

Von der Enolform leiten sich geometrisch isomere Derivate ab, wenn der Enolwasserstoff durch Acylreste ersetzt wird.¹⁾

An der Durchführung einer großen Zahl der beschriebenen Versuche hat Herr Dr. Heinrich Elvert wesentlichen Anteil gehabt.

Jodketone und Derivate derselben mit ein- und mehrwertigem Jod;

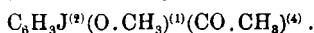
von *C. Willgerodt* und *Karl Burkhard*.

(Eingelaufen am 27. März 1912.)

A. o-Jodanisyl-p-methylketon und Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod.

a) o-Jodanisyl-p-methylketon und Derivate mit mehrwertigem Jod.

α) o-Jodanisyl-p-methylketon,



Dieses Keton wurde schon im Jahre 1897 von Ph. Kryck²⁾ dargestellt. Wir gingen bei seiner Herstellung vom o-Anisidin aus, das wir nach einer Vorschrift von P. Jannasch und W. Hinterskirch³⁾ in das o-Jodanisol überführten. Nach derselben lieferten 30 g Anisidin 52 g o-Jodanisol. Bei der *Acetylierung des o-Jodanisols* verfahren wir folgendermaßen: 4 g o-Jodanisol und 2 g Acetylchlorid wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und die mit Eis-Kochsalzmischung gekühlte

¹⁾ Diese Annalen **312**, 45 (1900). Vgl. auch Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 57 (1900).

²⁾ Heidelberger Dissertation von 1897.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1710 (1906).

Lösung allmählich mit 5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach der Beendigung der Salzsäureentwicklung wird der tiefblau gefärbte Schwefelkohlenstoff abgegossen und der Rückstand so lange mit Eisstücken behandelt, bis keine Reaktion mehr eintritt. Hierbei setzt sich ein schwarzes Öl auf dem Boden des Gefäßes ab, das durch Einleiten von Wasserdampf und durch Versetzen mit Natronlauge gereinigt wird. Das nach dem Erkalten festgewordene Reaktionsprodukt ist mit Wasser auszuwaschen, in Alkohol zu lösen und mit Tierkohle zu kochen. Aus dem heißen Filtrat krystallisiert das *o*-Jodanisyl-*p*-methylylketon in weißen Nadeln vom Schmelzpt. 103°. Ausbeute 4 g, entspr. 84 Proz. der Theorie.

β) *o*-Jodosoverbindungen.

1. *o*-Jodidchloridanisyl-*p*-methylylketon, $C_6H_3(O.CH_3)(CO.CH_3)JCl_2$. In eine mit Eis und Kochsalz stark gekühlte Lösung des Ketons in wenig Chloroform und Ligroin wird ein langsamer Strom trocknen Chlorgases eingeleitet. Die Flüssigkeit darf sich hierbei nicht erwärmen, weil sonst Chlorierung in der Acetylgruppe eintritt. Schon nach kurzer Zeit fängt das Jodidchlorid an auszufallen und seine Entstehung ist beendet, sobald von der Lösung kein Chlor mehr absorbiert wird. Nach dem Absaugen wird die feste Verbindung mit Ligroin ausgewaschen und auf einem Tonteller bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Das Jodidchlorid stellt citronengelbe Blättchen dar, die sich wochenlang halten, wenn sie in freier Luft auf einem Tonteller aufbewahrt werden; in geschlossenen Gefäßen dagegen zersetzt sich das Chlorid rasch und verwandelt sich dabei in eine zähe schmierige Masse. In Chloroform ist dieses Additionsprodukt leicht, in Äther, Ligroin und Eisessig schwerer löslich. Bei 128° zersetzt es sich unter Aufschäumen. Die Ausbeute ist quantitativ.

