Ueber

Derivate des m-Jodtoluols mit mehrwerthigem Jod;

von C. Willgerodt und Theodor Umbach.

(Eingelaufen am 26. März 1903.)

Das zur Darstellung der nachfolgenden Körper dienende m-Jodtoluol hatte einen Siedepunkt von 204° (uncorrigirt). Das demselben zu Grunde liegende m-Toluidin war rein, da es ein bei 64° schmelzendes m-Acettoluid lieferte.

I. m-Jodosotoluol und Salze desselben.

1. m-Jodosotoluol, $C_6H_4(CH_3)(JO)$.

Das m-Jodosotoluol wird fast quantitativ erhalten, wenn man m-Tolyljodidchlorid in bekannter Weise mit Natronlauge von jeglicher Concentration behandelt. Beim Ausziehen der Trockensubstanz mit Aether werden nur geringe Mengen von m-Jodtoluol aufgenommen. Das reine, amorphe m-Jodosotoluol ist ein gelblichweisses Pulver, das bei $206\text{--}207^{\circ}$ explodirt.

	Berechnet für	Gefunden
	C_7H_7JO	
O	6,83	6,61

2. m-Tolyljodidchlorid, $C_6H_4(CH_3)(JCl_2)$.

Das m-Tolyljodidchlorid hat einen Zersetzungspunkt von 104° ; es krystallisirt in mehr oder weniger langen, gelben Nadeln, die sich in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol lösen. In Ligroin löst es sich nur wenig auf. In offenen Gefäßen kann diese Verbindung aufbewahrt werden; in geschlossenen Präparatengläsern dagegen verwandelt sie sich nach einiger Zeit in eine leichtflüssige, rothgefärbte Flüssigkeit, die an der Luft durch Entweichen von Salzsäure raucht.

Zum Zweck der Darstellung des m-Tolyljodidchlorids ist das Jodid in Ligroin zu lösen, die Lösung mit Eiswasser zu

kühlen und darauf sehr lange trocknes Chlor einzuleiten. Nur wenn dies geschieht und der entstehende Niederschlag dann noch einen halben Tag mit der Mutterlauge in Berührung bleibt, gewinnt man ein *dauerhaftes* Material. Wird nur eine kurze Zeit Chlor eingeleitet und der Niederschlag sofort abfiltrirt, so entfärbt sich das Jodidchlorid schon ehe es vollkommen trocken ist.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_7JCl_2$	
Hal.	68,51	68,25

4. *Essigsäures m-Jodosotoluol*, $C_6H_4(CH_3).J(O_2C.CH_3)_2$.

m-Jodosotoluol löst sich schon bei schwachem Erwärmen in Eisessig auf und beim Verdunsten desselben scheidet sich das essigsäure Salz in Form farbloser, langer Nadeln aus, die bei 148° schmelzen. Diese essigsäure Verbindung ist im Verhältniss zu den noch zu besprechenden anderen Salzen des m-Jodosotoluols sehr beständig.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{13}JO_4$	
O, act.	4,76	4,88

4. *Basisch salpetersäures m-Jodosotoluol*,

Zur Gewinnung des vorstehenden Nitrats wurde m-Jodosotoluol in einer Reibschale mit verdünnter Salpetersäure sammengerieben; es färbt sich dabei die gelblichweisse Base gelb. Nachdem die Säure einige Stunden eingewirkt hatte, wurde das Pulver abfiltrirt und durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Das hinterbleibende Salz schmilzt ohne Verpuffung bei 79° .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_9JO_4N$	
O, act.	5,38	5,30 5,39
N	4,71	4,54

5. *Basisch schwefelsaures m-Jodosotoluol*,

Verreibt man *m*-Jodosotoluol in einer Reibschale mit verdünnter Schwefelsäure, so verflüssigt sich dasselbe zu einer braunen, klebrigen Masse, die unter öfterem Umrühren im Verlaufe von circa sechs Stunden hell und fest wird. Nach dem Abfiltriren ist das weisse Pulver sofort zwischen Fliesspapier zu trocknen, mit Aether auszuziehen und alsdann zu analysiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 50°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{J}_2\text{SO}_6$	
SO_4	16,96	18,12
O, act.	5,65	4,92 4,98

Für das Neutralsalz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{J}:\text{SO}_4$, berechnen sich 30,57 pC. SO_4 und 5,09 pC. activer Sauerstoff. Die analysirte Verbindung kann also nur ein durch Schwefelsäure verunreinigtes basisch schwefelsaures Salz sein.

