

## Ueber einige aromatische Jodidchloride;

von

C. Willgerodt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Alkyljodide der Fettreihe nicht im Stande sind, Chlor zu addiren und Jodidchloride zu bilden. Sobald das Chlor mit den jodirten Paraffinen zusammentrifft, wird das Jod durch Chlor substituirt und aus den Verbindungen als solches ausgeschieden. Ganz anders verhalten sich dagegen die Jodbenzole und sehr wahrscheinlich auch viele andere jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe; dieselben fesseln das Jod mehr als die fetten Verbindungen. Führt man solchen aromatischen Jodkörpern, denen kein Halogenüberträger zugesetzt ist, Chlor zu, so wird das Jod zunächst nicht deplacirt, dasselbe geht vielmehr vom einwerthigen in den dreiwerthigen Zustand über und veranlasst dadurch die Addition von zwei Chloratomen. Die auf diese Weise entstehenden Verbindungen, in denen das einverleibte Chlor nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Jod zusammenhängt, möchte ich mit dem umfassenden Namen „aromatische Jodidchloride“ belegen; von einigen derselben soll im Folgenden die Rede sein.

### 1. Phenyljodidchlorid, $C_6H_5(JCl_2)$ .

Auf der 58. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Strassburg <sup>1)</sup>, machte ich die Mittheilung, dass sich beim Einleiten von Chlor in flüssiges Jodbenzol ein fester Körper bilde, den ich nach den mit demselben angestellten Reactionen als Phenyljodidchlorid anzusprechen berechtigt sei. Durch ein eingehenderes Studium der Jod und Chlor enthaltenden Substanz ist jene Annahme bestätigt worden.

Ausser der bereits gegebenen Darstellungsweise lässt sich das Phenyljodidchlorid dadurch leicht und in grösseren Mengen gewinnen, dass man Jodbenzol in Chloroform auflöst

<sup>1)</sup> Tageblatt dieser Versammlung, S. 185.

und alsdann Chlor einleitet. Zu diesem Zwecke beschicke man ein kleines Becherglas mit etwa 5 Grm. Jodbenzol und 10—20 Grm. Chloroform und lasse das Chlor in diese Lösung eintreten. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Nadelbrei. Nach Entfernung der Mutterlaugen durch ein Filter trockne man das Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier und bewahre dasselbe in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen auf.

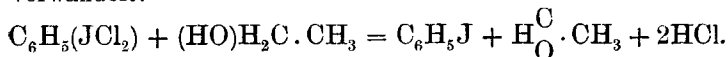
Die Beständigkeit des Phenyljodidchlorids ist nicht sehr gross, dasselbe lässt sich nicht einmal bei 80° in einem Luftbade trocknen; wird es dieser Temperatur in einem höheren Gefässe (Becherglas) ausgesetzt, so wird es bald bleibend weich und schmierig von dem entstehenden Jodbenzol. Erhitzt man dieses Additionsprodukt auf 115°—120°, so zerfällt es sehr rasch; das Chlor entweicht als solches und flüssiges, dunkel gefärbtes Jodbenzol hinterbleibt. Sehr interessant ist, dass bei dieser Zersetzung keine Salzsäure auftritt, denn daraus geht hervor, dass sich Jodbenzol nicht ohne Halogenüberträger substituierend chloriren lässt, und dass das der Verbindung einverleibte Jod nicht als Chlorüberträger wirken kann. — Beiläufig will ich gleich an dieser Stelle bemerken, dass auch das Phenyljodidchlorid nicht als Chlorüberträger verwendet werden kann. Das mit diesem Körper versetzte Benzol lieferte nach längerem Einleiten von Chlor vorzüglich Benzolhexachlorid.

Ueber conc. Schwefelsäure, sowie auch über Chlorcalcium konnte das Phenyljodidchlorid merkwürdigerweise im Exsiccator nicht getrocknet werden. Schon nach einigen Tagen wurde die auf Uhrgläsern befindliche Substanz weich von dem sich ausscheidenden Jodbenzol. Lässt man dagegen das Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur an der Zimmerluft stehen, so tritt scheinbar keine Zersetzung ein, es kann so monatelang aufbewahrt werden, und es ist keine Veränderung wahrzunehmen. In mit Glasstopfen versehenen Glasgefässen scheint es sich für immer zu halten. Korkstopfen werden von dieser Substanz rasch angefressen und dabei rothbraun gefärbt.