2. *o-Jodosoanisyl-p-methylketon* konnte weder mit verdünnter noch konzentrierter Natronlauge aus dem Jodidchlorid erhalten werden; auch die Anwendung von Soda- und Natriumbicarbonatlösungen hatte keinen Erfolg. Bei all den diesbezüglichen Versuchen ließ sich wohl durch die sehr empfindliche Geruchsprobe bei Anwendung von Alkohol die Bildung einer sehr geringen Menge der Jodosoverbindung nachweisen, aber an eine Isolierung derselben war nicht zu denken. Zum weitaus größten Teile wird das Jodidchlorid unter Abspaltung von Chlor in das Jodketon zurückverwandelt. Gleichzeitig findet aber noch eine sekundäre Reaktion statt: Das in der alkalischen Flüssigkeit aus dem Chlor entstehende Hypochlorit wirkt auf das Keton oxydierend ein. Bei allen Versuchen fällt aus den Filtraten der Umsetzungsprodukte beim Ansäuern mit schwefliger Säure *Jodanissäure* als weißer, flockiger Niederschlag aus, Schmelzp. 234°. Die Säure wurde durch Analyse, saure Reaktion und Löslichkeit in Alkalien identifiziert.

Bei der Behandlung des Jodidchlorids mit zu konzentrierter Natronlauge oder Sodalösung entsteht binnen kurzer Zeit eine zähe, rotbraune Masse.

Versuche, durch Behandlung des Jodidchlorids mit Pyridin zur Jodosoverbindung zu gelangen, schlugen ebenfalls fehl. Mit sehr verdünntem Pyridin wurde wiederum größtenteils das Jodketon zurückgebildet. Durch konzentrierte wäßrige Pyridinlösungen entstehen sofort zähe, schmierige Massen, die sich jeder weiteren Einwirkung der Flüssigkeit entziehen.

Dieses abnorme Verhalten des Jodidchlorids erscheint um so auffälliger, als dasselbe eine beträchtliche Beständigkeit an der Luft besitzt.

γ) *o-Jodoanisyl-p-methylketon*. Alle unsere Versuche, die Jodoverbindung aus dem Jodidchlorid mit Natriumhypochlorit oder unterchloriger Säure darzustellen, sind fehlgeschlagen. Unterchlorige Säure wirkte auf das Jodidchlorid nicht ein, Natriumhypochlorit bildete fast

gänzlich das Jodanisyl-p-methylketon zurück. Nebenbei entsteht die bei 234° schmelzende Jodanissäure, die beim Ansäuern des Filtrats ausfällt.

δ) Jodiniumverbindungen.

1. *Phenyl-1-methoxy-4-acetyl-2-phenyljodiniumhydroxyd*, $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}.\text{CH}_3)^{(1)}(\text{CO}.\text{CH}_3)^{(4)}](\text{J}.\text{OH})^{(2)}[\text{C}_6\text{H}_5]$. Behandelt man das leicht zugängliche Jodiniumchlorid mit der berechneten Menge Silberoxyd und Wasser, so erhält man die wäßrige Lösung der Base, die alkalisch reagiert und einen charakteristischen Geruch besitzt. Beim Abdunsten des Wassers über Ätzkali in einem Exsiccator tritt Zersetzung ein.

2. *Das Chlorid*. 5 g Jodidchlorid und 5,2 g Quecksilberdiphenyl werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem Brei verrieben und dann mit 100 ccm Wasser mit der Turbine gerührt, bis die gelbe Farbe des Jodidchlorids in Weiß übergegangen ist. Nach etwa 12 Stunden wurde der feste Rückstand abfiltriert, darauf mit Wasser in das Rührgefäß gespült und von neuem gerührt. Diese Arbeit wurde so lange wiederholt, bis das Filtrat mit Jodkalium keinen nennenswerten Niederschlag mehr erzeugte. Durch Abdampfen der vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad wurde etwa 1 g rohes Jodiniumchlorid gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es glänzend weiße Blättchen. In heißem Wasser ist es leicht, in Alkohol, Benzol und Toluol schwer löslich. Schmelzp. 198° . Das als Säurerest gebundene Chlor läßt sich durch Fällung mit Silbernitrat bestimmen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClJ}$. Ber. Cl 9,12. Gef. Cl 9,09.

Der bei der Darstellung des salzsauren Salzes gewonnene Rückstand bestand aus Phenylquecksilberchlorid und viel Jodanisylmethylketon.