6. *Basisch chromsaures m-Jodosotoluol*,

Versetzt man die von dem schwefelsauren Jodosotoluol abfiltrirte Mutterlauge, die immer noch einen Theil des basischen Salzes in Lösung enthält, mit Kaliumbichromatlösung, so fällt ein röthlicher Niederschlag aus, der, wenn er auf ein Filter gebracht wird, schon nach kurzer Zeit unter Feuererscheinung explodirt. Versetzt man aber jene Mutterlauge mit Wasser, so erhält man aus der verdünnten Lösung mit Kaliumbichromat eine Fällung, die sich auswaschen, trocknen und analysiren lässt. Der Explosionspunkt dieses basischen Salzes liegt bei 55°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{J}_2\text{CrO}_6$	
Cr	8,87	8,79

7. *Basisch überchlorsaures m-Jodosotoluol,*

Das m-Jodosotoluolperchlorat bildet sich beim Eintragen von m-Jodosotoluol in erwärmte, verdünnte Ueberchlorsäurelösung. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine, gelbe Blättchen, die bei 125° explodiren.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{JCl}$	
O, act.	4,78	4,55
Cl	10,61	10,22

8. *Basisch jodsaures m-Jodosotoluol, C₆H₄(CH₃).J(OH)(O₃J).*

Digerirt man m-Jodosotoluol mit wässriger Jodsäurelösung, so löst sich ein Theil der Base auf und der Rest derselben ballt sich zu einer zähflüssigen Masse zusammen. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Jodat in Flocken aus, die durch Auswaschen mit wenig Wasser von anhaftender Jodsäure zu trennen sind. Getrocknet, stellt es ein weisses Pulver dar, das sich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Wärme auflöst; in Chloroform, Ligroin und Aether ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2\text{O}_4$	
J	61,95	62,03

Aus den von uns ausgeführten Versuchen hat sich ergeben, dass die Salze des m-Jodosotoluols — mit Ausnahme des basischen Sulfates — ziemlich beständig sind; die Zersetzung derselben tritt meist erst nach mehreren Tagen ein.

II. *m-Jodotoluol, C₆H₄(CH₃)(JO₂).*

Diese Verbindung wurde direct aus dem m-Tolyljodidchlorid in der Weise dargestellt, dass dasselbe mit einer concentrirten Chlorkalklösung verrieben, mit wenig Salzsäure versetzt und circa einen Tag mit einer Turbine gerührt wurde. Die zugefügte Salzsäure macht zunächst aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure frei, die sich dann mit dem Jodidchlorid zu Jodoverbindung, Salzsäure und Chlor umsetzt:

Die immer wieder zurückgebildete Salzsäure macht aus dem Chlorkalk immer wieder unterchlorige Säure frei und gestaltet so den Process zu einem continuirlichen. Das bei der Oxydation entstandene weisse Pulver wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt, wobei es in reinweissen, glänzenden Blättchen gewonnen wurde. Das *m*-Jodotoluol explodirt mit heftigem Knall und grosser Gewalt bei 220°, oft unter Zertrümmerung des Schmelzpunktröhrchens. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und lässt sich aufbewahren. In Aether, Chloroform und Benzol ist diese Verbindung unlöslich, löslich dagegen in Wasser und Eisessig.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{JO}_2$	
O, act.	12,80	12,4 12,50

III. Jodiniumverbindungen.

a. Di-*m*-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Di-*m*-tolyljodiniumhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{JOH}$.

