

schwefliger Säure, bis es intensiv darnach roch. Beim Kochen schied sich Jodoniumjodid in Form eines dicken gelblichen Oeles aus, welches sich nur äusserst schwer löste; allein aus der erkaltenden Lösung krystallisierte das Jodoniumchlorid in farblosen Nadelchen. Wie die Jodosoverbindungen überhaupt, so schied auch das Jodosoanisol aus Jodwasserstoff Jod ab und wurde zu Jodanisol reducirt. Um diesen Vorgang festzustellen, lösten wir etwas Jodkalium in Wasser auf, säuernten mit verdünnter Schwefelsäure an und fügten eine entsprechende Menge Jodosoanisol hinzu. Das sich ausscheidende Oel besass den Siedepunkt des *o*-Jodanisols.

Darstellung von Jodoanisol, dessen Bildung die folgende Gleichung zu Grunde liegt:



Hierzu wurde Jodosoanisol in einem Kolben mit soviel Wasser versetzt, dass ein dünner Brei entstand. In diesen leiteten wir nun so lange Wasserdampf ein, bis kein Jodanisol mehr überdestillirte und alles Jodosoanisol in Lösung gegangen war. Hierauf dampften wir die Lösung auf dem Wasserbade so lange ein, bis eine Probe beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation feiner weisser Nadeln von Jodoanisol hinterliess. Analysen und nähere Angaben über die hier in Kürze erwähnten Körper lassen wir später folgen.

279. P. Jannasch u. M. Naphtali: Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden.

II. Derivate des Phenetidins.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Aus *o*-Jodphenetol erhält man in der von Willgerodt für Jodbenzol angegebenen Weise das Jodidchlorid. Auch dieser Körper zeigte dieselben auffallenden Eigenschaften wie das entsprechende Derivat aus *o*-Jodanisol (cf. vorausgehende Abhandlung). Zunächst ergab das getrocknete Product bei der Titration stets nur die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Procente Cl: 11.02, 11.7 und 10.4 pCt. anstatt 22.32 pCt. für $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{J} \text{---} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Beim Aufbewahren bemerkten wir, dass die Verbindung sich nach kurzer Zeit zersetzt, was sowohl vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft, wie von der Wärme der Umgebung mit abhängt. Aus dem Aufbewahrungsglase entwichen zeitweise, den lose aufsitzenden Stopfen selbstlüftend, salzsäure Dämpfe. Nach Beendigung der Zersetzung hinterblieb eine trübe

rothbraune Flüssigkeit, welche auch in Kältemischungen nicht erstarrte, wie solches bei dem entsprechenden Anisolpräparat der Fall ist (cf. vorausgehende Abhandlung). Diese Flüssigkeit wurde getrocknet und durch Schütteln mit dünner Natronlauge entfärbt. Bei der Destillation ging sie (nur unter schwacher Zersetzung der ersten Tropfen) grösstentheils zwischen 273—278° als schwach gelbliches Oel über, demnach 40° höher siedend, als das Jodphenetol. Dasjenige Oel nun, welches bei der Titration zurückgeblieben war (s. oben), erwies sich mit diesem Körper als gleichartig. Es wurde auch eine grösse Menge desselben aus 10 g gelbem Jodidchlorid durch Schütteln mit schwefriger Säure erhalten und zeigte dieselben Siedetemperaturverhältnisse. Der Gesamtgehalt des gelben Jodidchlorids an Halogen wurde durch eine Analyse bestimmt und zwar durch Wägung des aus demselben nach Carius u. s. f. isolirten metallischen Silbers, wobei 63.20 pCt. statt 62.07 pCt. erhalten wurden. Wegen der raschen Zersetzung der Verbindung und des Umstandes, dass der Körper nicht oder nur sehr schwer umkrystallisierbar ist, erscheint die Differenz von 1 pCt. leicht erklärlich. Dass Chlor und Jod im Verhältniss von 2 : 1 Atom vorhanden sein müssen, zeigte die folgende, mit dem ursprünglichen Rohproduct nach der Methode Jannasch-Kölitz ausgeführte Analyse (vergl. vorherg. Abh.), welche 26.26 pCt. Cl (Theorie = 22.26) und 33.37 pCt. J (Theorie = 39.81 pCt.) lieferte.

