

Dieter Hellwinkel

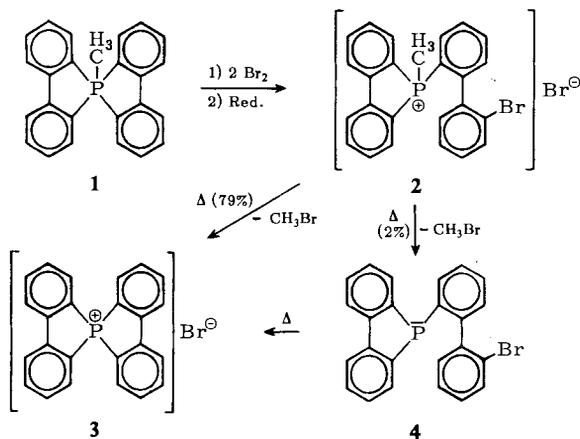
## Neuartige Cyclisierungsreaktionen zum Bis-2.2'-biphenylen-phosphonium-Gerüst

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

Alkyl-2.2'-biphenylen-[2'-halogen-2-biphenylyl]-phosphoniumsalze (**2**) reagieren thermisch zu Bis-2.2'-biphenylen-phosphoniumsalzen (**3**) und 2.2'-Biphenylen-[2'-halogen-2-biphenylyl]-phosphinen (**4**). Das Bromphosphin **4** erhält man günstiger durch Reduktion von Benzyl-phosphoniumsalz **6** mit Lithiumalanat. **4** liefert mit Butyllithium das entsprechende Lithiumderivat **8**, das mit Jod über das Phosphor-Radikal **11** zum Spirophosphoniumsalz **3** reagiert. Auch das Phosphinoxid **7** führt mit Butyllithium letztlich zum Spirokation **3**. Schließlich kann auch das unsubstituierte 2-Biphenylyl-phosphin **9** mit Phosphorpentachlorid in das Spirogerüst **3** umgewandelt werden.

Alkyl-triaryl-phosphonium-halogenide liefern bei der Thermolyse in der Regel unter Alkylhalogenid-Abspaltung Triarylphosphine<sup>1)</sup>. Um so das in der vorstehenden Arbeit<sup>2)</sup> benötigte 2.2'-Biphenylen-[2'-brom-2-biphenylyl]-phosphin (**4**) darzustellen, wurde aus Methyl-bis-2.2'-biphenylylen-phosphoran (**1**)<sup>3)</sup> und Brom über das entsprechende Tribromid das Methyl-2.2'-biphenylylen-[2'-brom-2-biphenylyl]-phosphoniumbromid (**2**) hergestellt und i. Vak. über den Schmelzpunkt erhitzt. Erstaun-



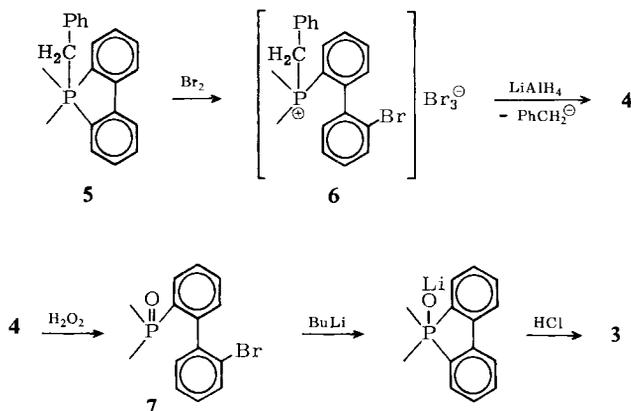
1) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) Bd. XII/1, S. 47, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

2) D. Hellwinkel, Chem. Ber. 102, 528 (1969), vorstehend.

3) D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).

