

339. C. Willgerodt: Ueber Jodoso- und Jodoverbindungen des *p*-Dijodbenzols.

(Eingegangen am 21. Juni.)

a) *p*-Jodjodosobenzolverbindungen und das *p*-Jodjodobenzol.

Im Jahre 1892 war es mir bereits gelungen, ein — wenn auch noch nicht vollkommen reines — *p*-Phenyljodidtetrachlorid¹⁾ darzustellen. — Neuerdings habe ich die Chlorirung des Jodes im *p*-Dijodbenzol wieder aufgenommen, um zunächst das *p*-Jodphenyljodidchlorid zu gewinnen und Derivate davon zu erzeugen. — Wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, lässt sich das Dichlorid in der That bilden und wie die Jodidchloride verarbeiten.

Tabelle über *p*-Jodjodosobenzolverbindungen und das *p*-Jodjodobenzol.

| Verbindung | Farbe | Form | Zersetzungspunkt |
|--|----------------|------------------|-------------------|
| <i>p</i> -J C ₆ H ₄ . J Cl ₂ . . . | gelb | kurze Prismen | gegen 150° |
| <i>p</i> -J C ₆ H ₄ . J O . . . | hellgelb | amorph | 120° |
| <i>p</i> -J C ₆ H ₄ . J (O ₂ C ₂ H ₅) ₂ | weiss, farblos | Plättchen | Schmp. gegen 215° |
| <i>p</i> -J C ₆ H ₄ . J O ₂ . . . | weiss | kleine Nadelchen | 232° |

1. *p*-Jodphenyljodidchlorid, C₆H₄J(JCl₂).

Zur Darstellung vorstehender Verbindung leite man in eine verdünnte, nicht durch Eis gekühlte Chloroformlösung des *p*-Dijodbenzols, aus welcher sich letzteres selbst beim Erkalten nicht ausscheidet, nur so lange Chlor ein, bis sich eine erkleckliche Menge des Dichlorides ausgeschieden hat; hierauf filtrire man die feste Substanz ab und wasche sie mehrere Male mit Chloroform aus, um anhängendes Dijodbenzol zu entfernen. Werden beim Chloriren die Chloroformlösungen zu concentrirt und zu kalt angewandt, dann kann das ausfallende Chlorid soviel Dijodbenzol enthalten, dass es aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt werden muss; chlorirt man dagegen die längere Zeit in Lösung verbleibende Substanz zu lange und zwar auch dann noch weiter, wenn bereits das Dichlorid ausgefallen ist, dann ist dasselbe stets durch bestimmte Mengen des Tetrachlorides verunreinigt.

Das *p*-Jodjodidchloridbenzol löst sich in kochendem Benzol und Chloroform unter geringer Zersetzung mit gelber Farbe auf; beim Erkalten der Lösungen scheidet sich aus denselben anfangs nur das Dichlorid aus, während das Dijodbenzol in Lösung bleibt; giesst man dieselbe zeitig genug von den Krystallen ab, so erhält man das

¹⁾ Diese Berichte 25, 3494.

Chloradditionsproduct rein. Das *p*-Jodphenyljodidchlorid krystallisirt aus Benzol- und Chloroformlösungen in prachtvollen gelben, kurzen, sehr wohl ausgebildeten Prismen, die sich gegen 150° zersetzen. Enthalten die Krystalle Tetrachlorid, so zersetzen sie sich, je nach der Menge der Beimischung, bei 151, 153, 155 und 157°; werden dieselben dagegen durch Dijodbenzol verunreinigt, dann liegt der Zersetzungspunkt unter 150°. — Alkohol, Aceton und Eisessig kann man zum Umkrystallisiren des *p*-Jodphenyljodidchlorides nicht verwenden, weil sich dasselbe in diesen Lösungsmitteln rasch umsetzt und vollständig in *p*-Dijodbenzol übergeht.

Analysen von *p*-Jodjodidchloridbenzolpräparaten, die verschiedene Zersetzungspunkte zeigten:

1) Eine Substanz, die sich bei 150° zersetzte, lieferte beim Titiren des aus Jodkalium in essigsaurer Lösung ausgeschiedenen Jodes mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron 17.9 statt 17.7 pCt. Chlor;

2) eine Substanz, die sich zwischen 151—153° zersetzte, lieferte 20.4 pCt. Chlor,

3) eine Substanz, die durch Chlorirung von *p*-Dijodbenzol in Eisessiglösung erhalten worden war und die sich bei 153° zersetzte, lieferte beim Titiren 22.69 und 24.71 pCt. Chlor;

4) eine Substanz, die sich bei 155—157° zersetzte, lieferte 26.7 pCt. Chlor.