Diese Base ist nur in Lösung, die rothes Lackmuspapier bläut, bekannt, sie wurde dargestellt nach der Methode von V. Meyer und Hartmann¹⁾.

2. Di-*m*-tolyljodiniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{JCl}$.

Fügt man zur Lösung der Base Salzsäure, bis keine Fällung mehr eintritt, so fällt das Chlorid in Form eines flockigen Niederschlags aus, der durch einen grösseren Ueberschuss der Salzsäure wieder in Lösung geht. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt das salzsaure Salz in weissen Nadeln, die bei 206° schmelzen; in Aether und Benzol ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{JCl}$	
Hal.	47,17	47,05

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1598.

3. *Di-m-tolyljodiniumbromid*, $(C_6H_4.CH_3)_2J.Br.$

Bei der Vereinigung der Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure bildet sich ein rothgelber Niederschlag. Beim Eindunsten alkoholischer Lösungen scheidet sich das Salz in gelben Blättchen, die bei 146° schmelzen, aus; in Chloroform ist es leicht, in Benzol schwerer löslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JBr$	
Hal.	53,21	53,01

4. *Di-m-tolyljodiniumjodid*, $(C_6H_4.CH_3)_2J.J.$

Das Jodid wurde aus wässriger Lösung in Form langer, farbloser Nadeln oder auch in Form sechseckiger Tafeln erhalten; es schmilzt bei 155° . Wie das Bromid löst es sich nicht nur in Wasser, sondern auch sehr leicht in Chloroform auf. Gewonnen wird es in Form gelber Flocken beim Mischen der Lösungen von Base und Jodkalium.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}J_2$	
J	58,25	58,23

5. *Di-m-tolyljodiniumnitrat*, $(C_6H_4.CH_3)_2J.O_3N.$

Da das Nitrat in Wasser sehr leicht löslich ist, so stellt man es am besten in der Weise dar, dass man die Lösung der Base zunächst concentrirt und darauf mit sehr wenig Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, bis eine leichte Trübung entsteht, versetzt. Durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe vermehrt sich der Niederschlag, der sich in Form weisser Flocken abscheidet. Wird zuviel Salpetersäure angewandt, so löst sich das Salz wieder auf und beim Concentriren der Lösung scheidet sich alsdann ein Oel ab. Di-m-tolyljodiniumnitrat krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 145° schmelzen; es löst sich in Alkohol, Eisessig und Chloroform; in Benzol ist es schwer löslich, in Aether unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JNO_3$	
N	3,77	4,08

6. *Di-m-tolyljodiniumbichromat*, $[(C_6H_4.CH_3)_2J]_2O_7Cr_2$.

Der hellgelbe Niederschlag, der bei der Vereinigung der Lösungen von Base und Kaliumbichromat entsteht, lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Salz krystallisirt in glänzenden Nadeln; bei 113° schmilzt es, bei 123—130° verpufft es ohne Knall. Eisessig löst nur wenig davon auf und in Aether, Chloroform und Benzol ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{28}J_2Cr_2O_7$	
Cr	12,47	12,27

7. *Di-m-tolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid*,

Das Quecksilberdoppelsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus diesem Grunde fällt es aus, sobald man eine kaltesättigte Quecksilberchloridlösung in eine Lösung von Di-m-tolyljodiniumchlorid einträgt. Werden die so gewonnenen Flocken aus heissem Wasser umkrystallisirt, so werden lange, weisse Nadeln erhalten, die bei 125° schmelzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JCl_3Hg$	
Hg	32,49	32,05

8. *Di-m-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Wird Platinchloridlösung in eine Lösung des Chlorids getropft, so fällt das Platindoppelsalz als orangegelber Niederschlag aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°. In heissem Wasser löst es sich nur wenig auf.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{28}J_2Cl_6Pt$	
Pt	19,0	9,3

b. Phenyl-m-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. *Phenyl-m-tolyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)J.OH$, wird in analoger Weise, wie die Base unter (a) dargestellt. Es muss indessen in diesem Falle etwas mehr Jodosobenzol als die äquivalente Menge angewandt werden, weil sonst ein Theil des m-Jodotoluols nicht umgesetzt wird und in Lösung bleibt, wodurch Verunreinigungen der darzustellenden Salze verursacht werden. Auch die Lösung dieses Hydroxyds zeigt alkalische Reaction.