3. *Das Bromid* fällt aus einer konzentrierten Lösung des Jodiniumchlorids beim Versetzen mit festem Natriumbromid in weißen Flocken aus, die nach kurzer Zeit dichter werden und sich schließlich als krystallinisches

Pulver am Boden absetzen. Aus heißem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert es in weißen Nadeln, die bei 190° schmelzen. In Alkohol und Benzol ist es schwer löslich.

$C_{15}H_{14}O_2BrJ$. Ber. Br 18,47. Gef. Br 18,7.

4. *Das Jodid*. Eine frisch dargestellte Jodiniumchloridlösung wird durch einige Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und darauf mit Jodkalium versetzt. Das Jodid fällt sofort in weißen, sich bald gelblich färbenden Flocken aus, die aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisieren; in Wasser ist es fast unlöslich; Schmelzpunkt 169° .

$C_{15}H_{14}O_2J_2$. Ber. J 52,87. Gef. J 53,06.

5. *Das Perjodid*. Das Jodid wird mit absolutem Alkohol übergossen, mit der berechneten Menge Jod versetzt und gekocht. Das in Alkohol schwer lösliche Jodid geht hierbei rasch vollständig in Lösung und beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich das Perjodid in derben, granatroten Krystallen aus vom Schmelzpunkt 115° .

$C_{15}H_{14}O_2J_4$. Ber. J 69,17. Gef. J 68,79.

6. *Das Pyrochromat*, $[(CH_3.CO)(O.CH_3)C_6H_3.J.C_6H_5]_2.Cr_2O_7$. Fügt man zu der mit Eis gekühlten Lösung des Jodiniumchlorids eine kalte konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat, so fällt das Jodiniumbichromat als goldgelber, flockiger Niederschlag aus, der um Zersetzung zu vermeiden, rasch abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen werden muß. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator stellt es ein gelbes Pulver dar, das sich beim Umkrystallisieren aus Wasser teilweise zersetzt. Dennoch scheiden sich beim langsamen Verdunsten der Lösung an der Luft lange, gelbe, durchsichtige Nadeln des Pyrochromats aus. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 151° . Beim Erhitzen auf einem Platinblech verpufft es. Durch vorsichtiges Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure läßt es sich analysieren.

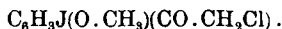
$C_{30}H_{28}O_{11}J_2Cr_2$. Ber. Cr 11,30. Gef. Cr 11,11.

7. Das *Platindoppelsalz* entsteht durch Zusatz von Platinchlorid in geringem Überschuß zu einer Lösung des Jodiniumchlorids. Der anfangs flockige fleischfarbige Niederschlag setzt sich bald als Pulver zu Boden und wird dann abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. In Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Doppelchlorid unlöslich: Schmelzp. 161°.

$C_{30}H_{28}O_4Cl_6J_2Pt$. Ber. Pt 17,49. Gef. Pt 17,21.

**b) o-Jodanisyl-p-chlormethylketon und Derivate
mit mehrwertigem Jod.**

α) o-Jodanisyl-p-chlormethylketon,



Leitet man in eine o-Jodanisyl-p-methylketon-Chloroformlösung Chlor ein, ohne stark zu kühlen, so erwärmt sich die Lösung schon binnen kurzer Zeit unter Entwicklung von Salzsäure, und es scheidet sich zunächst kein Jodidchlorid, sondern obiges Chlorketon als ein fester, weißer Körper ab, der aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert und bei 134° schmilzt.

$C_9H_6O_2ClJ$. Ber. Cl + J 52,29. Gef. Cl + J 51,95.

Um zu entscheiden, ob das Chlor in den Benzolkern oder in eine der Seitenketten eingetreten war, wurde mit Permanganat oxydiert. Da als Oxydationsprodukt die Jodanissäure, $C_6H_3J^{(2)}(O\cdot CH_3)^{(1)}(CO_2H)^{(4)}$, vom Schmelzpunkt 234° erhalten wurde, so ist bewiesen, daß das Chlor in die Acetylgruppe eingetreten ist, wie es nach bekannten Regeln zu erwarten war.

