

ihnen eine strukturelle Einheit von ganz ungewöhnlicher Größe zukommt. Auch hiermit mag die Unstimmigkeit in den Verhältnis-Zahlen in Verbindung gebracht werden, indem im Bau eines realen Krystalles gegenüber dem Ideal-Gitter der Theorie gewisse Mängel bestehen, deren Bedeutung im Falle der großen Elementarbereiche, also gewissermaßen an einer Grenze, welche dem Zustandekommen eines Krystalles überhaupt gesetzt ist, vielleicht gesteigert ist.

München, Mineralog. Institut der Universität.

81. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: Pseudohalogene, XVIII. Mitteil.¹⁾: Die Reaktion Silberperchlorat und Jod in organischen Medien: Eine neue Methode der Jod-Substitution²⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 20. Januar 1932.)

Vor kurzem erwähnten wir²⁾, daß die gesuchten, zweifellos äußerst reaktions-fähigen Misch-halogene des Typus $\text{Hg} \cdot \text{ClO}_4$ nicht aufgefunden werden, wenn man Silberperchlorat mit Halogenen in organischen Medien behandelt, und daß sich in Tetrachlorkohlenstoff Trichlormethyl-perchlorat bildet, infolge Reaktion des Silbersalzes bzw. der Perchlorsäure mit dem Lösungsmittel. Mittlerweile fanden wir, daß das System $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Chloroform, Hexan, Cyclohexan, Äthylchlorid, flüssigem Chlor und Schwefel-dioxyd auch in mehreren Tagen sich nicht verändert, hingegen in Benzol, Chlor-benzol, Alkohol, Aceton rasch, in Äther, Toluol, Nitro-benzol langsam unter Bildung von Silberjodid reagiert, und versuchten, die Zusammenhänge aufzuklären.

Die Reaktion $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Benzol und ihre Deutung. Da 1 Äquiv. Silberperchlorat in Benzol genau 2 Äquiv. Jod bis zum Stehenbleiben der Jodfarbe verbrauchte und als Reaktionsprodukte je 1 Äquiv. Silberjodid, Perchlorsäure, Jod-benzol gefunden wurde, ist die Reaktionsgleichung — ohne Berücksichtigung der zwischenstufigen Substanzen — in folgender Weise anzusetzen: $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{AgJ} + \text{HClO}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$. Als Primär-prozeß ist direkte Substitution und die Ausschaltung des Jodwasserstoffs durch das Silbersalz denkbar: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{J}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{HJ}$; $\text{HJ} + \text{AgClO}_4 \rightarrow \text{AgJ} + \text{HClO}_4$. Danach würde dem Silberperchlorat die Rolle von Jodsäure oder Ferrichlorid wie bei der üblichen Benzol-Jodierung zufallen. Aber ein prinzipieller Unterschied bleibt insofern bestehen, als unsere Substitutions-Reaktion bei Zimmer-Temperatur, ja noch bei -80° stattfindet, während jene derbere bekanntlich Temperatur- bzw. Druck-Erhöhung beansprucht. Direkte Substitution ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil doch selbst die Reaktion zwischen Brom und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur eines Katalysators bedarf. Eine Andeutung Gombergs⁴⁾, daß es sich hier um eine durch Chlor-tetroxyd katalysierte direkte Jod-Substitution handelt, läßt den stöchiometrischen Bedarf an Silbersalz und Jod außer acht, welchen der Reaktions-ablauf erfordert.

¹⁾ 15., 16., 17. Mitteil.: A. 489, 7 [1931]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 203, 9 [1931]; Ztschr. physikal. Chem. B. (im Druck). ²⁾ Patentanmeldg. 1203 B 790. 30.

³⁾ B. 64, 220 [1931].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 416 [1923].