2. *p*-Jodjodosobenzol, $C_6H_4J(JO)$.

Das *p*-Jodjodosobenzol ist ein amorphes, hellgelbes Pulver, dem der Geruch der Jodosverbindungen eigen ist; bei 120° zersetzt es sich explosionsartig mit Geräusch, jedoch ohne Knall. Es giebt kein Lösungsmittel, mit dem man diese Verbindung zu lösen und dadurch zu reinigen vermöchte; da sie indessen fast unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol ist, so kann man diese Flüssigkeiten dazu verwenden, das *p*-Dijodbenzol aus dem *p*-Jodjodosobenzol auszuziehen.

Bei der Titration des durch Chloroform von *p*-Dijodbenzol befreiten Jodjodosobenzols wurden 4.52 und 4.66 pCt. statt 4.62 pCt. Sauerstoff gefunden. — Durch kochendes Wasser wird das Jodjodosobenzol übergeführt in Jodjodobenzol und *p*-Dijodbenzol, durch kalten Eisessig in das entsprechende Acetat, durch kochenden Alkohol in *p*-Dijodbenzol.

Bei der Darstellung des *p*-Jodjodosobenzols habe ich meine alte bewährte Methode angewandt, d. h. ich habe das *p*-Jodjodidchloridbenzol in einem »Erlenmeyer« mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und mit einem Glasstabe, wenn es nöthig wurde, verrieben. Die Umsetzung des Chlorids vollzieht sich zusehends; nach ihrer Vollendung hat man die entstandenen hellgelben Massen abzufiltriren, an

der Luft zu trocknen und schliesslich mit Chloroform auszuziehen, wenn man reines Jodjodosobenzol gewinnen will. — Die alkalischen Mutterlaugen des Jodjodosobenzols lieferten, mit conc. Salzsäure übersättigt, keine Fällung von Jodphenyljodidchlorid; es scheint somit der Schluss gerechtfertigt zu sein, dass das *p*-Jodjodosobenzol unlöslicher in verdünnter Natronlauge ist als das Jodosobenzol.

3. *p*-Jodphenyljodacetat, $C_6H_4JJ(O_2C_2H_3)_2$.

Das essigsäure *p*-Jodjodosobenzol konnte nur in der Weise rein erhalten werden, dass das Jodjodosobenzol mit kaltem Eisessig geschüttelt und verrieben wurde; bei dieser Operation verbleiben meist weissliche, feste Rückstände, von denen man abzufiltriren hat. Aus der klaren Eisessiglösung scheiden sich nach und nach weisse, unter dem Mikroskop betrachtet, durchsichtige Plättchen ab, die erst gegen 215° schmelzen; ob vor dem Schmelzen eine Umsetzung der Verbindung stattfindet, vermochte nicht festgestellt zu werden. — Bei der Titration einer solchen Substanz wurden 3.57 pCt. Sauerstoff gefunden und es sind auch 3.57 pCt. berechnet worden.

Wurde *p*-Jodjodosobenzol, dargestellt aus einem Jodidchlorid, das sich bei 153° zersetzte, vollständig in kochendem Eisessig aufgelöst, dann wurden aus der Lösung grosse, durchsichtige Tafeln erhalten, die, da sie gegen 130° schmelzen, sicherlich *p*-Dijodbenzol waren; weiter schieden sich Täfelchen aus, die gegen 215° schmolzen, endlich aber wurden auch einheitlich aussehende, kleine, weisse, an den Enden sehr zugespitzte Prismen erhalten, die beim Titriren 6.03 pCt. statt 3.57 pCt. Sauerstoff ergaben. Diese Prismen begannen bei einer Temperatur von 210° stark zusammenzuschumpfen und bei 225° schmolzen sie zu einer unklaren Flüssigkeit. Das Jodjodobenzol enthält 8.84 pCt., das *p*-Phenylendijodidtriacetat dagegen müsste beim Titriren 5.65 pCt. Sauerstoff liefern. Es ist somit nicht unwahrscheinlich, dass die analysirten Krystalle ein Gemenge von Jodjodobenzol und essigsäurem *p*-Dijodosobenzol gewesen sind; letztere Verbindung wäre selbstverständlich aus einem *p*-Dijodosobenzol hervorgegangen, das dem Jodjodosobenzol beigemengt gewesen wäre.