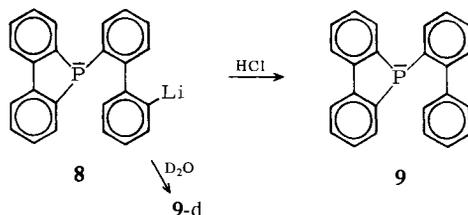


Durch Thermolysereaktionen war also das Phosphin **4** nur schlecht zugänglich. Erfolgreicher verlief ein Syntheseweg, der auf der leichten reduktiven Abspaltbarkeit einer Benzylgruppe von einem Phosphoniumzentrum aufbaute<sup>4)</sup>.



Hierzu bromierte man *Benzyl-bis-2,2'-biphenylylen-phosphoran* (**5**) zum *Tribromid* **6** und setzte letzteres, entweder direkt oder nach Reduktion mit schwefliger Säure zum Monobromid, mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran um. Das hierbei bis zu 74% erhaltene Phosphin **4** liefert bei 250° 78% Bromid **3** (s. S. 549), bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxid in Aceton 63% *2,2'-Biphenylylen-[2'-brom-2-biphenylyl]-phosphin-oxid* (**7**). Aus **7** gewann man mit einem Äquivalent n-Butyllithium in Äther nach saurer Aufarbeitung bis zu 24% Spirokation **3** als Jodid.

**4** bildet in Benzol mit n-Butyllithium zunächst eine blaßviolette Lösung, die im Verlauf einer halben Stunde unter Entfärbung einen farblosen Niederschlag von *2,2'-Biphenylylen-[2'-lithio-2-biphenylyl]-phosphin* (**8**) abscheidet. Zersetzung mit verdünnter Salzsäure liefert 80% *2,2'-Biphenylylen-2-biphenylyl-phosphin* (**9**), Zersetzung mit schwerem Wasser Phosphin **9-d**, das zu 82% deuteriert ist.

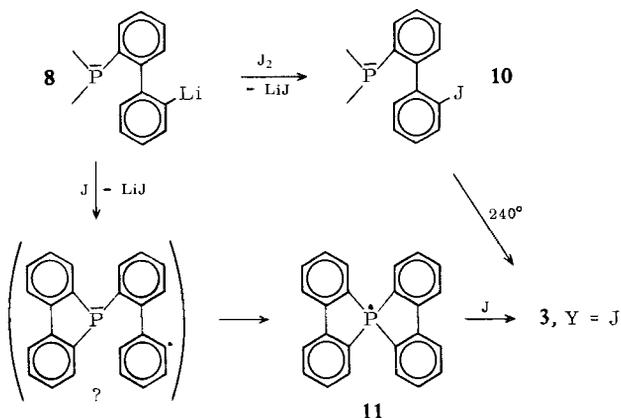


Beim Zutropfen einer benzolischen Jodlösung zu **8** bildet sich sofort eine tiefviolette Lösung des *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoranyl-Radikals* (**11**)<sup>2)</sup>. Bei weiterer Jodzugabe scheidet sich unter Entfärbung ein gelber Niederschlag ab. Nach einigen Sekunden tritt die violette Färbung von selbst wieder auf, um bei weiterer Jod-Zugabe erneut zu

<sup>4)</sup> R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, S. 211, Academic Press London and New York 1965.

verschwinden; dieses Spiel läßt sich mehrfach wiederholen. Nachdem alles Jod zugegeben ist, isoliert man 34–53% Mono- und Trijodid **3** ( $Y = J, J_3$ ) sowie 14–20% sehr unreines 2,2'-Biphenylylen-[2'-jod-2-biphenylyl]-phosphin (**10**); letzteres isomerisiert bei 240° wieder zum Spirojodid **3** ( $Y = J$ ).

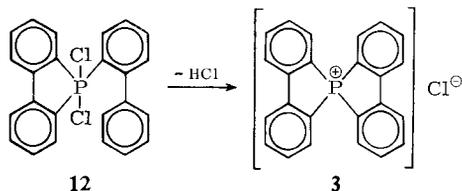
Da aus **11** mit Halogenen **10** nicht entsteht<sup>2)</sup>, wird die Lithiumverbindung **8** wohl direkt zu **10** jodiert. Daneben wird in einer Einelektronenübertragung **11** gebildet, das mit weiterem Jod zum Spirosalz **3** ( $Y = J$ ) reagiert.