β) o-Jodidchloridanisyl-p-chlormethylketon,



Leitet man, wie üblich, Chlor in eine abgekühlte Lösung des Chlorketons in wenig Chloroform, so fällt das Jodidchlorid nach kurzer Zeit fast quantitativ in blaßgelben Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in Ligroin, Äther und Eis-

essig. Seine Beständigkeit ist geringer als die des o-Jodidchloridanisyl-p-methylketons.

Will man die beiden durch das Jod gebundenen Chloratome durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmen, so darf man die mit Jodkalium versetzte essigsaure Flüssigkeit, mit der man das Jodidchlorid übergießt, nicht erwärmen; denn nur bei Befolgung dieser Vorsichtsmaßregel erhält man, wie aus nachfolgender Analyse hervorgeht, brauchbare Resultate.

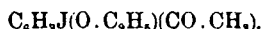
$C_6H_5O_2Cl_2J$. Ber. 2Cl 18,6. Gef. 2Cl 18,05.

Dabei wird das ursprüngliche Chlorketon als feste weiße Substanz zurückgebildet. Schmelzp. nach dem Krystallisieren aus Alkohol 134° . Wird dagegen das ganze Reaktionsgemisch nach der Titration erwärmt, so beginnt die Jodausscheidung von neuem und hält bei der weiteren Titration so lange an, bis sich die feste Substanz vollständig aufgelöst hat. Dabei geht das Chlorketon durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in das o-Jodanisyl-p-methylketon über, das beim Erkalten der essigsauen Lösung mit dem Schmelzp. 103° isoliert werden konnte.

Es werden also im ganzen 4 At. Jod frei.

B. o-Jodphenetyl-p-methylketon und Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod.

a) o-Jodphenetyl-p-methylketon,



Dieses Keton wurde in ganz analoger Weise dargestellt wie das o-Jodanisyl-p-methylketon. Es wurde also o-Jodphenetol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst und in die gekühlte Lösung gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen.

Das gewonnene Rohprodukt wurde mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es stellt weiße Nadeln oder Schuppen dar vom Schmelzp. 81° .

b) Derivate mit ein- und mehrwertigem Jod.

α) Jodosverbindungen.

1. *o*-Jodidchloridphenetyl-*p*-methylketon, $C_6H_5(JCl_2)(O.C_2H_5)(CO.CH_3)$, fällt in Form gelber Nadeln aus, wenn man in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung des Ketons in Chloroform einen langsamen Strom von Chlor bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Auswaschen mit Ligroin wird es auf einem Tonteller getrocknet. In Chloroform ist es leicht, in Äther, Ligroin und Eisessig schwer löslich; sein Zersetzungspunkt liegt bei 103° .

$C_{10}H_{11}O_2Cl_2J$. Ber. Cl 19,65. Gef. Cl 19,07.

2. *o*-Jodosphenetyl-*p*-methylketon. Alle Versuche, die angestellt wurden, um das Jodidchlorid in die Jodosverbindung überzuführen, waren von negativem Erfolg. Es wiederholten sich dabei ganz ähnliche Vorgänge, wie wir sie festgestellt hatten bei der Behandlung des *o*-Jodidchloridanisyl-*p*-methylketons mit den verschiedenen alkalischen Flüssigkeiten. Auch in diesem Falle bildete sich das Ausgangsmaterial unter Abspaltung des Chlors zurück und als Nebenprodukt wurde die 1-Äthoxy-2-jodbenzol-4-carbonsäure, $C_6H_5(O.C_2H_5)^{(1)}J^{(2)}(CO_2H)^{(4)}$, erhalten, die bei der Sublimation perlmutterglänzende Schuppen liefert vom Schmelzp. 215° .

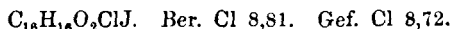
$C_9H_9O_3J$. Ber. J 43,46. Gef. J 43,66.

β) o-Jodophenetyl-*p*-methylketon konnte ebensowenig wie das *o*-Jodoanisyl-*p*-methylketon aus seinem Jodidchlorid mit Natriumhypochlorit erhalten werden. Unter Abspaltung von Chlor ging es in das Jodketon zurück und nebenbei entstand die oben beschriebene 1-Äthoxy-2-jodbenzoesäure.