2. *Phenyl-m-tolyljodiniumchlorid*, $(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)J.Cl$, entsteht, wenn man die Lösung der Base mit Kochsalzlösung versetzt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in Form weisser Blättchen, die bei 213^0 schmelzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}JCl$	
Hal.	49,16	48,87

3. *Phenyl-m-tolyljodiniumbromid*, $(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)J.Br$.

Festes Bromkalium, eingetragen in die concentrirte Lösung der Base, erzeugt einen reichlichen, rein weissen Niederschlag, der sich in Alkohol und Wasser ziemlich, in Chloroform leicht auflöst. In Aether und Ligroin ist das Salz unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 193^0 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}JBr$	
Hal.	55,20	55,10

4. *Phenyl-m-tolyljodiniumjodid*, $(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)J.J$,

wird mittelst Jodkalium dargestellt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, hellgelben Nadeln. In warmem Alkohol und Chloroform ist es ebenfalls löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165^0 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}J_2$	
J	60,19	60,38

5. *Phenyl-m-tolyljodiniumnitrat*, $(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)J.O_3N$.

Löst man in einer Lösung des Phenyl-*m*-tolyljodiniumhydroxyds Kalisalpeter bis zur Sättigung der Lösung auf, dann scheidet sich das Jodiniumnitrat, vermisch mit etwas Salpeter, in Form weisser Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es rein erhalten. Aus Chloroformlösung scheidet sich das Salz beim Abdampfen des Lösungsmittels als ein beständiges, weisses Pulver ab, das in Alkohol löslich, in Aether und Benzol dagegen unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165—166°. Vor dem Schmelzen wird es weich und färbt sich etwas braunroth.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}JO_3N$	
N	3,92	3,87

6. *Phenyl-m-tolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid*,

Die Darstellung ist die gewöhnliche; wird der dabei erhaltene weisse Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man glänzende Nadeln, die bei 136° schmelzen. Auch in Alkohol ist dieses Doppelsalz löslich, unlöslich ist es in Chloroform, Benzol und Aether. In Bezug auf die Darstellung dieser Verbindung muss noch bemerkt werden, dass wenn man statt der Lösung des reinen salzsauren Salzes die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Base verwendet, beim Zusatz kaltgesättigter Quecksilberchloridlösung nur eine Trübung entsteht, und dass sich dann beim Stehen der Lösung immer eine halbflüssige Masse am Boden des Gefässes absetzt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}JCl_3Hg$	
Hg	33,25	32,87

7. *Phenyl-m-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Vereinigt man die wässrige Chloridlösung mit einer alkoholischen Platinchloridlösung, so fällt ein gelber Niederschlag

aus, der in Wasser etwas löslich ist. Das Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung bei 180°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{26}H_{24}J_2Cl_6Pt$	
Pt	19,54	19,48

c. m-Tolyl-o-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. m-Tolyl-o-tolyljodiniumhydroxyd,

Verarbeitet man äquimolekulare Mengen von o-Jodosotoluol und m-Jodotoluol mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser von 60° in einem Rührapparate unter Anwendung einer Turbine, so erhält man im Verlaufe eines Tages eine Lösung, die ziemlich viel der Base enthält.