Die Jodierung des primär gebildeten löslichen Radikals **11** zum Spirosalz **3** (Entfärbung) ist rascher als die Nachlieferung von **11** aus dem unlöslichen Ausgangsprodukt **8**; Spirosalz **3** ( $Y = J$ ) und Ausgangsprodukt **8** setzen sich dann zu **11** um, was in einem Parallelansatz beider Komponenten bewiesen wurde.

Bei den in dieser und in der vorstehenden Arbeit<sup>2)</sup> beschriebenen Untersuchungen fielen stets beträchtliche Mengen 2,2'-Biphenylylen-2-biphenylyl-phosphin (**9**) an.

Um **9** für weitere Untersuchungen am Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoniumsalz **3** nutzbar zu machen, setzte man es mit einem geringen Überschuß Phosphorpentachlorid im Bombenröhrchen um und erhielt mit Jodid 87% Spirosalz **3** ( $Y = J$ ). **9** wird hier wohl zuerst zum Phosphindichlorid **12** umgewandelt, das dann, vielleicht unter  $PCl_3$ -Katalyse wie die entsprechende Arsenverbindung<sup>5)</sup>, cyclodehydrohalogeniert.



<sup>5)</sup> G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 769 (1964).

## Beschreibung der Versuche

*Methyl-2,2'-biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphoniumbromid (2)*: 1.08 g (3.08 mMol) *Methyl-bis-2,2'-biphenylylen-phosphoran (1)* werden in 50 ccm Methylenchlorid in der Wärme gelöst und mit überschüss. *Brom* versetzt. Man engt auf etwa 10 ccm ein und fügt unter Rühren 25 ccm gewöhnlichen Äther zu. Das orangefarbene Öl kristallisiert nach 5 Min. Reiben. Nach Absaugen und Trocknen bei 90° 2.04 g (99%) orangefarbenes *Tribromid*. Schmp. 164–165.5° (rote Schmelze).

$C_{25}H_{19}BrP]Br_3$  (670.0) Ber. C 44.81 H 2.86 Br 47.71 Gef. C 44.62 H 2.94 Br 46.26

1.52 g (2.27 mMol) *Tribromid* lösen sich farblos in 50 ccm heißem Äthanol und 15 ccm wäßr. *schwefliger Säure*. Nach Einengen auf 10 ccm und Zugabe von 50 ccm heißem Wasser läßt man unter Abkühlen und Reiben kristallisieren (evtl. Animpfen). Absaugen und Trocknen bei 100° liefern 1.05 g (91%) *Phosphoniumbromid 2* mit Schmp. 276–277° (Gasentwicklung).

$C_{25}H_{19}BrP]Br$  (510.2) Ber. C 58.85 H 3.75 Br 31.33 Gef. C 59.17 H 3.68 Br 31.15

Man kann auch nach der Bromierung von **1** und Verdampfen des Methylenchlorids direkt mit 100 ccm schwefliger Säure kochen und erhält nach Einengen und Animpfen 90% *Bromid 2*, bez. auf eingesetztes Phosphoran **1**.

*Thermolyse von 2*: Als Thermolysegefäß dient ein Absaugfinger, der über eine auf –75° gekühlte Falle und ein Trockenrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Zunächst evakuiert man das mit 610 mg (1.19 mMol) *Phosphoniumsalz 2* beschickte Thermolysegefäß bei 200° mehrmals und füllt es mit Stickstoff. Dann heizt man i. Vak. langsam im Metallbad auf. Ab 270° schmilzt die Masse unter kräftiger Gasentwicklung und wird bei 290° fest. Nach 30 Min. (Bad 310°) kühlt man ab und sammelt das hochsublimierte und in der Kühlfalle befindliche farblose *2,2'-Biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphin (4)* (ca. 10 mg, 2%), das dünnschichtchromatographisch sowie durch thermische Umwandlung in **3** identifiziert wird.

