

es sind ja beide α -Stellungen im Thiophen besetzt und die β -Stellungen sind bekanntlich viel schwerer substituierbar.

Monochlorthiophen ergab einen schön krystallisirenden Körper von der Formel $(C_4H_3)_3CC_4H_2SCl$ und dem Schmelzpunkt $204-205^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.85, S 8.87.

Gef. » » 8.71, » 8.62.

Mit Monojodthiophen schliesslich erhielt ich ebenfalls den gesuchten Körper; derselbe wurde zweimal umkrystallisirt und dann durch Sublimation völlig rein erhalten. Schmelzpunkt $184-185^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: S 7.08, J 28.10.

Gef. » » 6.92, » 29.04.

Sonach findet selbst der sehr grosse Atomcomplex C_4H_3SJ neben 3 Phenylgruppen an einem C-Atom Platz. Vielleicht wirkt auch hier, wie bei den atomreichen aliphatischen Ketten, sterisch nur ein Theil des Radicals.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

255. H. Hirtz: Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Jodverbindungen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bekanntlich wirken Chlor und Brom in der Fettreihe gleichartig auf Jodverbindungen: sie verdrängen das Jod, während andererseits Brom durch Chlor nicht verdrängt wird. Man vergleiche hierüber die Untersuchungen von Richard Meyer, Journ. prakt. Chem. N. F. 34, 104.

Nun zeigt die Bildung der von Willgerodt entdeckten Jodidchloride in der aromatischen Reihe, dass das Chlor hier das Jod zunächst nicht verdrängt, und es entstand die Frage, wie sich in dieser Reihe das Brom verhalten werde, welches, soweit die Erfahrungen reichen, keine den Jodidchloriden analogen Verbindungen bildet.

Ich habe diese Frage auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und gefunden, dass es sich anders wie Chlor, aber auch anders wie Brom in der aliphatischen Reihe verhält. Es wirkt auf aromatische Jodverbindungen im Allgemeinen glatt substituierend, ohne wie in der Fettreihe, Brom zu verdrängen, aber auch ohne, wie Chlor in der aromatischen Reihe, Additionsproducte zu bilden.

Im Einzelnen fand ich das Folgende:

Bei allen Jodverbindungen, bei welchen eine, den Bromeintritt begünstigende Stelle offen ist, tritt die Bromirung leicht ein und

liefert glatt ein einheitliches Jodbromproduct, z. B. bei Jodbenzol, α -Jodnaphtalin u. s. w.

Sind mehrere solcher Stellungen frei, so geht die Reaction stürmisch vor sich, und es bildet sich dabei ein Gemenge der möglichen Isomeren, wie für das β -Jodnaphtalin nachgewiesen wurde.

Wenn kein begünstigter Ort unbesetzt ist, so tritt entweder das Brom nur sehr unvollständig ein, wie bei dem p -Jodtoluol, oder es verdrängt unter geeigneten Bedingungen das Jod aus der Verbindung, wie bei der p - und m -Jodbenzoëssäure.

Dazwischen stehen solche Körper, bei welchen je nach den Bedingungen das Brom sich substituirt oder das Jod austreibt, wie bei dem o - und p -Jodanisol.

Auch Chlor kann, wenn die Substitutionsfähigkeit der Substanzen genügend gross ist, neben Jod und Brom eintreten, wobei dann in untergeordnetem Maasse ein Jodidchlorid gebildet wird, wie bei dem m -Jodbromanisol, welches interessanter Weise ein Chlorbromjodanisol liefert. —

Die Jod- und Brombestimmungen der im Folgenden beschriebenen Körper wurden auf indirectem Wege ausgeführt, wodurch Abweichungen von der Theorie bis zu 1—1.5 pCt. leicht erklärlich sind.

Einwirkung von Brom auf das Jodbenzol und seine Homologen.

Bromirung von Jodbenzol.

Auf Jodbenzol wirkt Brom in ähnlicher Weise ein, wie auf Benzol selbst, und es wird die Bromirung auch auf dieselbe Weise ausgeführt. Es resultirte ein schneeweisser Körper mit einem Schmelzpunkt von 92° , der sich als identisch erwies mit dem von Griess ¹⁾ dargestellten p -Jodbrombenzol. Eine Analyse hatte folgendes Ergebniss:

Analyse: Ber. Proc.:	Brom 23.33,	Jod 44.78.
Gef. » »	28.60,	» 45.00.

