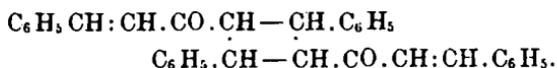


Legt man der  $\alpha$ -Truxillsäure die von C. Liebermann aufgestellte Formel zugrunde, so ergibt sich für das neue Umwandlungsprodukt des Dibenzalacetons die Formel:



Ein ähnliches Umwandlungsprodukt entsteht aus Dibenzal-cyclopentanon bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylchlorid. Die ziegelroten Krystalle von Dibenzal-cyclopentanon (2)-Uranylchlorid (1) verwandeln sich in einer Suspension von Eisessig bei Sonnenlicht unter Verlust der Farbe sehr bald in eine Verbindung, die aus Chloroform in farblosen zugespitzten Prismen kristallisiert; Schmp. 248°; färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure orange gelb. Dagegen wird die Verbindung Benzal-acetophenon (2)-Uranylchlorid (1) unter Dunkelfärbung nur langsam und unvollständig durch Licht beeinflusst, und die rötlich gelbe Verbindung Anisal-acetophenon (2)-Uranylchlorid (1)-Essigsäure (2) zeigt unter Eisessig nach wochenlanger Belichtung nur eine geringe Aufhellung der Farbe.

Das rote Dianisal-aceton (2)-Uranylchlorid (1) ist licht- und luftbeständig.

Die Untersuchung lehrt, daß Dibenzalaceton bei der Belichtung eine Dimerisation an der Kohlenstoffdoppelbindung erleidet, wie Zimtsäure<sup>1)</sup> und Cinnamyliden-malonsäure<sup>2)</sup>. Ob Uranylsalze auch die Umwandlung dieser Säuren bei der Belichtung beeinflussen, bedarf weiterer Versuche.

#### 439. C. Willgerodt und Karl Wilcke: Über die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlor-monojod-benzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 7. Oktober 1910.)

Um die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod festzustellen, begannen wir unsere Arbeit mit den Trichlor-jodbenzolen. Bekannt ist bereits, daß sowohl die drei Monochlorjod-

<sup>1)</sup> Bertram und Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 316 [1895]; Riiber, diese Berichte 35, 2908 [1902]; Ciamician und Silber, ebenda 36, 4266 [1903].

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte 28, 1440 [1895]; Riiber, diese Berichte 35, 2411 [1902].

benzole<sup>1)</sup> als auch das *p*-Dichlorjod-<sup>2)</sup> und *as-m*-Dichlorjodbenzol<sup>3)</sup> Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen zu bilden vermögen.

A) Darstellung und Derivate des *s*-Trichlor-jod-benzols,  
 $C_6H_2J(1)Cl_3(2,4,6)$ .

Zur Herstellung des *s*-Trichlor-jod-benzols befolgten wir die Vorschriften von Beilstein und Kurbatow<sup>4)</sup>, weiter aber auch die von V. Meyer und J. J. Sudborough<sup>5)</sup>. Auf Grund der Angaben der ersten Autoren chlorierten wir Acetanilid in einer Lösung von Essigsäure, verseiften das entstehende Dichloracetanilid mit Natronlauge<sup>6)</sup>, chlorierten darauf das erhaltene Dichloranilin unter den vorigen Bedingungen in der Essigsäure zu der Trichlorverbindung, kochten den durch Wasser ausgefallten Niederschlag einige Stunden mit Natronlauge am Rückflußkühler und destillierten schließlich das entstandene Trichloranilin mit Wasserdampf über.

In größerer Menge gewannen wir unser Ausgangsmaterial nach der Methode von V. Meyer und J. J. Sudborough. 50 g Anilin werden in 500 g Chloroform aufgelöst und so lange Chlor in die Lösung eingeleitet, bis keine Chloraniline mehr ausfallen. Diese werden alsdann nach dem Trocknen auf einem Filter so lange mit Wasser behandelt, bis die beständigen salzsauren Salze der Mono- und Dichloraniline vollständig ausgewaschen sind. Auf dem Filter bleibt das säurefreie *s*-Trichlor-anilin zurück, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Als Maximum werden aus 50 g Anilin 39 g Trichloranilin erhalten.

