

Verreibt man eine Probe des Hydrazids mit Alkohol, so entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen schwacher Natronlauge eine klare gelbe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Wasser das Hydrazid unverändert wieder abscheidet; Essigsäure vervollständigt die Fällung.

Die zugehörige Säure haben wir noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

292. C. Willgerodt: Ueber *o*-Chlorjodoso- und *o*-Chlorjodobenzol.

(Eingegangen am 12. Juni.)

I. *o*-Chlorjodosobenzol und Derivate desselben.

1. *o*-Chlorphenyljodidchlorid, $C_6H_4Cl(JCl_2)$.

Leitet man in eine geeignete, bei Sommertemperatur durch eine Kältemischung gekühlte Lösung des *o*-Chlorjodobenzols Chlorgas, so fällt aus derselben nach einiger Zeit das Jodidchlorid aus. Diese Verbindung repräsentirt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das sich schon bei einer Temperatur von 95—98° unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Ist die Substanz Luft und Licht ausgesetzt, so verändert sie sich, was an der Wandlung ihrer Farbe und an dem Fallen des Zersetzungspunktes zu erkennen ist; dieselbe kann somit nicht als Präparat aufbewahrt werden. In Chloroform, Aether und Benzol ist das *o*-Chlorphenyljodidchlorid schon in der Kälte löslich, schwieriger löst es sich in Eisessig und Petroläther; durch kochenden Eisessig wird es vollständig in Chlorjodobenzol und Chlor umgesetzt; aus kochendem Petroläther dagegen scheidet es sich in Form kleiner, weissgelber Kryställchen aus.

Beim Titriren des durch vorstehendes Jodidchlorid aus Jodkalium ausgeschiedenen Jodes mit unterschwefligsaurem Natrium wurden 22.5 statt 22.99 pCt. Chlor gefunden.

2. *o*-Chlorjodosobenzol, $C_6H_4Cl(JO)$.

Fein gepulvertes *o*-Chlorphenyljodidchlorid setzt sich mit verdünnter Natronlauge binnen einer $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig um, wenn man das Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit umschüttelt.

Aus der von der Jodosoverbindung abfiltrirten Mutterlauge wird durch Versetzen mit conc. Salzsäure ein starker Niederschlag von Chlorphenyljodidchlorid erhalten, das nicht nur aus dem entsprechenden Jodoso- sondern auch aus Jodobenzol regenerirt wird.

Dass die Jodosoverbindungen, wenn sie auf dem von mir bekannt gegebenen Wege dargestellt werden, fast immer geringe Mengen von deu

zu ihnen gehörenden Jodkörpern enthalten, lässt sich in der Weise beweisen, dass man sie in der Kälte mit Eisessig behandelt, wobei die schwerer löslichen Jodverbindungen weisslich gefärbt zurückbleiben. Das Entstehen der Jodverbindungen neben den Jodosverbindungen ist sehr wahrscheinlich durch das Vorhandensein des unterchlorigsauren Natrons zu erklären.

Vorstehende Ansicht wird durch folgenden Versuch gestützt: Behandelt man gewöhnliches Phenyljodidchlorid mit einer abgewogenen Menge Borax (1 Mol. auf 1 Mol.), so erhält man nicht pyroborsaures Jodosobenzol, sondern Jodosobenzol; lässt man dieses in Gegenwart seiner Mutterlauge ungefähr 2 Monate stehen, so geht es nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in Jodobenzol über und es ist schliesslich keine Spur von Jodosobenzol mehr nachzuweisen.

Frisch bereitetes, noch feuchtes *o*-Chlorjodosobenzol löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwas in Wasser auf, so dass das vollständige Auswaschen desselben mit Wasser stets mit einem Verluste verknüpft ist. Die an der Luft getrocknete Verbindung stellt ein weissgelbes Pulver dar, das aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt und gereinigt werden kann.

In Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol ist das Chlorjodosobenzol unlöslich oder doch äusserst schwierig löslich; aus kochendem Alkohol krystallisirt nach dem Lösen der Base Chlorjodosobenzol aus. Eisessig löst das Chlorjodosobenzol mit der grössten Leichtigkeit in der Kälte auf, führt dasselbe aber in das Acetat über. Das *o*-Chlorjodosobenzol explodirt schon bei 83—85° ohne Knall. Bei dieser Explosion bildet sich ein Oel und ein fester, weissgelber Körper, den ich selbst zu untersuchen gedenke.

Bei der Titration des an der Luft getrockneten Chlorjodosobenzols wurden 5.84, bei der Titration desjenigen Productes, das überdies noch mit Chloroform gereinigt worden war, dagegen 6.64 statt 6.28 pCt. O gefunden.

3. *o*-Chlorphenyljodacetat, $C_6H_4Cl(.J:(O_2C_2H_3)_2)$.

Diese Verbindung entsteht durch Auflösen des *o*-Chlorjodosobenzols in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur; sie krystallisirt in farblosen durchsichtigen Säulen, mit wohlausgebildeten Endflächen oder in kleinen flächenreichen messbaren Krystallen. Bei 125° beginnen dieselben weich zu werden, sie schmelzen aber erst vollständig ohne die geringste Zersetzung bei 140°.

Bei der Titration vorstehenden Salzes wurden 4.63 statt 4.49 pCt. Sauerstoff gefunden.

4. *o*-Chlorphenyljodchromat, $C_6H_4Cl(.J:O_4Cr)$.

Das einfach chromsaure *o*-Chlorjodosobenzol in ein braunrothes Pulver, das bei 56—57° mit schwachem Knall explodirt; in heissem

Wasser löst es sich mit gelber Farbe, ähnlich wie die Chromsäure auf. Um diese Substanz darzustellen, löse man essigsäures Chlorjodosobenzol in Eisessig auf und versetze eine solche Lösung mit einer Eisessigchromsäurelösung. Der entstehende Niederschlag ist zu filtriren, mit Eisessig auszuwaschen und abzusaugen.

Bei der Titration des Chromates wurden 10.94 statt 11.28 pCt. Sauerstoff gefunden.

II. *o*-Chlorjodobenzol, $C_6H_4Cl(JO_2)$.

Kocht man *o*-Chlorjodosobenzol mit Wasser, so destillirt schon nach kurzer Zeit *o*-Chlorjodbenzol über, während das Chlorjodobenzol in Lösung geht; filtrirt man die kochend heisse Lösung desselben durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, so krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln aus, die bei 203^0 mit starkem Knall explodiren.

Das *o*-Chlorjodobenzol kann aus Wasser, Alkohol und Eisessig umkrystallisirt werden. Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol eignen sich nicht als Lösungsmittel für diese Substanz.

Beim Titiren des *o*-Chlorjodobenzols wurden 12.06 statt 11.83 Procent Sauerstoff gefunden.

Hochinteressant ist es, dass auch eine kalte Eisessiglösung von *o*-Chlorjodobenzol gerade so wie das gewöhnliche Jodobenzol, mit einer Eisessigchromsäurelösung versetzt, ein gelbes Chromat liefert. Da sich bei der Bildung der Chromate kein Sauerstoff zu entwickeln scheint, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie durch doppelte Umsetzung der auf einander reagirenden Körper ohne Reduction der Jodverbindungen entstehen. Leider ist es bei der jetzt herrschenden Sommertemperatur nicht möglich, die verschiedenartigen Chromate, die zu existiren scheinen, genauer zu untersuchen, da sie sich ziemlich rasch zersetzen; ein genaueres Studium derselben behalte ich mir auf später vor.

Freiburg i. B., den 11. Juni 1893.

293. Flawian Flawitzky: Die Principien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussagen derselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Der von mir abgeleitete Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente¹⁾ führt zu einem neuen Entwicklungsstadium der Lehre von der Werthigkeit der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1892, N. F. B. 46, S. 57 — 85. Annales de Chim. et de Phys. 6 sér., t. 25, p. 5—57.