Das Phenyljodidchlorid lässt sich in Alkohol nicht als

## 156 Willgerodt: Ueb. einige aromatische Jodidchloride.

solches lösen; es verschwindet die feste Substanz in demselben erst beim Erwärmen, indem sie sich vollständig in Jodbenzol und Chlor zerlegt. Wird das Additionsprodukt rasch mit Alkohol erhitzt, so gewahrt man Chlorgeruch; digerirt man aber langsam, so wird ein dem freiwerdenden Chlor entsprechender Theil des Alkohols in Aldehyd verwandelt:



In Chloroform wird das Jodidchlorid schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen unverändert aufgelöst und aus demselben in schönen gelben Nadeln wieder ausgeschieden. Auch Benzol und Eisessig nehmen es bei gelinder Wärmezufuhr unzersetzt auf und führen ebenfalls zu schönen nadelförmigen Krystallen. Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Aether lösen selbst beim Kochen nur wenig Phenyljodidchlorid auf und liefern beim Kaltwerden oder doch beim Verdunsten der Lösungsmittel ebenfalls gelbe Nadeln.

Das Phenyljodidchlorid kann, wie das freie Chlor, als Reagens benutzt werden und da es eine trockene Substanz ist, sich gut aufbewahren lässt und einen angenehmen nicht zu scharfen Geruch besitzt, so dürfte es in manchen Fällen dem Chlorwasser vorzuziehen sein. — Die Metalljodide werden durch diesen Körper leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Jod in Metallchloride übergeführt. So liefert eine wässrige Lösung von Jodkalium beim Zusatz des festen Jodidchlorides sofort Jod und Chlorkalium. Werden Jodblei oder auch Jodquecksilber im festen Zustande mit dem festen Phenyljodidchlorid zusammengerieben, so entsteht Blei-, resp. Quecksilberchlorid, und das Jod wird frei. Auf diesem Wege können sehr kleine Mengen von jodwasserstoffsauren Salzen nachgewiesen werden, wenn man nach der Ausscheidung des Jods Wasser und Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Da das Jodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam auf freies Jod einwirkt, so wird der rothgefärbte Schwefelkohlenstoff durch einen grossen Ueberschuss des Reagens erst nach längerem Stehen entfärbt. — Treffen jodirte Paraffine mit dem Phenyljodidchlorid

zusammen, so gehen sie, ohne dass das Gemisch erwärmt zu werden braucht, in die Chloride über, indem das Jod durch das Chlor substituirt wird.

Nimmt man einen kleinen Tropfen von Jodmethyl-, -äthyl-, -amyl etc. und fügt zu demselben einige Kryställchen des Reagens, so tritt schon nach kurzer Zeit die Reaction ein: die Flüssigkeiten werden von dem sich ausscheidenden Jod braungelb gefärbt. Taucht man in die so gefärbte Lösung einen Glasstab und bringt mit demselben die Spuren der adhärenenden Flüssigkeit in ein mit Wasser und Schwefelkohlenstoff beschicktes Reagensglas, so wird der Schwefelkohlenstoff noch deutlich roth gefärbt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie der Flammenreaction der organischen Jodverbindungen <sup>1)</sup> an die Seite gestellt werden darf; in einer Beziehung ist sie derselben sogar vorzuziehen, da sie eine charakteristische Jodreaction ist, was von der Flammenreaction nicht behauptet werden kann. Die letztere ist aber dadurch ausgezeichnet, dass sie auf alle organischen Jodverbindungen anwendbar ist, während sich die Reaction mit Phenyljodidchlorid auf bestimmte Jodkörper beschränkt.