Bei der Diazotierung des Trichlor-anilins mit der darauf folgenden Jodierung nach Jackson und Gazzola<sup>7)</sup> erhielten wir schlechte Resultate. Der Grund dafür ist die Oxydation von freier Jodwasserstoffsäure durch die konzentrierte Schwefelsäure. Statt der Schwefelsäure verwendeten wir deshalb Eisessig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 1532, 1947 [1893].

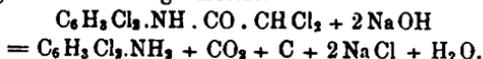
<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 540.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **43**, 2641 [1910].    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **196**, 281.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **27**, 3151 [1894].

<sup>6)</sup> Beim Übergießen des gechlorten Acetanilids mit Natronlauge beobachteten wir — oft schon in der Kälte, sonst aber beim späteren Erwärmen — unter Funkenbildung eine Abscheidung von Kohle. Das Entstehen der reaktiven Verbindung hängt ab von der Chlorierungsdauer.

Wengleich wir den Grund der Feuererscheinung und der Abscheidung von Kohle bis jetzt nicht mit Sicherheit festzustellen vermochten, glauben wir sie doch in der Weise deuten zu dürfen, daß sich bei der längeren Chlorierung etwas Dichloracet-dichloranilid bildet, das sich mit der Natronlauge nach folgender Gleichung umsetzt:



<sup>7)</sup> Amer. Chem. Journ. **22**, 52.

10 g *s*-Trichloranilin wurden in 200 g Eisessig<sup>1)</sup> gelöst und darauf mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure<sup>2)</sup> hinzugefügt (10 ccm von 36 %). Nach guter Kühlung mit Eis von außen und Einwerfen einiger Eisstücke in die Lösung wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit in ziemlich schnellem Zuge (etwa 5 Minuten) diazotiert.

Nach Zusatz von 4 g Natriumnitrit war die Reaktion beendet. Das Ende derselben ist scharf zu erkennen, da die Farbe der Lösung von grün-gelb in rot umschlägt. Sobald diese Änderung eingetreten ist, wird das Reaktionsgemisch mit einer Jodkaliumlösung (10 g Jodkalium in 100 g Wasser) versetzt und nach einiger Zeit solange auf einem Wasserbade erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Der entstandene Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, darauf mit Natroulauge und schließlich wieder mit Wasser gewaschen, dann mit überhitztem Wasserdampf überdestilliert und aus Eisessig umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene, sehr reine, in schönen Nadeln krystallisierende *s*-Trichlorjodbenzol schmilzt, wie auch Hantzsch<sup>3)</sup> gefunden hat, bei 54°.

$C_6H_2Cl_3J$ . Ber. Cl 34.60, J 41.30.

Gef. » 34.54, » 41.29.

#### 1. Jodosoverbindungen.

1. *s*-Trichlorphenyljodidchlorid,  $C_6H_2Cl_3 \cdot JCl_2$ . Zur Herstellung dieser Verbindung ist keine Eiskühlung erforderlich; sie wird erhalten, wenn man das Jodid in sehr wenig Chloroform auflöst und längere Zeit Chlor in die Lösung einleitet. Das Jodidchlorid fällt dabei in großen, kompakten, schwefelgelben, blätterartigen Krystallen aus, die sich bei etwa 100° zersetzen.

Selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten erhält man aus 5 g des Jodids nur 4.7 g Jodidchlorid. Merkwürdig ist es, daß man diese Verbindung nicht aus einer Ligroinlösung gewinnen kann. Leitet man in eine mit Eis gekühlte Ligroinlösung des *s*-Trichlorjodbenzols Chlor bis zum Verdunsten des Lösungsmittels ein, so fällt während der ganzen Zeit kein Jodidchlorid aus, und der hinterbleibende Rückstand erweist sich stets als unverändertes Trichlorjodbenzol.

$C_6H_2Cl_3J$ . Ber. Cl 46.86, J 33.57.

Gef. » 47.15, » 33.55.