Eine leichtbewegliche Flüssigkeit in der Kühlfalle verdampft bei Raumtemp. sofort, wobei auch Säuredämpfe entweichen. Dem Geruch nach handelt es sich um Methylbromid. Den im Thermolyseröhrchen befindlichen Rückstand, lösl. in warmem Wasser (468 mg, 94%), löst man in kaltem Äthanol, engt ein und fällt mit Äther *farblose* Nadeln von *Spirophosphoniumbromid 3*: 391 mg (79%), Schmp. 398–405°. Das IR-Spektrum (KBr) ist sehr ähnlich, *aber nicht identisch*, dem Spektrum des entsprechenden Jodids. (Das Bromid enthält Banden bei 890–920 und 965–1010/cm, die es eindeutig vom Jodid unterscheiden.)

$C_{24}H_{16}P]Br$  (415.3) Ber. C 69.41 H 3.88 Br 19.24 Gef. C 69.42 H 4.27 Br 19.27

*Methyl-2,2'-biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphoniumchlorid*: Durch Reaktion von **2** mit frisch hergestelltem *Silberchlorid* in Äthanol erhält man das entsprechende *Chlorid*. Aus Essigester farbl. Kristalle.

$C_{25}H_{19}BrP]Cl$  (465.8) Ber. C 64.46 H 4.11 Gef. C 64.52 H 4.26

350 mg (0.751 mMol) des *Phosphoniumchlorids* werden in der Thermolyseapparatur in ein auf 300° geheiztes Metallbad gebracht. Unter Gasentwicklung erfolgt rasches Schmelzen und Wiedererstarren. Als Sublimat und in der Kühlfalle (Säuredämpfe!) findet man 42 mg (13%) *Bromphosphin 4*, Schmp. 202.5–203° aus Äthanol (Mischprobe, DSC, Überführung in Spirosalz **3**).

Der Rückstand im Thermolyseröhrchen (200 mg, 72%) löst sich in kaltem Wasser und liefert mit Silbernitrat eine blaßgelbe Fällung, was auf Bromid-Ionen hinweist. Es liegt hier wohl

ein Gemisch aus *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoniumchlorid* und *-bromid* vor. (Da das Bromid in kaltem Wasser relativ schwer löslich ist, sollte das Chlorid überwiegen.)

*Methyl-2,2'-biphenylylen-[2'-chlor-2-biphenyl]-phosphoniumchlorid*: 1.77 g (5.05 mMol) rohes *Phosphoran 1* werden in 35 ccm Methylenchlorid 1.5 Stdn. *chloriert*. Man verdampft das Solvens, löst in Äthanol und engt mehrmals unter Zusatz von Essigester ein: 1.8 g (85%), aus Methylenchlorid/absol. Äther Schmp. 292–295°, nach Sintern bei 287°.

$C_{25}H_{19}ClP]Cl$  (421.3) Ber. C 71.27 H 4.55 Cl 16.83 Gef. C 70.82 H 4.31 Cl 16.68

Bei der *Thermolyse* von 300 mg (0.714 mMol) dieses Salzes wie oben sublimieren 170 mg (64%) *2,2'-Biphenylylen-[2'-chlor-2-biphenyl]-phosphin* mit Schmp. 219–221°. Aus Aceton/Äthanol Schmp. 221–223°.

$C_{24}H_{16}ClP$  (370.8) Ber. C 77.73 H 4.35 Cl 9.56 P 8.35  
Gef. C 77.46 H 4.49 Cl 9.66 P 8.47

Der Rückstand im Thermolysegefäß wird aus Äthanol/Äther umkristallisiert: 50 mg (19%) *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoniumchlorid*, Schmp. > 400°. Die Substanz ist *leicht wasserlöslich*. Ihr IR-Spektrum ähnelt dem des entsprechenden Bromids. Analysenprobe aus Äthanol/Essigester.