2. m-Tolyl-o-tolyljodiniumchlorid, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^o)J.Cl$, krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen, die bei 183—185° schmelzen. In Wasser ist diese Verbindung so löslich, dass man ihre wässrige Lösung fast bis zur Trockne eindampfen muss, damit Krystallisation eintritt; in Aether ist sie unlöslich. Bei der Darstellung des Chlorids wurde die Lösung der Base mit Kochsalz versetzt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JCl$	
Hal.	47,17	46,98

3. m-Tolyl-o-tolyljodiniumbromid, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^o)J.Br$, wird durch Umsetzung der Base mit Kaliumbromid als weisser Niederschlag erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt, gewinnt man es in langen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt. In Chloroform ist das Bromid leichter löslich als in Alkohol, in Aether ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JBr$	
Hal.	53,22	53,49

4. *m*-Tolyl-*o*-tolyljodiniumjodid, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^o)J.J.$

Jodkalium erzeugt nur in concentrirter Lösung der Base einen aus gelben Flocken bestehenden Niederschlag. Aus Wasser umkrystallisirt, gewinnt man weisse Nadeln, die sich am Lichte gelb färben. In Alkohol und Chloroform ist das Jodid ebenfalls löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 150°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}J_2$	
J	58,25	58,00

5. *m*-Tolyl-*o*-tolyljodiniumnitrat, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^o)J.O_3N.$

Concentrirte Lösungen der Base liefern durch Zusatz von festem Salpeter weisse Flocken des Nitrats; da indessen ein Theil des Salzes in der wässrigen Lösung verbleibt, so verfähre man bei seiner Darstellung folgendermassen: Man versetze die Lösung der Base mit Salpeter und säure dieselbe schwach mit verdünnter Salpetersäure an; hierauf verdampfe man das Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne und ziehe den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Oel, das, wenn es mit sehr wenig Wasser versetzt wird, zu einem gelben Pulver erstarrt. Wird dieses aus wenig Wasser umkrystallisirt, so erhält man das Nitrat in Form dünner Tafeln, die bei 159° schmelzen. In Wasser und Chloroform ist dieses Salz sehr leicht löslich, es löst sich auch in Alkohol; in Aether und Benzol dagegen ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JNO_3$	
N	3,77	3,78

6. *m*-Tolyl-*o*-tolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,

Auch dieses Doppelsalz lässt sich nur wie das unter III b beschriebene in der Weise darstellen, dass man die Lösung des fertigen Chlorids und nicht die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Base mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Im

ersten Falle fällt eine weisse, feste Verbindung, im anderen Falle dagegen eine weiche, knetbare Masse aus, die an den Wänden des Gefässes haften bleibt. Die feste Substanz aus Wasser umkrystallisirt, liefert Nadeln, die bei 124° schmelzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JCl_3Hg$	
Hg	32,49	32,14

7. *m-Tolyl-o-tolyljodiniumjodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Das Platindoppelsalz wurde auf dem gewöhnlichen Wege aus dem fertigen salzsauren Salz der Base dargestellt. Es stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, das bei 188° schmilzt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{25}H_{25}J_2Cl_6Pt$	
Pt	19,00	19,07

d. *m-Tolyl-p-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze.*

1. *m-Tolyl-p-tolyljodiniumhydroxyd*,

wurde auf bekanntem Wege aus p-Jodoso- und m-Jodotoluol dargestellt.

2. *m-Tolyl-p-tolyljodiniumchlorid*,

Wird der weisse, flockige Niederschlag, den festes Chlor-natrium in einer Lösung des Jodiniumhydroxydes erzeugt, aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man Krystalle, die unter dem Mikroskope als Prismen erscheinen. Der Schmelzpunkt dieses salzsauren Salzes liegt bei 186°; es ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JCl$	
Cl	10,30	10,37

3. *m-Tolyl-p-tolyljodiniumbromid*,

Die Lösung der Base, mit festem Kaliumbromid vereinigt, liefert einen weissen, flockigen Niederschlag. Aus einem Ge-

misch von Wasser und Alkohol krystallisirt das Bromid in weissen Nadeln, die bei 184° schmelzen; es ist schwerer in Wasser als in Alkohol und Chloroform löslich, in Aether ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JBr$	
Hal.	53,21	53,63

4. *m*-Tolyl-*p*-tolyljodiniumjodid, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^p)J.J$, fällt durch Zusatz von Jodkalium zur Lösung der Base. Durch Umkrystallisiren des hellgelben, flockigen Niederschlags aus Wasser werden feine Nadeln erhalten, die bei 143° schmelzen. Das Jodid ist auch in Alkohol und Chloroform löslich; in Aether wird es nicht aufgenommen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}J_2$	
J	58,25	58,36

5. *m*-Tolyl-*p*-tolyljodiniumcyanid, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^p)J.CN$.