2. *s*-Trichlorjodoso-benzol,  $C_6H_2Cl_3 \cdot JO$ . Behandelt man das *s*-Trichlorphenyljodidchlorid mit verdünnter Natron- oder Kalilauge, so erhält man nur geringe Mengen von Jodosotrichlorbenzol; die Aus-

<sup>1)</sup> Nimmt man weniger Eisessig, dann tritt größere Verharzung ein.

<sup>2)</sup> Ohne Zusatz von Salzsäure wurden nur 2.7 g unreines *s*-Trichlorjodbenzol erhalten.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **30**, 2354 [1897].

beuten werden aber sehr gut, wenn man das Jodidchlorid mit einer Lösung von Natriumbicarbonat umsetzt.

Es wurde zu diesem Zweck in eine Lösung von Natriumcarbonat Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet; dann wurde das Jodidchlorid mit einem Teil der Lösung in einer Reibschale verrieben und so schon nach kurzer Zeit zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abfiltrieren des voluminösen, amorphen Niederschlags wurde derselbe vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann solange mit Chloroform ausgezogen, bis das *s*-Trichlorjodobenzol gänzlich entfernt war. — Das reine *s*-Trichlorjodosobenzol ist eine weißlichgelbe, amorphe Substanz, die den typischen Jodosogeruch zeigt. Bei 91° beginnt es weich zu werden, bei 106° zersetzt es sich. Noch ist zu bemerken, daß man diese Base nicht mit absolutem Äther zu reinigen vermag; die nach dem Ausziehen mit Äther hinterbleibenden Rückstände lieferten nie stimmende Analysenwerte. Läßt man *s*-Jodosotrichlorbenzol einige Tage mit absolutem Äther stehen, so wird es reduziert, und das entstehende Jodid löst sich vollkommen auf; beim Verdunsten des Äthers krystallisiert es aus.

$C_6H_5OCl_3J$ . Ber. O 4.95. Gef. O 5.05.

3. Basisch schwefelsaures *s*-Trichlor-jodoso-benzol,  $[C_6H_2Cl_3 \cdot J(OH)_2 \cdot O_2S]$ . Wird Jodosotrichlorbenzol mit verdünnter 10-prozentiger Schwefelsäure übergossen, so entsteht schon innerhalb weniger Minuten das basische Sulfat als weißes, krystallinisches Pulver. Da es nicht mit Wasser ausgewaschen werden darf, preßt man es ab und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reinigung ist das Salz einige Male mit Chloroform auszuwaschen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 168°. Mit Wasser färbt es sich gelb unter Rückbildung der Jodosoverbindung. Die Schwefelsäure wird dabei vollständig abgeschieden, so daß sie titriert werden kann.

$C_{12}H_6O_6Cl_6J_2S$ . Ber. SO, 12.9, akt. O 4.30.  
Gef. » 12.85, » » 4.33.

4. Basisch salpetersaures *s*-Trichlor-jodosobenzol,  $C_6H_2Cl_3 \cdot J(OH) \cdot O_3N$ , entsteht aus der Jodosobase durch Behandlung mit etwa 10-prozentiger Salpetersäure. Nach dem Abfiltrieren wird das Nitrat mit Wasser, gegen das es beständig ist, ausgewaschen, in einem Exsiccator getrocknet und mit Chloroform gereinigt. Es stellt eine hellgelbe, feinkrystallinische Masse dar, die sich bei 143.4° unter lebhaftem Aufbrausen und Entwicklung roter Dämpfe zersetzt. In verdünnter Salpetersäure ist das Salz etwas löslich; beim Stehen der Lösung scheidet es sich als solches wieder aus. Neutralsalze kann man weder mit Schwefelsäure, noch mit Salpetersäure erhalten. Den Salpetersäure-Gehalt des basischen Salzes vermag man in der Weise zu ermitteln, daß man eine abgewogene Menge mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge erwärmt und die nicht verbrauchte Lauge mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zurücktitriert.

$C_6H_3O_4Cl_3J.N.$  Ber.  $NO_2$  16.05, N 3.63, akt. O 4.14.  
 Gef. » 16.08, » 3.92 (nach Dumas), » » 4.39.