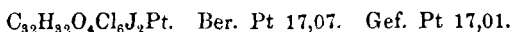
γ) Jodiniumverbindungen.

1. *Phenyl-1-äthoxy-4-acetyl-2-phenyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_5(J.OH)[C_6H_5(O.C_2H_5)(CO.CH_3)]$, entsteht durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd. Schon bei allmählichem Eindunsten der Lösung tritt Zersetzung ein.

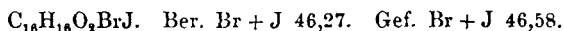
2. *Das Chlorid* erhält man in wäßriger Lösung, wenn man eine innig verriebene Mischung äquimolekularer Mengen des Jodidchlorids und Quecksilberdiphenyls so lange mit Wasser verrührt, bis die gelbe Farbe des Jodidchlorids vollständig in Weiß übergegangen ist. Durch Eindampfen der durch mehrmaliges Behandeln der Reaktive mit Wasser gewonnenen Filtrate auf dem Wasserbad erhält man das Chlorid im festen Zustande. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Blättchen; es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und Toluol löslich; Schmelzp. 192° .



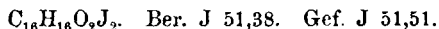
3. *Das Platindoppelsalz* fällt aus der Chloridlösung mit Platinchlorid in blaßgelben Flocken aus, die nach dem Trocknen zu einem feinen Pulver zerfallen. In den üblichen Lösungsmitteln ist dies Doppelsalz unlöslich; sein Zersetzungspunkt liegt gegen 172° .



4. *Das Bromid*. Trägt man in eine Lösung des Chlorids festes Bromkalium ein, so bilden sich weiße Flocken des Bromids, die beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch werden. Aus Wasser krystallisiert es in Nadeln, aus Alkohol dagegen in weißen Blättchen; Schmelzp. 191° .



5. *Das Jodid*. Aus der mit einigen Tropfen Natronlange alkalisch gemachten Jodiniumchloridlösung fällt auf Zusatz von Jodkalium das Jodid in hellgelben Flocken aus. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Toluol schwer löslich; Schmelzp. 164° .



6. *Das Perjodid*. Kocht man eine abgewogene Menge des Jodids mit der in absolutem Alkohol gelösten berechneten Menge Jod einige Zeit am Rückflußkühler, so geht das sonst so schwer lösliche Jodid vollständig

in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich das Perjodid in stahlblauen Krystallen aus; Zersetzungsp. 125°.

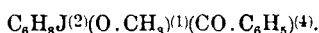
$C_{16}H_{16}O_2J_4$. Ber. J 67,88. Gef. J 67,42.

7. *Das Pyrochromat* ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; es schmilzt bei 157° unter Verpuffung. Im feuchten Zustande ist es leicht zersetzlich; man muß deshalb die dunkelorangefarbigten Flocken, die ausfallen, wenn man die abgekühlte Chloridlösung mit Kaliumbichromatlösung versetzt, rasch abfiltrieren und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther auswaschen und darauf bei gelinder Temperatur in einem Trockenschrank trocknen.

$C_{32}H_{32}O_{11}J_2Cr_2$. Ber. Cr 10,97. Gef. Cr 11,01.

C. o-Jodanisyl-p-phenylketon und Derivate mit mehrwertigem Jod.

a) o-Jodanisyl-p-phenylketon.



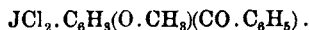
In eine Mischung von 4,5 g o-Jodanisol, 3 g Benzoylchlorid und 15 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Kühlung allmählich 8 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen: darauf wird das Gemisch ohne Kühlung bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung sich selbst überlassen. Nach Vollendung der Reaktion wird der violettgefärbte Schwefelkohlenstoff abgegossen und der Rückstand mit Eis behandelt; hierbei setzt sich ein Öl am Boden des Gefäßes ab, von dem die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird. Durch Einleiten von Dampf in das Öl wird das noch vorhandene Benzoylchlorid umgesetzt und flüchtige Verunreinigungen entfernt. Sobald dies geschehen ist, wird die wäßrige Flüssigkeit wiederum abgegossen und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge erwärmt, um die Benzoesäure vollständig zu lösen. Beim Abkühlen erstarrt nun das entstandene Keton. Es wird abfiltriert, mit Wasser vollständig ausgewaschen, in Alkohol gelöst und durch Kochen mit Tierkohle ent-

färbt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisiert das o-Jodanisyl-p-phenylketon in weißen Blättchen vom Schmelzp. 80° . Ausbeute 5 g.