Bromirung von p -Jodtoluol.

Die Reaction geht nur sehr langsam von Statten. Es ist nothwendig, von Anfang an Halogenüberträger zuzufügen; und auch dann noch bleibt die Reaction unvollständig. Es resultirte ein zwischen 250 — 265° (uncorr.) siedendes Oel, das sich seiner geringen Menge wegen durch Destillation nicht weiter reinigen liess. Zur Gewinnung analysenreiner Substanz stellte ich eine Nitroverbindung dar, die leicht durch Eingiessen in eiskalte rauchende Salpetersäure erhalten wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie hellgelbe spiessige Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 92° . Eine Analyse ergab Bromjodnitrotoluol.

¹⁾ Griess, Jahresberichte 1866, 452, 456.

Analyse: Ber. Proc.: Brom 23.43, Jod 37.04, N 4.10.

Gef. » » 23.61, » 36.87, » 4.25.

Da ein von Wroblewsky ¹⁾ dargestelltes *p*-Jod-*m*-Bromtoluol ein bei 118° schmelzendes Nitroderivat liefert, so ist anzunehmen, dass sich durch directe Bromirung das *p*-Jod-*o*-bromtoluol gebildet hat. Diese Vermuthung wurde durch einen besonderen Constitutionsbeweis bestätigt, indem dieselbe Verbindung mit dem bei 92° schmelzenden Nitroderivat aus *p*-Nitro-*o*-bromtoluol durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Jod erhalten wurde. Die reine Verbindung hat einen Siedepunkt von 266—267° (corr.).

Bromirung von *m*-Jodtoluol.

Die Einwirkung von Brom war ausserordentlich heftig. Es wurden daher keine Halogenüberträger benutzt und es musste die Reaction durch Kühlen mit Eiswasser gemildert werden. Nachdem Spuren von noch unverändertem *m*-Jodtoluol durch Wasserdampf abgetrieben waren, resultirte ein bei 255—265° (uncorr.) siedendes Oel, das zur Analyse in eine feste Nitroverbindung verwandelt wurde. Schwache Nitrirungsversuche führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es war nöthig, längere Zeit mit einem Gemische von gleichen Raumtheilen rauch. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zu kochen. Die Nitroverbindung schied sich beim Erkalten in feinen hellgelben Nadelchen aus, die aus etwas verdünntem Eisessig umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunkt lag jedoch nicht ganz scharf bei 139—141°. Eine Analyse ergab ein auf Bromjoddinitrotoluol stimmendes Resultat:

Analyse: Ber. Procente: Brom 20.73, Jod 32.64, N 7.25.

Gef. » » 21.76, » 31.77, » 7.44.

Bromirung von *o*-Jodtoluol.

In seinem Verhalten dem Brom gegenüber steht das *o*-Jodtoluol in der Mitte zwischen der *p*- und der *m*-Verbindung. Die Reaction geht hier zwar recht lebhaft aber doch nicht stürmisch vor sich. Erst gegen Ende der Reaction erwies es sich von Vortheil, Halogenüberträger zuzufügen. Nachdem durch Wasserdampfdestillation noch ein ziemlicher Antheil von *o*-Jodtoluol übergegangen war, resultirte ein bei 262—266° siedendes Oel. Eine Analyse ergab Jodbromtoluol.

Analyse: Ber. Procente: Brom 26.99, Jod 42.66.

Gef. » » 27.56, » 42.38.

Wenn ein Analogieschluss von dem später zu behandelnden *o*-Jodanisol gestattet ist, so hat hier das *o*-Jod-*p*-bromtoluol vorgelegen.

¹⁾ Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 159.

Einwirkung von Brom auf die Jodbenzoëssäuren.

1. Auf *p*-Jodbenzoëssäure.

Unter gelinden Bedingungen bleibt Brom auf die *p*-Jodbenzoëssäure wirkungslos. In der Bombe auf 160—180° erhitzt, wird Jod gegen Brom ausgetauscht. Die so gebildete *p*-Brombenzoëssäure hatte einen Schmelzpunkt von 248—249°, während die reine Säure bei 251° schmolz. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung dargestellte Methylester hatte bei der aus der Bombe erhaltenen und bei reiner Säure einen Schmelzpunkt von 81°, während Oligati¹⁾ denselben zu 74° angiebt.