5. Essigsäures *s*-Trichlor-jodosobenzol,  $C_6H_2Cl_3.J(O_2C_2H_3)_2$ .  
 Löst man die Jodosobase durch Erwärmen in wenig Eisessig auf, so kristallisiert beim Erkalten der Lösung das Acetat in schönen, zum Teil rosettenartig angeordneten Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166.8°.

$C_{10}H_8O_4Cl_3J.$  Ber. akt. O 3.76. Gef. akt. O 3.72.

### II. Versuche zur Herstellung des *s*-Trichlorjodo-benzols.

Zur Darstellung des *s*-Trichlorjodobenzols sind folgende Versuche angestellt worden:

1. *s*-Trichlorjodosobenzol und *s*-Trichlorphenyljodidchlorid wurden mit Lösungen von Chlorkalk und unterchlorigsaurem Natrium behandelt.

2. Trichlor-jodosobenzol wurde mit Wasserdampf erhitzt. Es geht dabei *s*-Trichlorjodbenzol über; der Rückstand im Kolben enthält nur Jodsäure, aber keine Jodverbindung. Bei geeigneter Apparatur vermochten wir nachzuweisen, daß bei diesem Versuch viel Kohlensäure überging.

3. Es wurden die geeigneten Verbindungen nach den Methoden von Bamberger und Hill<sup>1)</sup>, sowie von Ortoleva<sup>2)</sup> behandelt.

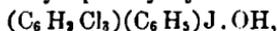
4. *s*-Trichlorphenyljodidchlorid wurde unter den verschiedensten Bedingungen der Einwirkung von Natrium- und Bariumsuperoxyd ausgesetzt<sup>3)</sup>.

5. *s*-Trichlorjodosobenzol wurde mit Ozon behandelt.

Alle diese Versuche waren erfolglos, und es ist damit wohl bewiesen, daß es unmöglich ist, *s*-Trichlorjodobenzol herzustellen.

### III. *s*-Trichlorphenyl phenyl-jodiniumverbindungen.

1. *s*-Trichlorphenyl-phenyl-jodiniumhydroxyd.



reagiert in wäßriger Lösung stark alkalisch. Zur Darstellung der Base wird die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd behandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 534 [1900].    <sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1900, I, 722.

<sup>3)</sup> Es ist bemerkenswert, daß alle diese Versuche zum *s*-Trichlorphenyljodosobenzol führten. Behandelt man Phenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd, so erhält man — welche Konzentration man auch wählen mag — stets Jodbenzol. Wie analytisch nachgewiesen wurde, liefert schon das *p*-Chlorphenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd die Jodosverbindung. Die Reaktion ändert sich also schon durch den Eintritt von einem Chloratom in das Jodbenzol.

2. *s*-Trichlorphenyl-phenyl-jodiniumchlorid,  
 $(C_6H_7Cl_3)(C_6H_5)J.Cl.$

Bei der Herstellung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Weise, daß man zwei- bis dreiprozentige Lösungen von *s*-Trichlorphenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Chloroform zusammengießt und stehen läßt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein schöner, blättriger Niederschlag von Phenylquecksilberchlorid vom Schmp. 250° aus. Man filtriert es ab, verdunstet das Chloroform und zieht den verbleibenden Rückstand dreimal mit heißem Wasser aus. Die vereinigte Filtrate läßt man an der Luft verdunsten und kristallisiert den Rückstand nochmals aus Wasser um. Man erhält alsdann ein gelbliches Pulver, das zwischen 118—119° schmilzt. Bei der Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst und das mit dem Jod verbundene Chlor durch Silbernitrat ausgefällt.

$C_{12}H_7Cl_4J.$  Ber. akt. Cl 8.44. Gef. akt. Cl 7.99.

3. Jodid,  $(C_6H_5Cl_3)(C_6H_5)J.J.$ , fällt aus, wenn man eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Jodkalium versetzt. Das mit Wasser ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Salz beginnt schon bei 90° zu schmelzen, wird aber erst zwischen 140—150° klar; über 200° wird die Masse dunkel und scheidet gegen 250° eine gelbe, dunkle Masse ab.

$C_{12}H_7Cl_3J_2.$  Ber. Cl 20.80, J 49.67.