$C_{24}H_{16}P]Cl$  (370.8) Ber. C 77.73 H 4.35 Cl 9.56 P 8.35  
Gef. C 77.25 H 4.62 Cl 9.65 P 8.38

*Methyl-2,2'-biphenylylen-[2'-chlor-2-biphenyl]-phosphoniumjodid* wird aus dem entsprechenden *Chlorid* mit *Natriumjodid* in Wasser hergestellt. Aus Äthanol/Wasser (kristallisiert schlecht) Schmp. 227–229° (Gasentwicklung).

$C_{25}H_{19}ClP]J$  (512.7) Ber. C 58.56 H 3.73 Gef. C 58.85 H 4.22

Man heizt 356 mg (0.695 mMol) dieser Substanz langsam (ab 225° kräftige Gasentwicklung) auf 310°, bis kein Gas mehr entweicht und isoliert wie üblich 37 mg (14%) *2,2'-Biphenylylen-[2'-chlor-2-biphenyl]-phosphin* vom Schmp. 220° (Mischprobe) und 84% rohes bzw. 62% reines wasserunlösliches, gelbes *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoniumjodid* (IR-Vergleich, *Jodfreisetzung* mit  $H_2O_2$ ).

Bringt man 354 mg (0.690 mMol) des obigen *Phosphoniumjodids* direkt in ein auf 300° geheiztes Metallbad, kann man 85 mg (33%) Sublimat (**4**, X = Cl) und 135 mg (42%) *Spirophosphoniumjodid* isolieren.

*Butyl-2,2'-biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphoniumjodid*: 665 mg (1.69 mMol) *Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-phosphoran*<sup>2)</sup> werden mit überschüss. *Brom* in 35 ccm Methylenchlorid behandelt. Nach Einengen und Versetzen mit Äther erhält man ein orangefarbenes Öl, das beim Reiben fest wird. Absaugen und Trocknen bei 100° ergibt 1.0 g (83%) *Butyl-2,2'-biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphonium-tribromid*, Schmp. 132–134°.

925 mg (1.3 mMol) des *Tribromids* reduziert man analog der Vorschrift für **2** mit 10 ccm wäbr. *schwefliger Säure*. Das mit *NaJ* ausfallende Öl wird beim Reiben fest. Aus Äthanol/Äther Schmp. 186–188°, Sintern bei 181°, Gasentwicklung ab ca. 230°.

300 mg (0.5 mMol) obigen *Jodids* heizt man langsam auf und isoliert 190 mg (82%) eines gelben Gemisches aus *3-Bromid* und *-Jodid* (IR-Spektrum, *J<sub>2</sub>-Freisetzung* mit  $H_2O_2$ , teilweise löslich in warmem Wasser).

Thermolysiert man 0.5 mMol des gleichen Salzes in einem auf 300° vorgeheizten Metallbad so erhält man 78% des Spirosalzgemisches und 10 mg (5%) *2,2'-Biphenylylen-[2'-brom-2-biphenyl]-phosphin* (**4**) als Sublimat, Schmp. 200° (Mischprobe, Abwandlung zu Spirosalz).

In der Kühlfalle befinden sich *Butylbromid* und *Butyljodid* im Verhältnis 3 : 2 (gaschromatographisch bestimmt).

*Thermolyse des Benzylphosphoniumsalzes 6:* 403 mg (0.688 mMol) **6** werden wie üblich langsam hochgeheizt. Nach 15 Min. bei 310° kühlt man ab und beobachtet starken Geruch nach Benzylbromid (Tränenreiz). Der Rückstand im Thermolyseröhrchen ergibt aus Äthanol/Äther schöne Nadeln von *Spirobromid 3*, 190 mg (67%) (IR-Vergleich).

Bei allen *Thermolyseansätzen* wurde mit Indikatorpapier oder mit Silbernitratlösung *Halogenwasserstoffsäure* in der Kühlfalle nachgewiesen.