Wir kommen daher zum Schluß, daß man die Reaktion nur dadurch erklären kann, daß man als 1. Reaktionsphase die Bildung des aggressiven Misch-halogens Jod-perchlorat annimmt und folgern darüber hinaus, daß generell bei der Reaktion $\text{AgClO}_4 + \text{Halogen}$ in den meisten Medien als Primärprodukte die entsprechenden Misch-halogene auftreten. Bildung und Reaktion des Jod-perchlorats mit Benzol sind demnach zu formulieren: $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2 = \text{AgJ} + \text{J} \cdot \text{ClO}_4$; $\text{J} \cdot \text{ClO}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{J} + \text{HClO}_4$. Für die Misch-halogen-Bildung aus Silbersalz und Halogen gibt es zahlreiche Beispiele, wie die Darstellung von Jod-cyan, -azid, -oxycyan⁵⁾, Brom-tricyan-methyl⁶⁾ und die von Feigl⁷⁾ und Mitarbeitern erforschte Reaktion Saccharin-silber + Jod; die Entstehung von Gombergs⁴⁾ Chlortetroxyd findet gleicherweise in dem Erst-auftreten des Misch-halogens $\text{J} \cdot \text{ClO}_4$, das sofort mit einem 2. Mol. Silberperchlorat reagiert, ihre wahrscheinlichste Erklärung.

Auch die 2. Reaktionsphase, nämlich die Einwirkung von $\text{J} \cdot \text{ClO}_4$ auf Benzol, hat zahlreiche Vorbilder, vor allem die Jod-Substitution mit Chlor-jod, Jod-oxycyan⁸⁾. Aber auch die Substitutionswirkung scheinbar sehr verschiedenartiger Körper, wie von Brom-acetamid⁹⁾, allen Halogen-Stickstoff-verbindungen, der unterchlorigen Säure und ihrer Salze¹⁰⁾, ist die gleiche Äußerung von Misch-halogenen, von unsymmetrischen Halogenen, zusammengesetzt aus zwei verschiedenen negativ 1-wertigen Resten, die unserer Pseudo-halogen-Regel entsprechen³⁾. Den unanfechtbaren Beweis für das Auftreten des $\text{J} \cdot \text{ClO}_4$ werden wir im Rahmen einer weiteren Mitteilung führen durch die Fixierung an Alkene, wodurch Additionsprodukte entstehen, die Jod und den ClO_4 -Rest in α -Stellung enthalten. Weiter wird mitgeteilt werden, inwieweit andere Salze als AgClO_4 zu derartigen Umsetzungen befähigt sind.

Die Verwendung der Reaktion $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ zu Substitutionen. Die Bedeutung des neuen Verfahrens zur Einführung von Jod in organische Verbindungen beruht auf der milden und glatten Reaktion und dem großen Verwendungskreis. Auch feste Stoffe können in ätherischer Lösung angewandt werden. Es ist aber notwendig, Maßnahmen zur Abfuhr der durch die Wasserstoff-Ablösung entstandenen wasser-freien Perchlorsäure zu treffen, die als starkes Oxydationsmittel Nebenreaktionen betätigen kann. Durch Zusatz von Magnesium- oder Calciumoxyd bzw. -carbonat, deren Perchlorate das Neutralisations-Wasser koordinativ äußerst stark binden¹¹⁾, lässt sich die Nebenwirkung der Perchlorsäure wie des Wassers beseitigen, das selbst mit $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ reagiert: $6\text{AgClO}_4 + 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{HClO}_4 + 5\text{AgJ} + \text{AgJO}_3$.

Auf diese Weise bildet sich, um einige Beispiele anzuführen, aus Chlor-benzol *p*-Chlor-jod-benzol, aus Toluol *o*-Jod-toluol, aus Naphthalin α -Jod-naphthalin, aus Phenol *p*-Jod-phenol. In entsprechender Weise erhielten wir durch Übertragung auf das System $\text{AgClO}_4 + \text{Br}_2$ aus Benzol Brom-benzol, aus Brom-benzol *p*-Dibrom-benzol, aus Nitro-

⁵⁾ Birckenbach u. Linhard, B. **63**, 2544 [1930].