Bromwasserstoffsäure Salze sind widerstandsfähiger gegen Phenyljodidchlorid als die Jodverbindungen, dieselben gehen erst nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromabgabe in die Chloride über; durch Erwärmen kann die Umsetzung beschleunigt werden. Auf das Aethylbromid wirkte das Reagens selbst bei längerem Kochen nicht ein. — Uebergiesst man das Phenyljodidchlorid mit wässrigen Lösungen von Ammoniak, Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wirken die Körper so langsam auf einander ein, dass das Wasser verdunsten kann, und dabei der grösste Theil des Jodidchlorids unverändert bleibt. Erwärmt man verdünnte wässrige Lösungen von Cyankalium, so entwickelt sich Cyangas, das an seiner Flammenreaction erkannt wurde; sehr conc. Lösungen lieferten wenig des Gases und färbten sich rasch schwarzbraun. Auf Anilin wirkt das Phenyljodidchlorid unter heftigem Zischen ein; jedenfalls bilden sich dabei neben

<sup>1)</sup> Amtl. Ber. über d. 56. Vers. d. Naturforscher u. Aerzte zu Freiburg i. B., S. 74.

158 Willgerodt: Ueb. einige aromatische Jodidchloride.

Farbstoffen chlorirte Aniline; auch Chinolin und Phenol werden von dem Additionsprodukt chlorirt.

Alle Analysen, die von dem Phenyljodidchlorid ausgeführt wurden, deuten darauf hin, dass es nicht vollständig rein vorlag. Der Chlorgehalt der Verbindung wurde einmal in der Weise bestimmt, dass sie in eine wässrige Jodkaliumlösung eingeführt und so lange mit einem Glasstabe umgerührt wurde, bis vollständige Umsetzung eingetreten war. Das ausgeschiedene, im Ueberschuss von Jodkalium gelöste Jod wurde mit einer sehr verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron titirt. Da diese Analysen gegen 2% Chlor zu wenig ergaben, so wurde das Chlor auch noch gewichtsanalytisch bestimmt. Dabei wurde

	gefunden:	berechnet:
Cl	1. 23,8% (Titration)	25,8%
	2. 24,6% (Gewichtsanalyse)	—

Auch durch eine Verbrennung wurde die Unreinheit der Substanz constatirt:

	gefunden:	berechnet:
C	28%	26,8%
H	2,3%	1,8%

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man bei der indirecten Titration des Chlors in dem Phenyljodidchlorid nur einige Centigramm der Substanz in Anwendung zu bringen braucht.

2. p-Bromphenyljodidchlorid,  $C_6H_4Br(JCl_2)$ .

Zur Darstellung des p-Bromphenyljodidchlorids wurde die zu Grunde liegende Substanz in Chloroform aufgelöst und Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich anfangs gelbgrün und bald beginnt die Ausscheidung des Additionsproduktes, die dann nach kurzer Zeit beendigt ist. Mehren sich die Krystalle nicht mehr, so giesse man die Mutterlauge ab und trockene die feste Verbindung zwischen Fliesspapier. Da das p-Bromphenyljodidchlorid ebenso umsetzungsfähig ist als das Phenyljodidchlorid, so wurde dasselbe wie dieses indirect mit unterschwefligsaurem Natron titirt. Zur Titration wurden nur 0,0895 Grm. Substanz verwendet, die mit einem Ueberschuss einer wässrigen Jodkaliumlösung angewärmt wurden,

um die Umsetzung rasch und vollständig zu erzielen. — Auf diesem Wege wurde dann

	gefunden:	berechnet:
Cl	20,4 %	20,0 %

Das p-Bromphenyljodidchlorid ist ein schöner, in gelben Nadeln oder Säulen krystallisirender Körper. Erhitzt man dasselbe im Schmelzpunktröhrchen auf 115°, so fängt es an, stark zusammenzuschrumpfen; bei 119°—120° erfolgt darauf ein heftiges Aufbrausen und Schmelzen, indem das Chlor entweicht. Aus Metalljodiden und den Alkyljodiden der Fettreihe treibt auch diese Verbindung das Jod aus und Alkohol wirkt in der Weise darauf ein, dass sich Aldehyd bildet und p-Bromjodbenzol regenerirt wird. — Aether, Chloroform und Benzol lösen dieses Dichlorid sehr leicht, zum Theil schon in der Kälte auf. Aus Schwefelkohlenstoff wird diese Substanz, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet, in schönen dicken, gelben Säulen erhalten, die sich zum Messen eignen dürften. Auch der Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel; in Petroläther dagegen ist dieses Jodidchlorid in der Kälte fast unlöslich, beim Erwärmen mit demselben wird ein kleiner Theil der festen Substanz gelöst, der sich beim Erkalten in fast farblosen Nadeln wieder ausscheidet.