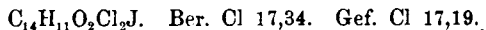
b) Derivate mit mehrwertigem Jod.

α) Jodosoverbindungen.

1. o-Jodidchloridanisyl-p-phenylketon,



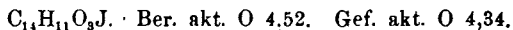
Leitet man in eine gekühlte, mit Ligroin versetzte Chloroformlösung einen langsamen Strom von Chlor ein, so fällt nach einiger Zeit das Jodidchlorid in hellgelben, glänzenden Schuppen quantitativ aus. In Chloroform ist es leicht, in Äther, Ligroin und Eisessig schwerer löslich. Es zeichnet sich durch seine hohe Beständigkeit aus, so daß es sich sogar in geschlossenen Gefäßen hält. Zersetzungsp. 123° .



2. o-Jodosoanisyl-p-phenylketon,



Um die Rückbildung des Jodketons bei der Darstellung der Jodosoverbindung zu beschränken, verreibt man das Jodidchlorid mit einer 8–10prozentigen Sodalösung zu einem feinen Brei und verrührt dann mit der Turbine unter Kühlung mit mehr Sodalösung. Die Umsetzung ist vollendet, wenn das Jodidchlorid weiß und voluminös geworden ist und wenn beim Auswaschen mit Wasser keine saure Reaktion durch noch vorhandenes Jodidchlorid eintritt. Das getrocknete Jodosoketon wird so lange mit absolutem Äther ausgeschüttelt, bis das zurückgebildete Jodketon vollständig entfernt ist. Es stellt ein gelblichweißes Pulver von charakteristischem Geruch dar, das in den üblichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei 108° zersetzt es sich unter Aufschäumen. Ausbeute gegen 50 Proz. der Theorie.



3. Das Acetat, $(C_6H_5.CO)(CH_3O)C_6H_5.J(O_2C.CH_3)_2$, entsteht durch Auflösen der Jodosoverbindung in kaltem Eisessig. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum scheidet es sich in weißen, derben Krystallen ab, die sich bei 163° unter Aufschäumen zersetzen.

$C_{18}H_{17}O_6J$. Ber. akt. O 3,5. Gef. akt. O 3,37.

β) *o*-Jodoanisyl-*p*-phenylketon, $JO_2.C_6H_3(O.CH_3)(CO.C_6H_5)$, erhält man in einer Ausbeute von 85 Proz., wenn man das Jodidchlorid mit einer hochkonzentrierten Natriumhypochloritlösung zunächst in einer Reibschale verreibt und den erhaltenen Brei mit einem großen Überschuß der Hypochloritlösung unter wiederholtem Zusatz einiger Tropfen Eisessig mit einer Turbine tüchtig umrührt. Wegen der großen Beständigkeit des Jodidchlorids geht die Umsetzung äußerst langsam vonstatten; erst nach 5 Tagen war die gelbe Farbe in eine rein weiße übergegangen. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das Jodoketon ein weißes Pulver dar, das weder in Wasser noch in Eisessig löslich ist. Durch Ausziehen mit Äther vollständig gereinigt, verpufft es schwach bei 190° .

$C_{14}H_{11}O_4J$. Ber. akt. O 8,65. Gef. akt. O 8,33.

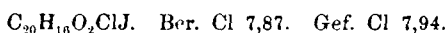
γ) Jodiniumverbindungen.

Die symmetrische Base, $HO.J[C_6H_3(O.CH_3)(CO.C_6H_5)]_2$, konnte trotz vieler Versuche nicht nach dem Verfahren von V. Meyer und K. Hartmann aus äquimolekularen Mengen von Jodoso- und Jodoanisyl-*p*-phenylketon mit feuchtem Silberoxyd erhalten werden, wohl wegen der Unlöslichkeit der Jodoso- und Jodoverbindung.