*Benzyl-bis-2,2'-biphenylylen-phosphoran (5):* Zu einer aus 4.5 g (35.7 mMol) *Benzylchlorid* und 1.0 g (42 mg-Atom) *Magnesium* in 30 ccm Äther hergestellten und vom überschüss. *Magnesium* abfiltrierten Grignard-Lösung gibt man weitere 70 ccm Äther und 10.0 g (21.7 mMol) *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoniumjodid*. Die Reaktion setzt sofort unter Sieden ein; nach 3 stdg. Kochen kühlt man ab und rührt mit 70 ccm Äthanol weitere 10 Min. Nach Absaugen liegen 9.3 g (100%) Rohprodukt mit Schmp. 170–171° (Dunkelfärbung, Sintern bei 168°) vor. Aus Aceton Schmp. 173–174° (Schwarzfärbung, Sintern bei 170°).

$C_{31}H_{23}P$  (426.5) Ber. C 87.30 H 5.44 P 7.26 Gef. C 87.12 H 5.66 P 7.42

9.3 g (21.7 mMol) rohes *Benzylphosphoran 5* werden in 100 ccm Methylenchlorid mit überschüss. *Brom* versetzt (Erwärmung) und bis fast zur Trockene eingeengt. Der orange-farbene Kristallkuchen wird mit 500 ccm Äthanol erhitzt und mit wäbr. *schwefliger Säure* versetzt, bis alles farblos in Lösung gegangen ist. Nach Filtrieren engt man ein, saugt ab und trocknet bei 110°: 11.1 g (87%) *Benzyl-2,2'-biphenylylen-[2'-brom-2-biphenylyl]-phosphoniumbromid* (entspr. **6**). Zers.-P. 283–284° (nach Sintern bei 279°, Gasentwicklung). Analysenprobe aus Äthanol/Äther.

$C_{31}H_{23}BrP$  (586.3) Ber. C 63.50 H 3.95 Br 27.26 P 5.28  
Gef. C 63.72 H 4.04 Br 27.28 P 5.30

*Reduktion des Phosphoniumsalzes 6:* 12.6 g (21.5 mMol) vorstehendes **6** werden in 80 ccm THF suspendiert und tropfenweise (unter Stickstoff) mit 28 ccm ca. 0.8 *m LiAlH<sub>4</sub>* in THF versetzt. Die trübe Lösung rührt man noch 4 Std. und zersetzt die überschüss. Aluminiumhydride tropfenweise mit Äthanol. Hierbei entsteht ein weißer Schleim, der sich in 70 ccm konz. Salzsäure löst. Gleichzeitig kristallisiert das Phosphin **4** aus. Nach 2 Std. saugt man ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 110°: 8.0 g (90%) *2,2'-Biphenylylen-[2'-brom-2-biphenylyl]-phosphin (4)* mit Schmp. 192–198°. Aus Methylenchlorid/Äthanol Schmp. 201–203°.

$C_{24}H_{16}BrP$  (415.3) Ber. C 69.41 H 3.88 Br 19.24 P 7.46  
Gef. C 69.61 H 3.93 Br 19.01 P 7.37

Ganz analog erhält man aus dem Tribromid **6** 79% **4**.

*Thermolyse von 4:* 212 mg (0.51 mMol) **4** werden im offenen Becherglas auf der Heizplatte auf etwa 250° erhitzt. Die klare Schmelze kristallisiert rasch wieder. Nach 25 Min. kühlt man, löst in Äthanol und fällt mit Äther 165 mg (78%) *Bromid 3* (IR-Vergleich, Alanatprobe<sup>2)</sup>).

*Oxydation von 4:* 2.00 g (4.81 mMol) rohes **4** werden in 40 ccm Aceton mit 15 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* erwärmt. Nachdem alles gelöst ist, engt man ein, bis ein Öl ausfällt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm und Reiben tritt Kristallisation ein. Aus Essigester 1.3 g (62%) *Phosphinoxid 7*, Schmp. 210–211°.