Gef. > 20.83, > 49.53.

B. Derivate des *as*-Trichlor-jod-benzols.

Für die Herstellung des *as*-Trichlor-jod-benzols war das *as*-Trichlor-anilin nötig, das sich nach der Methode von Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> gut gewinnen läßt. Je 10 g *m*-Chloracetanilid werden in 40 g 90-prozentiger Essigsäure gelöst und in diese Lösung solange ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, bis die erforderliche Gewichtszunahme von 8.38 g erreicht ist. Schon vor dieser Zeit wird das *as*-Trichloracetanilid ausgeschieden. Der Krystallbrei wird abfiltriert, mit Natronlauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Produkt wird ohne weitere Reinigung in der Weise diazotiert und jodiert, wie es unter A beim *s*-Trichloranilin beschrieben ist. In diesem Falle empfiehlt es sich aber, auf 1 Teil des *as*-Trichloranilins nur 15 Teile Eisessig zu nehmen. Die Ausbeuten an *as*-Trichlorjodbenzol waren durchaus befriedigend. Für die Analyse wurde die chemisch reine Verbindung aus dem *as*-Trichlorjodosobenzol mit Jodkalium und Eisessig dargestellt.

Der Schmelzpunkt des *as*-Trichlorjodbenzols wurde in Übereinstimmung mit Istrati<sup>2)</sup>, der es auf wesentlich andere Weise darstellte, bei 107° gefunden.

$C_6H_3Cl_3J.$  Ber. Cl 34.60, J 41.30.

Gef. > 34.42, • 41.23.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 196, 233.

<sup>2)</sup> Buletinul 2, 8.

## I. Jodosverbindungen.

1. *as*-Trichlor-phenyljodidchlorid,  $C_6H_2Cl_3 \cdot JCl_2$ , krystallisiert in Form kleiner, schwefelgelber Nadelchen; sein Zersetzungspunkt liegt bei  $90^\circ$ . — Die Herstellung geschieht wie gewöhnlich unter Kühlung mit Eis.

$C_6H_2Cl_3J$ . Ber. akt. Cl 18.74. Gef. akt. Cl 18.58.

2. *as*-Trichlor-jodosobenzol,  $C_6H_2Cl_3 \cdot JO$ , wird wie das *s*-Trichlorjodosobenzol aus dem Jodidchlorid mit einer Lösung von Natriumbicarbonat hergestellt. Seine Farbe stimmt mit der des Jodosobenzols überein. Bei  $168^\circ$  wird es weich, sein Zersetzungspunkt liegt bei  $184^\circ$ .

$C_6H_2OCl_3J$ . Ber. O 4.95. Gef. O 4.86.

II. *as*-Trichlor-jodobenzol,  $C_6H_2Cl_3 \cdot JO_2$ .

Übergießt man feingepulvertes *as*-Trichlorphenyljodidchlorid mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, so beginnt die Umsetzung schon in der Kälte. Zur Vollendung der Reaktion wird das Gemisch noch einige Zeit auf einem Dampfbade erhitzt. Darauf wird das weiße, krystallinische Oxydationsprodukt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und schließlich mit absolutem Äther oder Chloroform ausgezogen. *as*-Trichlorjodobenzol ist in Wasser nur wenig löslich, besser löst es sich in kochendem Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln wird es in Form von Nadelchen gewonnen. Bei  $240^\circ$  zersetzt es sich ohne Knall.

$C_6H_2O_2Cl_3J$ . Ber. O 9.43. Gef. O 9.34.

C. Versuche zur Herstellung von Derivaten des *as*-Tetrachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.Herstellung des *as*-Tetrachlor-jodbenzols,  $C_6HCl_4J$ .