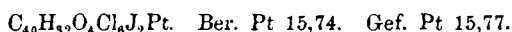
Phenyl-1-methoxy-4-phenylketon-2-phenyljodiniumverbindungen.

1. *Phenyl-1-methoxy-4-phenylketon-2-phenyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_5(J.OH)[C_6H_3(O.CH_3)(CO.C_6H_5)]$, wird durch Umsetzung der wäßrigen Lösung des Jodiniumchlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Wegen ihrer Unbeständigkeit ist die freie Base nicht zu isolieren.

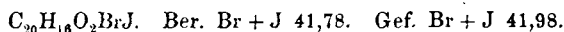
2. *Das Chlorid* gewinnt man aus dem Jodidchlorid durch Quecksiberdiphenyl in Gegenwart von Wasser. Beim Eindampfen der dabei erhaltenen Lösung scheidet es sich krystallinisch ab und krystallisiert aus absolutem Alkohol in glänzend weißen Blättchen. Läßt man die wäßrige Lösung verdunsten, so gewinnt man nadelförmige Krystalle, die sich zu Rosetten zusammenlagern. In Wasser ist das Chlorid leicht, in Alkohol, Benzol und Toluol ziemlich schwer löslich. Schmelzp. 181°. Ausbeute aus 5 g Jodidchlorid gegen 1,5 g Jodiniumchlorid.



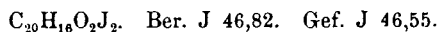
3. *Das Platindoppelsalz* erhält man als schmutziggelben, flockigen Niederschlag, wenn man die Chloridlösung mit Platinchlorid in geringem Überschuß versetzt. Nach dem Trocknen stellt es ein feines Pulver dar, das in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 194°.



4. *Das Bromid* fällt in weißen Flocken aus, wenn man die abgekühlte Lösung des Chlorids mit festem Bromkalium versetzt. Weiße Nadelchen aus absolutem Alkohol, die bei 179° schmelzen. Da es in Wasser schwieriger löslich ist, wurden die Halogene nach Carius bestimmt.



5. *Das Jodid* entsteht als hellgelber Niederschlag, wenn man festes Jodkalium in eine Chloridlösung einträgt, die man durch einige Tropfen Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat. In Wasser ist das Jodid unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Schuppen vom Schmelzpunkt 156°.



Noch sei bemerkt, daß es nicht gelang, ein Perjodid aus dem Jodid darzustellen.

6. *Das Pyrochromat.* Versetzt man eine abgekühlte Lösung des Chlorids mit einem geringen Überschuß einer Kaliumbichromatlösung, so erhält man einen orangefarbenen, flockigen Niederschlag; derselbe wird rasch abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und darauf im Vakuum getrocknet. Zersetzungspunkt bei 167° . Beim Erhitzen auf einem Platinblech verpufft das Salz schwach. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich und nimmt dabei eine gelbgrüne Farbe an.

$C_{40}H_{32}O_{11}J_2Cr_2$. Ber. Cr 9,96. Gef. Cr 9,95.

Freiburg i. B., den 26. März 1912.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

Über bicyclische Verbindungen und ihr Vergleich mit dem Naphthalin;

von K. Fries.

(Eingelaufen am 17. April 1912.)

Verbindungen mit zwei kondensierten Kernen, von denen der eine heterocyclisch, der andere ein Benzolkern ist, sind häufig mit dem *Naphthalin* verglichen worden. Als bekanntestes Beispiel nenne ich das Chinolin, bei dem sich in der Tat die Eigenarten, die das Naphthalin und seine Abkömmlinge gegenüber den Benzolverbindungen zeigen, zum Teil wiederfinden.

Von Zincke und seinen Schülern sind auch in der Reihe des *Azimidobenzols*¹⁾, des *Pseudoazimidobenzols*²⁾,

¹⁾ Diese Annalen **311**, 277 (1900); **313**, 251 (1900).

²⁾ Diese Annalen **370**, 297 (1909).