Durch Erhitzen der *p*-Jodbenzoëssäure mit Brom auf etwa 125° erhielt ich ein Gemenge von *p*-Brom- und *p*-Jodbenzoëssäure, das sich durch fractionirte Krystallisation jedoch nicht trennen liess. Ich benutzte zur Scheidung die Eigenschaft der Jodverbindungen, durch Chlor in die Jodidchloride übergeführt zu werden, während bei den Bromverbindungen eine ähnliche Reaction nicht eintritt. Das Säuregemisch wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und ein trockener Chlorstrom hindurchgeleitet. Es schied sich dabei ein Niederschlag aus, der bromfrei war und nach der Reduction sich als *p*-Jodbenzoëssäure erwies. Aus dem gelöst gebliebenen Antheil konnte durch Fällen mit viel Wasser und durch mehrmaliges Umkrystallisiren die *p*-Brombenzoëssäure jodfrei erhalten werden. Diese Trennung der jodhaltigen von den jodfreien aromatischen Verbindungen ist einer ziemlich allgemeinen Anwendbarkeit fähig.

Die *p*-Jodbenzoëssäure lässt sich also nicht bromiren.

2. Auf *m*-Jodbenzoëssäure.

Dasselbe Resultat ergab die *m*-Jodbenzoëssäure, nur war das Jodidchlorid trotz sorgfältigen Auswaschens nicht bromfrei zu erhalten, ein Zeichen, dass in geringem Maasse Substitution eingetreten war.

3. Auf *o*-Jodbenzoëssäure.

Ganz anders verhielt sich die *o*-Jodbenzoëssäure. Bei gleicher Behandlung wie ihre Isomere ergab sie ein stark bromhaltiges Jodidchlorid, das nach der Reduction und Umkrystallisation aus viel heissem Wasser weisse Nadelchen der bei 157.5—158° schmelzenden 2-Jod-5-brombenzoëssäure lieferte. Eine Analyse ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: Brom 24.50, Jod 38.74.

Gef. » » 24.78, » 38.07.

Die von dem Jodidchlorid abgesaugte Mutterlauge wurde nach dem Eindampfen zur Trockne mit Natronlauge behandelt, um die noch vorhandenen Jodidchloride in die Jodosverbindungen zu ver-

¹⁾ Oligati, diese Berichte 27, 3396.

wandeln. Diese blieben nach dem Ausäuern und Ausäthern als unlösliches Pulver zurück, welches mit der Jodosobenzoësäure identificirt werden konnte. Eine Bestimmung des activen Sauerstoffs durch Titration mit Jodkalium ergab folgenden Werth:

Analyse: Ber. Procente: Sauerstoff 6.10.
Gef. 5.93.

Die in die ätherische Lösung übergegangene Säure erwies sich als jodfrei aber bromhaltig. Sie hat jedoch einen ausnehmend niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt zwischen 90 und 96° und scheint daher ein Gemenge verschiedener Brombenzoësäuren zu sein.

In diesem Falle war durch die Jodidchloridreaction nicht nur eine Trennung der jodhaltigen von den jodfreien Verbindungen eingetreten, sondern auch zweier jodhaltiger Verbindungen von einander, was durch die verschiedene Löslichkeit der Jodidchloride in Chloroform bedingt ist.

Einwirkung von Brom auf die Jodnaphtaline.

1. Auf α -Jodnaphtalin.

Flüssiges Brom wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit auf das α -Jodnaphtalin ein und es ist daher nothwendig, die Bromirung in einem mit Bromdampf gesättigten Luftstrom auszuführen. Es resultirte ein bei 85.5° schmelzendes Jodbromnaphtalin.

Analyse: Ber. Procente: Brom 24.06, Jod 38.04.
Gef. " " 25.04, " 36.81.

Der Körper scheint identisch zu sein mit dem von Meloda¹⁾ erhaltenen 1-Brom-4-jodnaphtalin, wenn Meloda auch einen um 2° niedrigeren Schmelzpunkt angiebt.

2. Auf β -Jodnaphtalin.

Die Darstellung wurde ausgeführt nach Jacobsen²⁾, nur wurde am Schlusse das Rohproduct fractionirt. Es siedet ohne Zersetzung bei 308—310° (corr.).