⁶⁾ Birckenbach u. Huttner, B. **62**, 153, 2066 [1929].

⁷⁾ Monatsh. Chem. **49**, 417 [1928], **53/54**, 508 [1929].

⁸⁾ Birckenbach u. Linhard, B. **64**, 961, 1076 [1931].

⁹⁾ A. W. v. Hofmann, B. **15**, 408 [1882]; Wohl, B. **52**, 51 [1919].

¹⁰⁾ Straus, Kollet u. Heyn, B. **63**, 1868 [1930].

¹¹⁾ H. W. Willard u. G. F. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2255 [1922], haben vom wasser-freien Magnesiumperchlorat festgestellt, daß es als Trocknungsmittel fast ebenso wirksam ist wie P_2O_5 .

benzol *m*-Brom-nitro-benzol. Präparativ besonders wertvoll ist, daß in allen untersuchten Fällen vorzugsweise reine *o*- bzw. *p*-Produkte gewonnen wurden.

Die Substituierung des Toluols kann im Kern und in der Seitenkette erfolgen. Im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt fast ausschließlich Kern-Substitution; läßt man dagegen am Licht $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ und Toluol reagieren, so verringert sich die Ausbeute an *o*-Jod-toluol, und es resultiert Teer. Wir schließen daraus, daß neben Jod-toluol auch Benzyljodid entsteht, das kraft seines reaktiven Jods sich mit Silberperchlorat zu Silberjodid und Benzyl-perchlorat umsetzt, durch dessen Oxydation durch die ClO_4^- -Gruppe Teer entsteht.

Einen ähnlichen Reaktionsweg nimmt $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Aceton. In raschem Gang werden 2 Äquiv. Jod auf 1 Äquiv. Silbersalz verbraucht, und beim Abdestillieren des überschüssigen Acetons nimmt man den charakteristischen Geruch des Jod-acetons wahr. Es bleibt eine kohlige, schwarze Masse zurück, die auch Scholl und Matthaiopoulos¹²⁾ beim Behandeln von Aceton mit Jod und Jodsäure erhielten. Auch hier nehmen wir eine weitere Umsetzung zwischen Jod-aceton und Silberperchlorat und des gebildeten Perchlorat-acetons an.

Nach Gomberg (l. c.) wirkt Jod auf Silberperchlorat in Äther bei 0° unter Bildung einer ca. *o*.*i*-*n*. Chlortetroxyd-Lösung. Wir arbeiteten bei Zimmer-Temperatur und fanden, daß die Reaktion dann anders verläuft. Nachdem das Jod verbraucht war, zeigte die Lösung keine oxydierende Wirkung mehr, wie Gombergs Lösungen. Aber entgegen unseren sonstigen Umsetzungen war in diesem Fall auch nur pro Äquiv. AgClO_4 ungefähr 1 Äquiv. J verbraucht worden. Wenn sich auch kein bestimmtes Reaktionsprodukt fassen ließ, da offenbar eine Anzahl teils jod-freier, teils jod-haltiger, umständlich identifizierbarer Stoffe entsteht, so bot doch der stark reduzierende Wasser-Auszug — Silbersalze werden zu Silber reduziert — Anhalt zu einer Erklärung. Primär wird Jod-perchlorat gebildet, das mit Äther reagiert, teilweise auch mit weiterem Silberperchlorat. Aus dem Äther entsteht α -Jod-äther, aus diesem mit Silberperchlorat Äther-perchlorat, das durch Wasser sehr rasch zum Halbacetal des Acetaldehyds verseift wird, das reduzierend wirkt. Auch die Einwirkung von Jod-oxycyan auf Äther verläuft ähnlich unter Bildung von Äther-isocyanat⁸⁾. Der Unterschied zwischen Gombergs und unseren Ergebnissen läßt sich so deuten, daß unter dem Einfluß der höheren Temperatur, die auch von Gomberg festgestellte, zu 15 % angegebene Nebenreaktion zur Hauptreaktion wird.