Das diesem Jodid zugrunde liegende *as*-Tetrachlor-anilin wurde nach dem Vorgange von Zincke<sup>1)</sup> in der Weise erhalten, daß 10 g *m*-Chloranilin in 100 g Eisessig gelöst, 10 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und dann, ohne zu kühlen, etwa zwei Stunden lang Chlor eingeleitet wurde. Nach einer Stunde begann die Abscheidung weißer Nadelchen, und bei weiterer Chlorzufuhr erstarrte schließlich die ganze Masse zu einem Brei<sup>2)</sup>. Die so erhaltene Verbindung hat einen Schmelzpunkt von  $89^\circ$ . Daß in ihr das *as*-Tetrachloranilin vorliegt, wurde in der Weise bewiesen, daß die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt wurde: es bildet sich dabei das bei  $51^\circ$  schmelzende *as*-Tetrachlorbenzol. Substituiert man die Amidgruppe durch Jod, so gelangt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 548 [1894].

<sup>2)</sup> Wird zu lange chloriert, so kann man auch hier ab und zu beim Behandeln des entstandenen Produkts mit Natronlauge das Auftreten von Funken unter Abscheidung von Kohlenflocken wahrnehmen.

man zu dem bei  $79^{\circ}$  schmelzenden *as*-Tetrachlorjodbenzol, das Istrati<sup>1)</sup> auf einem ganz anderen Wege dargestellt hat.

Die Richtigkeit unserer Beobachtungen ist durch Arbeiten von Schaum<sup>2)</sup> bestätigt worden.

Zur Herstellung des *as*-Tetrachlorjodbenzols wurden je 3 g Tetrachloranilin in 90 g Eisessig gelöst, mehr als die berechnete Menge Salzsäure hinzugefügt und unter guter Kühlung mit Eis mit der nötigen Menge Natriumnitrit langsam diazotiert. Sobald der Eisessig, der durch die starke Abkühlung erstarrt, wieder flüssig geworden war, wurde zu der Lösung nach und nach eine Lösung von Jodkalium hinzugetropfelt. Nach beendeter Reaktion wurde das erhaltene Produkt aus Alkohol umkrystallisiert; sein Schmelzpunkt lag bei  $78.5^{\circ}$ . — Die Ausbeuten sind gut, denn man erhält nahezu 75 % der reinen Verbindung.

$C_6HCl_4J$ . Ber. Cl 41.49, J 37.15.

Gef. » 41.40, » 37.25.

#### Versuche zur Herstellung des *as*-Tetrachlor-phenyljodidchlorids, $C_6HCl_4.JCl_2$ .

Zur Herstellung des Jodidchlorids wurde *as*-Tetrachlorjodbenzol in wenig Chloroform gelöst, gut mit Eis gekühlt und Chlor eingeleitet. Es fiel aber selbst dann kein Jodidchlorid aus, wenn die Chlorzufuhr bis zur Verdunstung des Chloroforms fortgesetzt wurde. In solchen Fällen hinterblieb vielmehr eine flüssige, jodfreie Masse, die einen starken Geruch besaß. Auf Jodkalium reagiert das Produkt nicht. — Zu denselben Resultaten gelangt man, wenn man statt des Chloroforms Ligroin, Eisessig oder auch Pyridin verwendet. Es ist somit erwiesen, daß das *as*-Tetrachlorjodbenzol kein Jodidchlorid mehr zu bilden vermag, und daß es sein Jod bei der Chlorierung verliert.

Da das Pentachlorbenzol, das durch Substitution des Jods durch Chlor aus dem Tetrachlorjodbenzol zunächst entstehen sollte, fest ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß in dem bei der Chlorierung hinterbleibenden Öle ein Chloradditionsprodukt vorliegt. Für diese Annahme spricht auch der Geruch der Substanz, der an den scharfen, nicht unangenehmen Geruch des Tetrachlorthiophen-tetrachlorids erinnert, das Willgerodt<sup>3)</sup> bei der Chlorierung des Monojodthiophens erhielt.

#### D. Versuche zur Herstellung von Derivaten des Pentachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

##### Herstellung des Pentachlorjodbenzols, $C_6Cl_5J$ .

Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung diente Witts<sup>4)</sup> 1.3.5-Dichloranilin. Um zu diesem zu gelangen, haben wir nach der Vorschrift

<sup>1)</sup> Buletinul 1, 156.