Trägt man gepulvertes Cyankalium in eine concentrirte Lösung der Base ein, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich mit Wasser auswaschen und vom anhängenden Cyankalium befreien lässt. Nach vierstündigem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure stellt das Cyanid ein feines, gelbliches Pulver dar, das bei 104—108° schmilzt. Bei längerem Aufbewahren färbt sich dieses Salz dunkler. In Alkohol löst es sich leicht mit grüngelber Farbe auf. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt das Cyanid in *m*-Jodtoluol, Kresolnatrium und Cyannatrium.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}JN$	
N	4,17	3,75

6. *m*-Tolyl-*p*-tolyljodiniumnitrat, $(C_6H_4 \cdot CH_3^m)(C_6H_4 \cdot CH_3^p)J.O_3N$.

Das Nitrat kann nicht durch Auflösen von Kaliumnitrat in der Lösung der Base erhalten werden, denn es bildet sich dabei stets eine weiche, klebrige Masse. Setzt man aber zur

Lösung des Hydroxyds verdünnte Salpetersäure und lässt die klare Lösung über Schwefelsäure im Exsiccator stehen, so scheiden sich aus derselben nach einiger Zeit kleine, tafelförmige Krystalle des Nitrats aus.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}JO_3N$	
N	3,77	4,26

7. *m-Tolyl-p-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Eine alkoholische Platinchloridlösung bringt in einer *kalten* Lösung des Chlorides einen gelben, flockigen Niederschlag zur Ausscheidung. Ist die Lösung des Chlorides warm, so wird ein braunes Oel erhalten. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Doppelsalz enthält zwei Mol. Wasser. Bei 160—170° schrumpft dasselbe zusammen, bei 174° schmilzt es.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{28}J_2Cl_6Pt + 2H_2O$	
H ₂ O	3,39	3,62
Pt	18,36	18,29

Bei der Wasserbestimmung wurde das Salz zwei Stunden auf 100° erwärmt.

Ein Quecksilberdoppelsalz konnte trotz vieler Versuche in krystallisirtem Zustande nicht erhalten werden.

e. *Monojod-di-m-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze.*

1. *Monojod-di-m-tolyljodiniumhydroxyd*,

Wird *m*-Jodosotoluol langsam in eine auf —5° gekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so geht der grösste Theil davon ohne Gasentwicklung in Lösung. Nachdem das dunkelgelb bis braun gefärbte Reaktionsgemisch circa $\frac{1}{4}$ Stunde tüchtig umgerührt worden ist, umgebe man dasselbe mit einer Kältemischung und verdünne es vorsichtig durch Eintragen von Eisstückchen. Die Temperatur darf dabei 3° nicht übersteigen. Aus der darauf filtrirten Lösung des Jodiniumsulfates wird durch

Zusatz von Jodkaliumlösung das Jodid in Form dunkelgelber Flocken niedergeschlagen. Das Jodiniumjodid wird durch feuchtes Silberoxyd in die Base übergeführt, deren Lösung, die alkalisch reagirt, das Ausgangsmaterial für die Salze bildet.