Mit Alkoholen (Methyl-, Äthylalkohol) wird in rascher Reaktion das H-Atom der OH-Gruppe ersetzt, so daß Ester der unterjodigen Säure entstehen. Sie zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodausscheidung, sind aber bei tiefen Temperaturen, z. B. -80° , stabil; beim Warmwerden dieser kalten Lösungen tritt unter Zersetzung wieder Jod auf. Die Existenz dieser Ester stellten wir durch Anlagerung an Doppelbindungen sicher und erhielten z. B. aus dem auf -80° gekühlten Reaktionsgemisch von $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Methylalkohol durch Zusatz von Cyclohexen den Methyläther des 2-Jod-cyclohexanols-(1), das Anlagerungsprodukt von Methylhypojodit an Cyclohexen, das mit dem von Brunel¹³⁾ auf anderem Wege

¹²⁾ B. 29, 1557 [1896].

¹³⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 6, 221 [1905].

erhaltenen völlig identisch war. Ausbeute 90%. Die rückgängige Jodausscheidung der alkohol. Alkylhypojodit-Lösungen beim Warmwerden kommt folgendermaßen zustande: Durch Abspaltung von Jodwasserstoff entsteht Aldehyd, der sofort mit einem weiteren Alkylhypojodit unter Bildung des Alkylesters der betreffenden Säuren und Jodwasserstoff reagiert, wobei der gebildete Jodwasserstoff sofort mit Alkylhypojodit reagiert unter Jodausscheidung. Im Falle des Äethylalkohols konnte auch die Bildung von Äthylacetat festgestellt werden.

Es war zu vermuten, daß sich Phenol wie Alkohole verbält. In der Tat hat es mit ihnen die große Reaktionsgeschwindigkeit gemeinsam. Aber alle Versuche, den dem Methyläther des 2-Jod-cyclohexanol-(1) entsprechenden Phenyläther auf gleichem Wege zu erzielen, scheiterten. Immer konnte nur *p*-Jod-phenol als Reaktionsprodukt festgestellt werden. Trotzdem ist es höchst wahrscheinlich, daß auch im Falle des Phenols primär Phenylhypojodit auftritt, das sich rasch in *p*-Jod-phenol umlagert¹⁴⁾. Es läßt sich mit dieser Vorstellung die Bildung von *p*-Jod-phenol allein besser erklären, denn bei der direkten Jodierung mit Jod und Jodsäure entsteht ein Gemisch von *o*-, *p*-Jod-phenol, Dijod-phenol und 2.4.6-Trijod-phenol.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in organischen Medien. Da es sich um eine 2-stufige Reaktion handelt, so kann für die Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung sowohl die 1. wie die 2. Reaktion bestimmt sein. Für die erste Reaktion, die Umsetzung von Jod mit Silber-perchlorat, ist der Lösungszustand des Jods maßgebend, wie Feigl¹⁵⁾ zeigen konnte. Aus diesem Grunde erfolgt in Chloroform, *n*-Hexan, Cyclohexan, Chloräthyl keine Umsetzung, da sich darin Jod violett löst, nach Feigl in der „reaktionsträgen Form“. Für die Geschwindigkeit der 2. Reaktionsstufe ist der Widerstand entscheidend, den das Lösungsmittel der Substitution entgegensezt. Auf diese Tatsache ist die langsame Umsetzung in Äther zurückzuführen, welche sofort rascher wird, wenn man einen sehr reaktionswilligen Körper zusetzt. So reagieren ungefähr 10-proz. Lösungen von Benzol, Naphthalin, Phenol in Äther sehr rasch, da in diesem Fall die 2. Stufe schnell abläuft; der rasche Ablauf der 1. Reaktion ist durch die braune Farbe der ätherischen Jodlösung selbstverständlich. Auch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von Nitro-benzol ist leicht verständlich, da die Nitrogruppe weitere Substitution erschwert. Soweit das vorliegende bescheidene Material Schlufgerungen zuläßt, ergibt sich, daß aliphatische Substanzen mit einem positiven Wasserstoffatom sehr leicht von Jod-perchlorat angegriffen werden. Unter den aromatischen Verbindungen fällt der geringe Widerstand des Benzols gegenüber Jod-perchlorat auf, das sowohl in ätherischer Lösung als auch für sich allein rascher reagiert als Chlor-benzol und Toluol unter sonst gleichen Umständen.