Auch hierbei wurde die Bromirung mit dampfförmigem Brom ausgeführt. Dabei wurde das möglichst fein vertheilte β -Jodnaphtalin flüssig. Es ergaben sich jedoch bei der Analyse keine stimmenden Werthe und es konnte das Product auch nicht im Vacuum fractionirt werden, da es constant überging. Zur Reindarstellung wurde das Jodidchlorid gebildet, welches letzteres sofort reducirt werden musste, da es sich zuweilen, aber nicht immer, in ein braunes Oel verwandelte, das Salzsäuredämpfe ausstieß. Ich erhielt ein schwer erstarrendes Oel, dessen Krystallisation nur möglich war durch langsames Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol.

¹⁾ Meloda, Journ. Roy. Soc. 47, 523.

²⁾ Jacobsen, diese Berichte 14, 804.

Der Schmelzpunkt lag bei 55°. Durch Analyse erwies sich der Körper als ein Jodbromnaphtalin.

Analyse: Ber. Proc.: Brom 24.06, Jod 38.04.

Gef. » » 25.24, » 36.60.

Die bei der Jodidchloridbildung erhaltene Mutterlauge lieferte nach dem Verdunsten des Chloroforms ein dunkles Oel, in dem sich weisse Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 93° ausschieden, die sich durch Analyse und Schmelzpunkt als identisch erwiesen mit dem von Meldola erhaltenen 1-Brom-2-Jodnaphtalin.

Ber. Proc.: Brom 24.06, Jod 38.04.

Gef. » » 24.39, » 36.97.

Es war also durch Chlor eine Trennung nicht nur der jodhaltigen von den jodfreien, sondern auch der beiden jodhaltigen von einander eingetreten, was wohl hier darauf zurückzuführen ist, dass die verschiedenen Verbindungen verschieden leicht von Chlor in die Jodidchloride verwandelt werden.

Einwirkung von Brom auf die Jodanisole.

Darstellung der Jodanisole.

Das *o*- und *p*-Jodanisol, welche zur Zeit der Ausführung noch nicht veröffentlicht waren, stellte ich auf gleiche Weise dar wie Hr. Reverdin¹⁾ und beobachtete dieselben Eigenschaften. Da Hr. Reverdin die Verbindungen nicht analysirte, gebe ich die von mir gefundenen Werthe:

<i>o</i> -Jodanisol	ergab 54.27 pCt. Jod	{	ber. = 54.17 pCt.
<i>p</i> -Jodanisol	» 53.89 »		

Da das *m*-Anisidin schwer zugänglich ist, zog ich es vor, das *m*-Jodanisol auf andere Weise wie die übrigen Jodverbindungen zu gewinnen. Ich ging dazu aus von dem *m*-Jodphenol, welches ich nach der Vorschrift von Noelting und Stricker²⁾ aus *m*-Nitranilin gewann. Ohne jedoch das Rohmaterial zu reinigen, methyilirte ich es sofort mittels Jodmethyl in einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge in Alkohol auf einem stark siedenden Wasserbade. Das Reaktionsgemisch wurde in viel Wasser gegossen, in Aether aufgenommen und fractionirt. Das *m*-Jodanisol ist ein fast farbloses, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, mit einem an Jodbenzol, nicht aber an Anis erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 244—245° (corr.). Eine Analyse ergab folgenden Jodgehalt.

Ber. Proc.: Jod 54.17.

Gef. » » 54.51.

¹⁾ Reverdin, diese Berichte 29, 997.

²⁾ Noelting und Stricker, diese Berichte 20, 3020.

Bromirung des *o*- und *p*-Jodanisols.

Flüssiges und gasförmiges Brom wirkt beim *o*- und *p*-Jodanisol unter Jodabscheidung und unter Bildung von höher bromirtem Anisol ein. Dasselbe hatte bei beiden denselben Schmelzpunkt (59° bzw. 59.5°) und erwies sich als ein Dibromanisol.

Analyse: Ber. Proc.: Brom 60.15.

Gef. » » 60.26.

Beide Verbindungen ergaben auch dasselbe Mononitroderivat durch Nitriren in kalter rauchender Salpetersäure. Dasselbe krystallisirt aus etwas verdünntem Alkohol in langen seidenglänzenden, schwach gelblichen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $116-117^{\circ}$. Eine Brombestimmung führte zu einem in Anbetracht der geringen analysirten Substanzmenge genügend genauen Resultat:

Ber. Proc.: Brom 51.44.

Gef. » » 50.91.

