochen mit Salzsäure geht das salzsaure Dichloranilin in Lösung, während sich das Trichloranilin als solches abscheidet; durch ein Asbestfilter wird es abfiltriert. Das dabei gewonnene salzsaure Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, das ausfallende weiße *as-m*-Dichlor-anilin abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 245°, wie in der Literatur angegeben wird.

$C_6H_3NCl_2$. Ber. N 8.64. Gef. N 8.63.

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 95.

²⁾ Diese Berichte 7, 1602 [1874].

³⁾ Diese Berichte 8, 143 [1875].

Zur Ersetzung der Aminogruppe des Dichloranilins durch Jod wurden 50 g der Base mit einem Gemisch von 50 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser verrieben und unter Eiskühlung und ständigem Umrühren langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach einiger Zeit wurde die erhaltene Lösung der Diazoverbindung filtriert und mit einer Lösung von 53 g Jodkalium in 150 g Wasser umgesetzt. Nach Vollendung der Reaktion wurde das erhaltene Gemisch mit Natronlauge übersättigt und das sich abscheidende dunkle Öl mit Wasserdampf überdestilliert. Zur vollständigen Reinigung wurde das *as-m*-Dichlor-jodbenzol in Äther gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers über Ätzkali destilliert; es siedet bei 251—252° (korr. 257°). Die Ausbeute betrug ungefähr 70 %. In Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Eisessig ist diese Verbindung leicht löslich.

$C_6H_3Cl_2J$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.23.

II. *as-m*-Dichlor-jodosobenzol und Salze.

1. *as-m*-Dichlor-benzol-jodidchlorid, $C_6H_3Cl_2.JCl_2$. Löst man das Dichlorjodbenzol in der doppelten Gewichtsmenge Ligroin auf und leitet in die abgekühlte Lösung Chlor ein, dann fallen etwa 95 % des berechneten Jodidchlorids aus. Es krystallisiert in hellgelben Nadeln, löst sich in Ligroin, Chloroform, Äther und Eisessig und hat im frischen Zustand einen Zersetzungspunkt von 107°. Beim Aufbewahren gibt es Chlor ab und ändert damit auch seinen Zersetzungspunkt, der nach 8 Tagen bei 98° lag.

$C_6H_3Cl_4J$. Ber. akt. Cl 20.64. Gef. akt. Cl 18.98.

2. *as-m*-Dichlor-jodoso-benzol, $C_6H_3Cl_2.JO$, entsteht leicht durch Verreiben und Rühren des Jodidchlorids mit 10-prozentiger Natronlauge. Bei Anwendung von stärkeren Laugen werden größere Mengen des Dichlorjodbenzols zurückgebildet. — Das mit Ligroin oder Äther gereinigte Dichlorjodosobenzol stellt ein gelblich gefärbtes Pulver dar. Es hat den charakteristischen Jodosogeruch und löst sich — wie alle diese Verbindungen — in neutralen organischen Lösungsmitteln nicht oder doch nur äußerst wenig auf. Sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 196°, aber schon bei 150° fängt es an, sich umzuändern.

$C_6H_3OCl_2J$. Ber. akt. O 5.53. Gef. akt. O 5.50.

Versuche, Salze des *as-m*-Dichlor-jodoso-benzols darzustellen, waren im großen und ganzen von negativem Erfolge. Ein Acetat konnte weder durch Auflösen der Jodosobase in Eisessig, noch durch Einwirkung des Jodidchlorids auf Acetate erhalten werden. — Beim Behandeln des Dichlorjodosobenzols mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein Gemisch von Dichlorjod- und Dichlorjodbenzol. Diese beiden Körper neben Dichlorjodoso-

benzol waren auch in derjenigen Masse nachzuweisen, die beim Verreiben der Jodosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure hinterblieb. — Versetzt man eine Lösung von Dichlorjodosobenzol in Eisessig mit einer eisessigsäuren Chromsäurelösung, so fällt ein rotes, chromsaures Jodososalz aus, das aber so unbeständig ist, daß es nicht genauer untersucht werden kann.

III. *as-m-Dichlor-jodo-benzol*, $C_6H_3Cl_2JO_2$,

krystallisiert aus heißem Wasser und kochendem Eisessig in weißen Nadeln. Bei 225° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Zu seiner Darstellung wird Dichlorjodosobenzol mit Wasserdampf destilliert oder das Jodidchlorid, sowie auch das Dichlorjodosobenzol mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt, wobei gegen 80 % der theoretischen Ausbeute erhalten werden.

$C_6H_3O_2Cl_2J$. Ber. O 10.49. Gef. O 10.27.

IV. *Jodiniumverbindungen.*

A. *Bis-as-m-Dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd* und seine Salze.

1. Hydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)_2J.OH$. Eine wäßrige Lösung der reinen Base wird erhalten, wenn man das entsprechende Jodiniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser verreibt. Sie reagiert nur schwach alkalisch, eignet sich aber dennoch zur Darstellung der Salze.

2. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.J$. Beim Verreiben und Rühren äquimolekularer Mengen von Jodoso- und Jododichlorbenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und eiskaltem Wasser entsteht eine Lösung der Jodiniumbase und ihres jodsäuren Salzes. Versetzt man sie mit einer Jodkaliumlösung, so fällt das gelbe Jodiniumjodid aus, dessen Zersetzungspunkt bei 135° liegt.

$C_{12}H_6Cl_4J_2$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.26.

3. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Br$, ist ein in Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes Salz, das ausfällt, wenn man die Lösung der Base mit einer konzentrierten Bromkaliumlösung versetzt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 169° .

$C_{12}H_6Cl_4BrJ$. Ber. Cl + Br + J 69.94. Gef. Cl + Br + J 69.63.

4. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl$. Konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Chlornatriumlösung liefern mit der Basenlösung eine weiße Fällung. In Wasser und Alkohol ist das Chlorid löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185° .

$C_{12}H_6Cl_3J$. Ber. Cl + J 67.00. Gef. Cl + J 66.66.

5. Chloroplatinat, $[(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl]_2PtCl_4$. Vereint man konzentrierte Lösungen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als gelbroter Niederschlag aus. Bei längerem Stehen verdünnter Lösungen wird es in Form roter Nadeln gewonnen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 166° .

$C_{24}H_{12}Cl_{14}J_2Pt$. Ber. Pt 15.65. Gef. Pt 15.32.

6. Quecksilberdoppelchlorid, $(C_6H_5Cl_2)_2J.Cl, HgCl_2$, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen einer alkoholischen Jodiniumchloridlösung mit einer alkoholischen Sublimatlösung. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln. Bei 160° schrumpft es zusammen und schmilzt bei 164° .

$C_{12}H_6Cl_7JHg$. Ber. Hg 27.57. Gef. Hg 27.26.

7. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)_2J]_2O_7Cr_2$. Auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung zu einer Lösung der Base fällt das bichromsaure Salz in orange-farbigen Flocken aus. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit muß es rasch abgesogen und getrocknet werden. Bei 150° schmilzt es unter Verpuffung. Zur Bestimmung des Chroms löse man das Bichromat in Salzsäure auf und reduziere die Chromsäure durch Kochen mit Alkohol

$C_{24}H_{12}O_7Cl_8J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 14.42. Gef. Cr_2O_3 14.04.

B. *o*-Tolyl-*as-m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Hydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.OH$, entsteht aus dem Jodiniumjodid durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser. Die Lösung der Base hat nur eine schwache alkalische Reaktion.

2. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.J$, das Ausgangsmaterial für alle hierher gehörigen Jodiniumverbindungen, wird nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann in der Weise dargestellt, daß man äquimolekulare Mengen von *o*-Jodotoluol und Jodosodichlorbenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser verarbeitet; hierbei bildet sich selbst bei guter Kühlung hauptsächlich das Jodat, das durch schweflige Säure zum Jodid reduziert wird. — Rein erhält man dieses Salz bei Zugabe einer Jodkaliumlösung zur Lösung der Base. Es ist gelb und schmilzt bei 127° .

$C_{12}H_{10}Cl_2J_2$. Ber. Cl + J 66.19. Gef. Cl + J 65.84.

3. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl$, fällt als weißer, flockiger Niederschlag, wenn die Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure oder mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt wird. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 203° .

$C_{13}H_{10}Cl_3J$. Ber. Cl + J 58.45. Gef. Cl + J 58.08.

4. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Br$, wird in Form eines mikrokristallinischen Pulvers erhalten durch Zusatz einer konzentrierten Bromkaliumlösung zu der Lösung der Base. Es löst sich in Äther und krystallisiert aus demselben in Blättern; in Alkohol und Wasser ist es schwer löslich. Bei 170° sintert es zusammen; sein Zersetzungspunkt liegt bei 185° .

$C_{13}H_{10}Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 62.81. Gef. Cl + Br + J 62.44.

5. Nitrat, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.O_3N$, scheidet sich in Form eines weißen, mikrokristallinischen Niederschlages aus, wenn man die Lösung der Base mit konzentrierter Salpetersäure übersättigt und das Lösungsmittel ver-

duften läßt. Bei der Schmelzpunktnahme erweicht es zunächst und schmilzt dann unter schwacher Verpuffung bei 183°.

$C_{12}H_{10}O_2NCl_2J$. Ber. N 8.29. Gef. N 3.39.

7. Pyrochromat, $[(C_6H_5Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J]_2O_7Cr_2$, wird in Form eines schön gelb gefärbten, flockigen Niederschlages erhalten, wenn eine Jodiniumjodatlösung mit Kaltumpyrochromatlösung versetzt wird. Beim Erhitzen färbt sich das Salz schwarz, bei 141° explodiert es mit schwachem Geräusch.

$C_{26}H_{20}O_7Cl_4J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.86.

7. Quecksilberdoppelchlorid, $(C_6H_5Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl$, $HgCl_2$. Gießt man eine alkoholische Sublimatlösung mit einer alkoholischen oder wäßrigen Jodiniumchloridlösung zusammen und dampft die erhaltene Lösung etwas ein, dann scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, weißen Nadeln aus. Es ist ziemlich schwer in Wasser, Alkohol und Äther löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 163°.