Um die Natur der durch Zersetzung des Jodidchlorids entstandenen Flüssigkeit kennen zu lernen, kamen wir auf den Gedanken¹⁾, dieselbe noch einmal in der Art der Jodidchloridbildung zu chloriren. Der Versuch gelang vollkommen. Wir erhielten wieder einen schönen citronengelben Körper von krystallisirter Beschaffenheit. Es spricht alles dafür und kann nun in Folge der viel grösseren Beständigkeit des Körpers sicher durch Analyse bewiesen werden, dass die in Rede stehende Verbindung gleichfalls zwei Chloratome an ein dreiwertig auftretendes Jod-Atom als Seitenkettencomplex gebunden enthält. —

Auch dieser Körper, der erst nach längerem, wenigstens dreiviertelstündigem Einleiten von Chlor entsteht, gab bei der Titration viel zu niedrige Zahlen, nämlich 15.79 pCt., 15.32 pCt. und 14.96 pCt. Cl statt der berechneten 20.17 pCt.

Dieses neue Jodidchlorid zersetzt sich beim Erhitzen auf 103°, das erste Phenetol-Jodidchlorid, $C_6H_4(OCl_2) \cdot JCl_2$, schon bei 68°. Es ist, wenn absolut trocken und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert (klare, chromgelb gefärbte Prismen), über 4 Wochen, vielleicht noch länger, haltbar. Bei geringer Feuchtigkeit zersetzt es sich jedoch auch nach kurzer Zeit unter Salzsäureentwicklung. Es

¹⁾ Ein relativ beständiges Jodidchlorid ist hier zum ersten Mal dargestellt worden (cf. I.).

hinterbleibt zunächst eine Flüssigkeit, die aber in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Nähere Mittheilungen über diese neuen Verbindungen, desgl. über das von uns dargestellte Jodosoderivat, ferner das Jodoniumjodid sowie das Jodophenetol werden wir später machen.

Zum Schluss müssen wir noch erwähnen, dass ganz kürzlich¹⁾ F. Kepler in Stuttgart bei seinem Studium des Phenyljodidchlorids eine ganz gleiche Art der Chlorirung beobachtet hat.

280. P. Jannasch und A. Bartels: Ueber Hexaäthylbenzol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Nachdem von uns vor einiger Zeit eine neue Methode zur Herstellung grösserer Mengen Hexaäthylbenzol aufgefunden und ausgearbeitet worden²⁾), haben wir uns in letzter Zeit mit diesem, eine genauere Untersuchung sehr verdienenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$ eingehender zu beschäftigen begonnen. Nach unserem höchst einfachen Verfahren erhalten wir schon jetzt aus 50 g Benzol in Wechselwirkung mit Aluminiumchlorid und Aether 70—80 g Hexaäthylbenzol, was also einer Ausbeute von über 50 pCt. entspricht. Ueber die Einzelheiten der Darstellung selbst werden wir erst später ausführlichere Angaben bringen. Der Kohlenwasserstoff krystallisiert aus Alkohol in grossen verzweigten Nadeln; man kann bei einiger Vorsicht solche von 10—20 cm erzielen. Der Schmelzpunkt von 126°, sowie der Siedepunkt von 298—299° entsprechen den früheren Angaben, desgleichen sein Verhalten gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure, worin sich der Kohlenwasserstoff zwar vollständig löst, aber beim Eintragen der Flüssigkeit in viel Wasser zum grösseren Theile wieder unangegriffen ausscheidet.

0.2130 g Sbst. lieferten bei der Verbrennung: 0.68689 g CO_2 = 87.93 pCt. C (Theorie = 87.80) u. 0.2381 g H_2O = 12.42 H (Theorie = 12.20). —

Pulverisiert man Hexaäthylbenzol mit wenig Jod zusammen und giebt nun einen Ueberschuss von Brom hinzu, so erhält man nach 12-stündigem Stehen etc. ein farbloses Oel, welches, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten der Flüssigkeit kleine glänzende Blättchen liefert. Nach öfterem Umkrystallisiren geben dieselben eine constant bei 112.5° schmelzende Verbindung, welche unzersetzt bei 325—330° siedet und daher sehr wahrscheinlich mit dem *p*-Dibromtetraäthyl-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1136.

²⁾ Chemiker-Zeitung XXII (1898), S. 105.