Die beiden aus dem *o*- und *p*-Jodanisol erhaltenen Dibromanise sind also unter einander identisch und können daher nur das 2,4-Dibromanisol sein. Dieselbe Verbindung wurde auch von Cahours¹⁾ und Körner²⁾ erhalten.

Durch Einwirkung von der berechneten Menge Brom in 3 Th. Chloroform auf eine Lösung von *p*- bzw. *o*-Jodanisol in 5 Theilen Chloroform gelang es leicht, Brom neben Jod einzuführen. Es bildet sich bei dem *p*-Jodanisol das bei 89° schmelzende 2-Brom-4-Jodanisol. Eine Halogenbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

Ber.: Halogensilber 0.4119 g.

Gef.: » » 0.4112 g.

Bei dem *o*-Jodanisol muss der entsprechende Körper, der bei 68° schmilzt, das 2-Jod-4-Bromanisol sein. Eine Analyse ergab:

Ber. Proc.: Brom 25.60, Jod 40.48.

Gef. » » 25.72, » 40.14.

Die Constitution dieser Körper erscheint durch den Verlauf der Reaction bei heftiger Bromirung genügend aufgeklärt. Beide Verbindungen bilden schneeweisse, grosse Tafeln von ausserordentlich grossem Krystallisationsvermögen, und haben die Gestalt von regelmässigen Rhomben.

Bromirung von *m*-Jodanisol.

Flüssiges und gasförmiges Brom wirkt noch heftiger ein, als bei den Isomeren, jedoch ohne Jodabscheidung. Auch hier wurde, um die Einwirkung zu mässigen, in Chloroformlösung gearbeitet. Es bildete sich ein Oel, das weder eine feste Nitroverbindung lieferte, noch sich durch Jodidchloridbildung reinigen liess. Es siedet bei

¹⁾ Cahours, Ann. d. Chem. 52, 331.

²⁾ Körner, Ann. d. Chem. 137, 206.

285—295° unter Zersetzung, ging jedoch im Vacuum constant bei 163—164° über. Es erwies sich als ein Jodbromanisol.

Analyse: Ber. Procente: Brom 25.60, Jod 40.48.

Gef. » » 25.95, » 39.95.

Chlorbromjodanisol.

Bei dem Versuche, das Jodidchlorid des Jodbromanisols zu bilden, erhielt ich zwar in geringer Menge eine gegenüber Jodkalium active Substanz, die jedoch bei der Reduction ein nur zum Theil erstarrendes Oel lieferte. Auch beim Verdunsten der Mutterlange blieb ein zum grössten Theil erstarrender Körper zurück, der von dem anhaftenden Oel auf Thon befreit, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein zwischen 111—112° schmelzendes, schneeweisses Chlorbromjodanisol lieferte. Eine Bestimmung des Gesamthalogengehalts hatte folgendes Ergebniss:

Halogensilber: Berechnet 0.5593 g; gefunden: 0.5572 g.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

256. Victor Meyer und Wilhelm Pemsel: Notiz über eine eigenthümliche Zersetzung des Dijodacetylen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor Jahren machte A. v. Baeyer¹⁾ die Beobachtung, dass das Dijodacetylen sich am Lichte oder beim Erwärmen in einen neuen Körper vom Schmp. 184° verwandelt, und er sprach, in Rücksicht auf das Verhalten des Monobrom- und Monojodacetylen, den Gedanken aus, der neue Körper könne möglicherweise Hexajodbenzol sein. Nun ist vor Kurzem das Hexajodbenzol im hiesigen Laboratorium von Hrn. Rupp²⁾ dargestellt worden, es besitzt aber ganz andere Eigenschaften, schmilzt z. B. bei ca. 350° C. Wir haben nun den von v. Baeyer entdeckten Körper untersucht, indem wir Dijodacetylen in ätherischer oder Ligoölnlösung erwärmten, und haben gefunden, dass er reines Tetrajodäthylen ist.

Er krystallisirt in grossen Prismen vom Schmp. 187° C. und ergab bei der Analyse:

Ber. Proc.: Jod 95.48.

Gef. » » 95.40, 95.57.

Homolka und Stolz³⁾, welche das Tetrajodäthylen aus Acetylenkupfer mit (wohl überschüssigem) Jod darstellten, erhielten das-

¹⁾ Diese Berichte 18, 2276.

²⁾ Diese Berichte 29, 839, Fussnote 3.

³⁾ Diese Berichte 18, 2283.