4. *p*-Jodjodobenzol, $C_6H_4J(JO_2)$.

Auch diese Verbindung wurde auf den beiden von mir zuerst bekannt gegebenen Wegen zur Erzeugung von Jodverbindungen dargestellt. 1) *p*-Jodjodosobenzol wurde mit Wasser gekocht; in diesem Falle destillirte das *p*-Dijodbenzol über und das *p*-Jodjodobenzol blieb zum Theil gelöst, zum Theil ungelöst zurück. Das aus Eisessig umkrystallisirte Product explodirt mit starkem Knall bei einer Temperatur von ungefähr 232° ; es repräsentirt weisse Nadelchen, die schwer

in Eisessig und Wasser zu lösen sind. In Aether, Chloroform und Benzol ist das *p*-Jodjodobenzol unlöslich, sehr schwer löslich ist es auch in Alkohol.

Bei der Titration der bei 232° explodirenden Substanz, dargestellt aus einem bei 150° sich zersetzenden *p*-Jodphenyljodidchlorid, wurden 8.80 statt 8.84 pCt. Sauerstoff gefunden. 2) Die zweite Darstellungsweise des *p*-Jodjodobenzols ist die, *p*-Jodjodosobenzol trocken zu erhitzen im Dampfschranke u. s. w. bei $90-100^{\circ}$; schon nach einigen Stunden des Erhitzens nimmt die auf Papier oder Gläsern ausgebreitete Substanz eine weisse Farbe an; krystallisirt man die vollständig umgesetzten Massen schliesslich aus Eisessig um, so gelangt man auch auf diesem Wege zum Jodjodobenzol.

b) p-Dijodosobenzolverbindungen und das p-Dijodobenzol.

1. *p*-Phenylendijodid-tetrachlorid, $C_6H_4(JCl_2)_2$.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, vorstehende Verbindung vollständig rein darzustellen. Verreibt man das *p*-Jodphenyljodidchlorid sehr fein in einem Mörser und chlorirt es darauf längere Zeit, indem man es mit Chloroform übergiesst, so nimmt der Chlorgehalt desselben zu und der Zersetzungspunkt erhöht sich auf $155-157^{\circ}$. Eine Analyse von der so dargestellten Substanz lieferte 26.7 pCt. Chlor; das Tetrachlorid enthält 30 pCt., das Dichlorid dagegen nur 17.7 pCt. Chlor. Die gelbe, von den Krystallen abfiltrirte Chloroformlösung, die stark mit Chlor übersättigt war, lieferte hellgelbe Nadelchen, die einen Zersetzungspunkt von $157-159^{\circ}$ zeigten. Beim Titriren dieser Nadeln wurden 28.4 statt 30 pCt. Chlor gefunden.

2. *p*-Dijodosobenzol, $C_6H_4(JO)_2$.

Diese hochinteressante Substanz ist isomer mit dem *p*-Jodjodobenzol, $C_6H_4J(JO)_2$, sie repräsentirt ein sehr hellgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne Explosion zersetzt. Mit Sicherheit konnte die Zersetzungstemperatur bislang aus dem Grunde noch nicht ermittelt werden, weil die mir vorliegende Verbindung noch unrein war.

3. *p*-Phenylendijodid-tetracetat, $C_6H_4[J(O_2C_2H_3)_2]_2$.

Wurde das *p*-Dijodosobenzol durch Kochen mit Eisessig gelöst, dann schieden sich aus der erkaltenden Lösung kleine, sehr gut ausgebildete, mit scharfen Kanten versehene Prismen aus, die gegen 232° unter Zersetzung schmolzen. Wenngleich bei einer Titration der erhaltenen Substanz 5.64 statt 5.65 pCt. Sauerstoff gefunden wurden, so bitte ich diese Mittheilung dennoch als eine vorläufige ansehen zu wollen, da ich die Darstellung des *p*-Dijodosobenzols und seiner Derivate wiederholen werde.

4. *p*-Dijodobenzol, $C_6H_4(JO_2)_2$.

Kocht man das *p*-Dijodosobenzol mit Wasser, so geht es rasch in die Dijodoverbindung unter Abgabe von Dijodbenzol über. Das Dijodobenzol krystallisirt aus Eisessig in weissen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, deren Zersetzungspunkt tiefer liegt als der vom *p*-Jodjodobenzol; es ist sehr schwer löslich in Wasser und Eisessig.

Freiburg i. B., den 24. Juni 1894.