<sup>2)</sup> Marburger phil. Diss. 1893.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 150. <sup>4)</sup> Diese Berichte 8, 144 [1875].

von Nölting und Collin<sup>1)</sup> Acetanilid nitriert, die erhaltene Substanz mit konzentrierter Salzsäure verseift und das dabei entstehende salzsaure *p*-Nitranilin in einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure<sup>2)</sup> durch Zusatz von chloresurem Kalium chloriert. Das mit citronengelber Farbe ausfallende Dichlornitranilin wurde in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und auf die gewöhnliche Weise in Dichlornitrobenzol verwandelt. Die Reduktion dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure führte endlich zum 1.3.5-Dichloranilin, das aus seiner Lösung mit konzentrierter Natronlauge freigemacht und mit Wasserdampf überdestilliert wurde. — Nach der Methode von Langer<sup>3)</sup> läßt sich 1.3.5-Dichloranilin leicht in Pentachloranilin überführen, wenn man in seine ätherische Lösung sehr vorsichtig unter Lichtabschluß Chlor einleitet. Aus der sich zuerst grün färbenden Lösung fällt nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, der sich bei weiterer Chlorzufuhr fast ganz wieder auflöst. Filtriert man den Rest der festen Verbindung ab und läßt den Äther, damit er sich nicht entzündet, an der Luft verdunsten, so hinterbleibt als Rückstand das bei 232° schmelzende Pentachloranilin.

Zum Ersatz der Amidogruppe durch Jod wurde das Pentachloranilin in der 30-fachen Menge Eisessig gelöst, mit einem Überschuß konzentrierter Salzsäure versetzt und nach guter Kühlung mit Eis und Kochsalz von außen und einigen Eisstücken von innen mit Natriumnitrit diazotiert. Hierauf wurde in die Lösung des Diazosalzes so lange eine Jodkaliumlösung eingetröpfelt, bis kein Aufschäumen mehr stattfand. Zur Vollendung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. — Auf diese Weise wurden aus 1.6 g Pentachloranilin 2 g Pentachlorjodbenzol, d. h. 88% der theoretischen Ausbeute, gewonnen. Das erhaltene schöne, weiße Produkt schmilzt bei 208.5°. Istrati<sup>4)</sup>, der auf ganz anderem Wege zu dieser Verbindung gelangte, gibt den Schmelzpunkt zu 207.5—208° an.

$C_6Cl_5J$ . Ber. Cl 47.11, J 33.75.

Gef. » 47.00, » 33.99.

#### Versuche zur Herstellung des Pentachlor-phenyljodidchlorids.

Zur Herstellung dieses Jodidchlorids wurde Pentachlorjodbenzol in den verschiedensten geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst und mit Chlor behandelt, aber in keinem Falle fiel das Jodidchlorid aus. Es wurde auch hier ein dünnflüssiges, jodfreies, stark riechendes Öl erhalten, dessen Zusammensetzung später festgestellt werden soll.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 262 [1884].

<sup>2)</sup> Ein Überschuß von Salzsäure ist durchaus erforderlich, weil sonst statt des gelben ein stark verunreinigter, bräunlicher Niederschlag entsteht.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 215, 120. Diese Berichte 15, 1331 [1882].

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 5, 169.

Resultate und Schlußfolgerungen, die sich aus den vorstehenden und den schon in früheren Jahren ausgeführten Arbeiten ergeben.

Das *s*-Trichlorjodbenzol liefert nur Verbindungen mit dreiwertigem Jod, *s*-Trichlorjodobenzol ist auf keinerlei Weise zu erhalten. — Da sich das Jodatome der Verbindung inmitten zweier Chloratome befindet, so ist man wohl geneigt anzunehmen, daß die Raumverhältnisse die Ursache sind, durch die die Jodosogruppe an der Aufnahme eines zweiten Sauerstoffatoms verhindert wird. Und in der Tat wäre man wohl berechtigt, unter den gegebenen Bedingungen an eine sterische Hinderung zu denken, wenn nicht andere Tatsachen geradezu dagegen sprächen.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Halogenverbindungen, in denen das Jodatome nicht zwischen zwei Chlor- oder Bromatome gelagert ist, vermögen Jodverbindungen zu bilden, so das *p*-Dichlorjodbenzol, das *p*-Dibromjodbenzol und das *as*-Trichlorjodbenzol. — Das *v-m*-Dibromjodbenzol und das *s*-Trichlorjodbenzol, in denen das Jodatome zwischen zwei Halogenatomen ruht, lassen dagegen die Bildung von Jodverbindungen nicht zu.