$C_{12}H_{10}Cl_4JHg$. Ber. Hg 29.83. Gef. Hg 29.48.

C. Phenyl-*as-m*-Dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und einige Salze.

Alle hierher gehörigen Verbindungen wurden in ganz analoger Weise wie die Basen und Salze der oben beschriebenen Jodiniumverbindungen hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren in diesem Falle Jodobenzol und Jodosdichlorbenzol.

1. Phenyl-*as-m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_5Cl_2)(C_6H_5)J.OH$, ist nur in seiner alkalisch reagierenden Lösung bekannt.

2. Chlorid, $(C_6H_5Cl_2)(C_6H_5)J.Cl$, krystallisiert in Form weißer Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, schwerer dagegen in Äther löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 208°.

$C_{12}H_8Cl_2J$. Ber. Cl + J 60.57. Gef. Cl + J 60.34.

3. Bromid, $(C_6H_5Cl_2)(C_6H_5)J.Br$, krystallisiert aus Alkohol in Blättern und löst sich auch in Wasser und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

$C_{12}H_8Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 64.65. Gef. Cl + Br + J 64.17.

4. Jodid, $(C_6H_5Cl_2)(C_6H_5)J.J$, ist von gelber Farbe, färbt sich am Lichte rot und schmilzt bei 188°.

$C_{12}H_8Cl_2J_2$. Ber. Cl + J 68.14. Gef. Cl + J 68.00.

5. Chloroplatinat, $[(C_6H_5Cl_2)(C_6H_5)J.Cl]_2$, $PtCl_4$, scheidet sich bei längerem Stehen aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung in gelben Nadeln aus, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen; fast in allen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

$C_{24}H_{16}Cl_{10}J_2Pt$. Ber. Pt 17.60. Gef. Pt 17.42.

6. Pyrochromat, $[(C_6H_5Cl_2)(C_6H_5)J]_2O_7Cr_2$, fällt bei seiner Darstellung sich orangefarbige, amorphe Masse aus; am Licht zersetzt es sich rasch unter Schwarzfärbung. Beim Erhitzen zersetzt es sich und schmilzt dabei unter schwacher Explosion bei 146°.

$C_{24}H_{16}O_7Cl_4J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 16.59. Gef. Cr_2O_3 16.38.

D. Dichlorjodphenyl-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd
und einige Salze.

1. Monojod-di-*as-m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.OH$. Diese, allen hier zu erwähnenden Salzen zugrunde liegende Jodiniumbase wurde nach der von V Meyer und C. Hartmann ¹⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt. In sehr kleinen Portionen wurde trocknes Jodosodichlorbenzol unter guter Kühlung und beständigem Umrühren mit der Turbine in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei nur geringe Mengen eines Harzes ausgeschieden wurden. In das Reaktionsgemisch wurde Eis eingetragen, die erhaltene wäßrige Lösung mit Jodkalium versetzt und aus dem gefällten Jodide mit frisch gefälltem Silberoxyd die schwach alkalisch reagierende Basenlösung erhalten. — Zur Darstellung der Salze eignet sich indessen nicht nur diese Basenlösung, man kann dafür auch gleich die ursprüngliche Sulfatlösung, die sich mit den entsprechenden anorganischen Salzen umsetzen läßt, verwenden.

2. Chlorid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$. Durch Eintragen von Chlornatriumlösung in diejenige des Sulfats scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther und Wasser in Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 160°.

$C_{12}H_5Cl_3J_2$. Ber. Cl + J 74.33. Gef. Cl + J 74.23.

3. Bromid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Br$, krystallisiert aus Alkohol und Äther in weißen Nadeln; es schmilzt bei 131—132°.

$C_{12}H_5Cl_4BrJ_2$. Ber. Cl + Br + J 76.16. Gef. Cl + Br + J 76.05.

4. Jodid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.J$, scheidet sich bei der Darstellung als gelblichweißer, flockiger Niederschlag aus, der sich schon binnen kurzer Zeit rot färbt; es schmilzt bei 103°.

$C_{12}H_5Cl_4J_3$. Ber. Cl + J 77.83. Gef. Cl + J 77.49.

5. Pyrochromat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J]_2Cr_2O_7$, ist rot gefärbt; sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 173°.

$C_{24}H_{10}O_7Cl_8J_4Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 11.64. Gef. Cr_2O_3 11.50.

6. Chloroplatinat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2PtCl_4$, entsteht bei der Vereinigung der alkoholischen Chloridlösung mit Platinchlorid als orangefarbener, flockiger Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Bei der Schmelzpunktnahme erweicht es bei 145° und schmilzt dann scharf bei 156°.

$C_{24}H_{10}Cl_{14}J_4Pt$. Ber. Pt 13.01. Gef. Pt 12.75.

Freiburg i. B., den 27. September 1910.

¹⁾ Diese Berichte 27, 431 [1894].