### 3. Symmetrisches a-Tribromphenyljodidchlorid, $C_6H_2BrBrBr(JCl_2)$ . 5 : 4 : 2 : 1

Diese Verbindung wird ähnlich wie die vorhergehende dadurch gewonnen, dass man das bei 165° schmelzende s-a-Tribromjodbenzol in Chloroform auflöst und Chlor einleitet. Sobald sich das Additionsprodukt ausgeschieden hat, wird es nach Entfernung der Mutterlaugen zwischen Fliesspapier getrocknet. — Da die Chloratome des s-a-Tribromphenyljodidchlorides locker haften, so liessen sich mit demselben dieselben Reactionen ausführen, wie mit den vorhergehenden Jodidchloriden.

Bei der Titration des durch 0,07925 Grm. Substanz in einer wässrigen Jodkaliumlösung beim Erwärmen ausgeschiedenen Jodes wurden 13,4 % statt 13,8 % Chlor gefunden.

Hinsichtlich der Löslichkeit verhält sich dieser Körper ganz ähnlich wie das Monobromjodidchlorid: dasselbe löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform; schwieriger in Benzin.

4. p-Nitrophenyljodidchlorid,  $C_6H_4(NO_2)(JCl_2)$   
4 : 1

Das sehr leicht durch Nitrirung des Jodbenzols zu gewinnende p-Nitrojodbenzol liefert nach der nun schon mehrfach erwähnten Darstellungsmethode der Jodidchloride binnen kurzer Zeit aus der Chloroformlösung dicke, kurze, gelbe Prismen von p-Nitrophenyljodidchlorid.

Auch diese Verbindung ist ebenso reactionsfähig als die vorhergehenden; der Chlorgehalt derselben liess sich durch Titration in der beschriebenen Weise ermitteln.

Zu der Analyse wurden 0,126 Grm. Subst. angewandt:

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	22,5 %	22,2 %

Das p-Nitrophenyljodidchlorid hat keinen Schmelzpunkt. Erhitzt man dasselbe im Schmelzpunktröhrchen auf 150°, so entweicht das Chlor und die gelbe Farbe der Krystalle verschwindet vollständig. Das hinterbleibende, weisse p-Nitrojodbenzol schmilzt bei weiterem Erhitzen bei 172°, ein Zeichen dafür, dass es im reinen Zustande vorhanden ist.

Das p-Nitrophenyljodidchlorid ist in der Kälte unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Aether, wird beim Kochen aber etwas davon aufgenommen; besser löst es sich in Chloroform und Benzol. Alkohol kann auch in diesem Falle nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da derselbe unter Aldehydbildung das Chlor entzieht.

Ein Versuch, das  $\alpha$ -Dinitrojodbenzol,  $C_6H_3NO_2NO_2J$ ,  
4 : 2 : 1 durch Chlorzufuhr in das entsprechende Jodidchlorid überzuführen, misslang; das Jod dieser gelben Verbindung scheint nicht mehr im Stande zu sein, Chlor zu addiren.

Aromatische Jodidbromide scheinen sich überhaupt nicht bilden zu lassen; alle in dieser Hinsicht von mir bis jetzt ausgeführten Arbeiten hatten einen negativen Erfolg.

Mit der Darstellung der Chloradditionsverbindungen mehrfach jodirter aromatischer Kohlenwasserstoffe bin ich beschäftigt; durch diese Anmerkung möchte ich mir diese Arbeit reserviren.

Freiburg i. B., im Januar 1886.