$C_{24}H_{16}BrOP$  (431.3) Ber. C 66.84 H 3.74 Br 18.53 P 7.18  
Gef. C 66.56 H 3.61 Br 18.79 P 7.23

*Reaktion des Phosphinoxids 7 mit n-Butyllithium:* 431 mg (1 mMol) **7** werden in 15 ccm Äther suspendiert und bei Raumtemp. mit 1.17 mMol *Butyllithium* in Petroläther versetzt. Aus der dunkelbraunen Lösung fällt nach 1–2 Min. ein farbloser Niederschlag aus. Nach 24stdg.

Kochen gibt man verd. *Salzsäure* zu, dunstet den Äther ab, filtriert und fällt mit *NaJ* 110 mg (24%) *Jodid 3* (IR-Vergleich, Alanatprobe).

*Umsetzung von Phosphin 4 mit n-Butyllithium in Benzol:* Zu 1 mMol *Bromphosphin 4* in 10 ccm Benzol gibt man 1.3 mMol *Butyllithium* in Petroläther. Die zunächst entstehende blaßviolette Lösung scheidet nach etwa 10 Min. unter Entfärbung einen farblosen Niederschlag (**8**) ab. (Zersetzt man diesen Niederschlag in Parallelansätzen mit verd. *Salzsäure*, so erhält man 80% Phosphin **9**. Mit 97proz. *D<sub>2</sub>O* bildet sich **9** mit 82% D.) Nach 30 Min. tropft man eine benzol. *Jodlösung* zu. In der sofort tiefvioletten Lösung beobachtet man nach Zugabe von 0.5 Äquiv. *Jod* einen *scharfen Umschlag* nach Gelb. Die nach einigen Sek. wieder violette Mischung schlägt mit einem Tropfen *Jodlösung* sofort nach Gelb um. Wenn keine Veränderung der nun gelben Reaktionsmischung mehr eintritt, gießt man in verd. *Salzsäure* und saugt 34–53% eines Gemisches aus *3-Jodid* und *-Trijodid* ab (Alanatprobe, IR-Vergleich).

Aus der Benzolschicht lassen sich 14–20% unreines **10** vom Schmp. 150–163° isolieren; aus Äthanol Schmp. 154–168°.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>JP (462.3) Ber. C 62.35 H 3.49 J 27.45 P 6.70

Gef. C 65.91 H 3.63 J 25.63 P 7.10

Um den Prozentgehalt des Rohproduktes an *2,2'-Biphenylylen-[2'-jod-2-biphenyl]-phosphin (10)* zu bestimmen, thermolysiert man 197 mg bei 240°, wobei die zunächst klare, gelbe Schmelze zu gelben Kristallen erstarrt. Nach Auskochen mit Benzol liegen 166 mg (84%) *3-Jodid* vor (IR-Vergleich, Alanatprobe).

*Reaktion von 2,2'-Biphenylylen-[2'-lithio-2-biphenyl]-phosphin (8) mit Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoniumjodid:* Eine wie oben dargestellte Suspension von 0.5 mMol der *Lithiumverbindung 8* in 5 ccm Benzol nimmt mit 0.5 mMol *3-Jodid* in wenigen Sek. die violette Farbe des *Bis-2,2'-biphenylylen-phosphoranyl-Radikals (11)* an.

*Reaktion von 2,2'-Biphenylylen-2-biphenyl-phosphin (9) mit Phosphorpentachlorid:* 500 mg (1.40 mMol) *Phosphin 9* werden mit 350 mg (1.68 mMol) *PCl<sub>5</sub>* in einer kleinen Ampulle im Ölbad auf 210° erhitzt. Nach 6 Stdn. öffnet man das Röhrchen vorsichtig und versetzt mit Wasser. Hierbei geht, bis auf einige schwärzliche Flitter, alles in Lösung. Nach Filtrieren fällt man mit *NaJ* 597 mg (87%) *3-Jodid* (IR-Vergleich, Alanatprobe).

[319/68]