Sprechen diese Befunde für die Annahme einer sterischen Hinderung in den gedachten Materien, so wird eine solche doch schon sehr problematisch durch das Entstehen der komplizierten basischen Salze des *s*-Trichlorjodbenzols. Man sollte doch glauben, daß die Säurereste, vereint mit der Hydroxylgruppe, sich nicht so leicht in den Zwischenraum einlagern ließen, wie zwei Sauerstoffatome. Gegen dieses Argument läßt sich allerdings einwenden, daß das Jod in den Salzen dreiwertig bleibt, während es bei der Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen fünfwertig werden müßte.

Am meisten spricht gegen die Annahme einer sterischen Hinderung die Existenz des leicht herstellbaren Jodomesitylens<sup>1)</sup>. In dieser Verbindung liegt die Jodogruppe zwischen zwei Methylradikalen, und man vermag es nicht zu verstehen, daß die beiden vieratomigen Methylgruppen ein geringeres sterisches Hindernis bieten sollen als zwei Halogenatome.

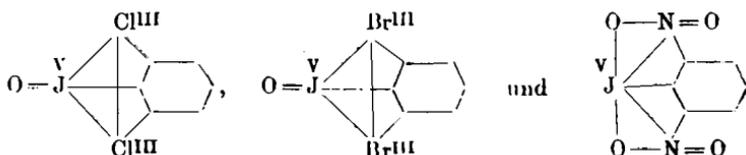
So muß denn eine andere Begründung dafür, daß unter den oben beschriebenen Verhältnissen keine Jodverbindungen entstehen können, gefunden werden. Wir halten es nun nicht für unwahrscheinlich, daß zwei vicinal zum Jod gelagerte Halogenatome einen die Valenz neutralisierenden Einfluß auf das Jodatome auszuüben vermögen, und daß

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 425.

aus diesem Grunde der Eintritt eines zweiten Sauerstoffatoms an das Jod verhindert wird.

In noch weit größerem Maße wird ein solcher Einfluß durch Nitrogruppen ausgeübt. Schon in dem *as-m*-Dinitrojodbenzol verhindern die beiden Nitrogruppen, ohne das Jod einzuschließen, das Entstehen jeglicher Verbindung mit mehrwertigem Jod.

Eine solche Verhinderung der Bildung von Jodverbindungen, sowie aller Verbindungen mit mehrwertigem Jod, ließe sich mit Hilfe der obigen Annahme durch folgende Formeln versinnlichen:



Wesentlich anders als die Trichlorjodbenzole verhalten sich das *as*-Tetrachlorjodbenzol und das Pentachlorjodbenzol. Diese Substanzen bilden keine Jodidchloride mehr, und das Jod ist in ihnen durch die Anreicherung von Chloratomen so gelockert, daß es aus den Verbindungen austritt, sobald genügende Mengen Chlor in deren Lösungen eingeleitet werden. Es wird also das Jod durch den Einfluß (Anziehung) der den Wasserstoff ersetzenden Chloratome gleichsam vom Kohlenstoff losgelöst, durch Chlor ersetzt und in Jodtrichlorid übergeführt, ohne daß vorher Jodidchloride gebildet werden; denn daß diese nicht entstehen, wird dadurch bewiesen, daß in den sich bildenden Ölen stets geringe Mengen von unverändertem *as*-Tetrachlor- oder Pentachlorjodbenzol vorhanden waren.

Die Grenze der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod scheint erreicht zu sein, sobald mehr als 3 Chloratome in das Monojodbenzol eintreten. Es ist dies aber erst dann mit Sicherheit festgestellt, wenn sich durch Versuche ergibt, daß auch das symmetrische und das vicinale Tetrachlorjodbenzol, in dem das Jod nur durch ein Chloratom begrenzt wird, keine Verbindungen mit mehrwertigem Jod zu bilden vermögen.

Freiburg i. B., den 7. Oktober 1910.