2. *Monojod-di-m-tolyljodiniumchlorid*,

wird durch festes Kochsalz aus der Lösung der Base ausgefällt. Das weiss gefärbte Salz ist leicht in Wasser löslich; es schmilzt bei 160°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{J}_2\text{Cl}$	
Hal.	61,53	61,10

3. *Monojod-di-m-tolyljodiniumbromid*,

Festes Bromkalium, in die Lösung der Base eingetragen, veranlasst eine weisse, flockige Fällung. Der Schmelzpunkt dieses Bromids liegt bei 154°; in Aether ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{J}_2\text{Br}$	
Hal.	64,85	64,39

4. *Monojod-di-m-tolyljodiniumjodid*,

wird aus der reinen Lösung der Base durch festes Jodkalium als ein gelber, amorpher Niederschlag erhalten; sein Schmelzpunkt liegt bei 105°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{J}_3$	
J	67,79	67,96

5. *Monojod-di-m-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetze man die Lösung der Base mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Die alsdann entstehende Trübung beseitige man durch Zusatz von Alkohol und fälle darauf das Platindoppelsalz durch Zusatz von wässriger Platinchloridlösung in Form gelber, amorpher Flocken.

Bei 115° schrumpft das Salz zusammen und schmilzt dann unter Dunkelfärbung bei 120°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{20}J_4Cl_6Pt$	
Pt	15,25	14,78

6. *Monojod-di-m-tolyljodiniumdichromat*,

Sowohl aus der zuerst erhaltenen Lösung des schwefelsauren Salzes, wie aus der über das Jodid daraus dargestellten reinen Base fällt durch Kaliumbichromatlösung ein hellgelber Niederschlag aus. Beim Trocknen nimmt das Salz eine dunkelgelbe Farbe an. In Alkohol und Aether ist es unlöslich; in Chloroform dagegen löst es sich leicht auf. Bei 70° schrumpft es zusammen, bei 90—94° schmilzt es.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{26}J_4Cr_2O_7$	
Cr	9,57	9,19

f. *Dichloräthyl-m-tolyljodiniumhydroxyd und seine Salze.*

Die freie Base dieser Salze ist nicht dargestellt worden.

1. *Dichloräthyl-m-tolyljodiniumchlorid*,

entsteht, wenn m-Tolyljodidchlorid (zwei Mol.) mit Acetylen-silber-Silberchlorid (ein Mol.) und Wasser durch stetes Rühren mit einander in Berührung gebracht werden. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die Lösung klar wird und sich am Rührer eine dicke, flüssige Masse absetzt. Beim Verdunsten des Wassers scheiden sich nach einiger Zeit kleine Krystalle aus dem Filtrat ab, die aus dem Chlorid, das bei 174° schmilzt, bestehen. Es ist dasselbe in Wasser und Alkohol leichter löslich als in Chloroform; in Aether und Benzol ist es unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{10}Cl_3J$	
Hal.	66,43	66,61

2. *Dichloräthyl-m-tolyljodiniumbromid*,

Trägt man in eine Chloridlösung festes Bromkalium ein, so fällt das Bromid in Form eines weissen Niederschlags, der sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lässt; es ist überdies löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol; sein Schmelzpunkt liegt bei 166°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{BrJ}$	
Hal.	70,20	70,34

3. *Dichloräthyl-m-tolyljodiniumjodid*,

wird durch Lösen von Jodkalium in der Lösung des salzsauren Salzes erhalten. Versucht man den gelben, flockigen Niederschlag in heissem Wasser zu lösen, so tritt Zersetzung ein. Sehr leicht löst sich das Jodid in Chloroform, die intensiv rothe Färbung der Lösung deutet ebenfalls auf eine Zersetzung hin. Nach dem Trocknen schmilzt das gelbe Salz bei 101°.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{J}_2$	
Hal.	73,36	73,55

4. *Dichloräthyl-m-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid*,

Tröpfelt man in die Lösung des Chlorids alkoholische Platinchloridlösung, so fällt das Doppelsalz in Form eines gelben Niederschlags, der bei Zusatz von mehr Platinchlorid wieder verschwindet. Verwendet man aber statt der alkoholischen eine salzsaure Platinchloridlösung, so löst sich der Niederschlag nicht wieder auf. Aus Alkohol und Wasser krystallisirt diese Verbindung in kleinen, gelben Nadeln; bei 135° schmilzt sie unter Zersetzung.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_{10}\text{J}_2\text{Pt}$	
Pt	18,75	18,60