Beschreibung der Versuche.

Die Reaktion $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Benzol.

Nachweis der Reaktionsprodukte: Zur Suspension von Silber-perchlorat in 100 ccm Benzol (Überschuß) wurde eine eingestellte benzolische

¹⁴⁾ In diesem Zusammenhang erinnern wir an die Umwandlung von β -Phenylhydroxylamin in *p*-Amino-phenol, an die Benzidin-Umlagerung, an den Übergang von Diazoamino-benzol in *p*-Amino-azobenzol.

Jodlösung bis zum Stehenbleiben der Jodfarbe zutropfen gelassen, was etwa 10—15 Min. dauerte. Das entstandene Jodsilber wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, gewogen.

Die Bestimmung der Perchlorsäure erfolgte durch Extraktion des Benzols mit Wasser und Titration der wäßrigen Säure-Lösung. (Qualitativer Nachweis als Kalium- bzw. Nitron-perchlorat.)

$0.8260 \text{ g AgClO}_4 = 3.98 \text{ MM}$ (= Millimole) verbraucht. $19.95 \text{ ccm } 0.4\text{-n. Jodlösg.} = 7.98 \text{ MM J}$; Verhältn.: $\text{AgClO}_4 : \text{J} = 1 : 2.005$. — Gewog. $0.8860 \text{ g AgJ} = 3.77 \text{ MM}$. — $0.8260 \text{ g AgClO}_4 = 3.98 \text{ MM}$ verbraucht. $38.2 \text{ ccm } n/10\text{-NaOH} = 3.82 \text{ MM HClO}_4$.

Im Falle der Zugabe von Calciumcarbonat, zwecks Neutralisation der Perchlorsäure, wurde dessen Verbrauch durch Lösen des unbenötigten Restes in einem Überschuß Salzsäure und Rücktitration mit Lauge ermittelt.

$1.1603 \text{ g AgClO}_4 = 5.60 \text{ MM}$ verbraucht. $27.17 \text{ ccm } 0.4 \text{ n. Jodlösg.} = 10.87$ (ber. 11.20) MM J. — $0.4352 \text{ g CaCO}_3 = 4.32 \text{ MM}$. Vorgelegt $50 \text{ ccm } n/10\text{-HCl}$; verbr. $19.36 \text{ ccm } n/10\text{-NaOH}$. Demnach vorhanden 1.53 MM CaCO_3 , verbr. $4.32 - 1.53 = 2.79 \text{ MM CaCO}_3$.

Jodierung von Benzol: $22 \text{ g Silberperchlorat, } 10 \text{ g Calciumcarbonat, in } 100 \text{ ccm Benzol (Überschuß)}$ suspendiert, wurden portionsweise mit 25 g Jod unter Kühlung (Wärme-Entwicklung) versetzt. Die Reaktion dauerte $1/4$ Stde. Vom Jodsilber wurde abfiltriert, das Filtrat 3-mal mit Wasser extrahiert, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Es gingen bei 184° $16 \text{ g Jod-benzol} = 80\%$ über, das über Phenyljodid-chlorid und Jodoso-benzol in Jodoso-benzol-acetat vom Schmp. 158° übergeführt wurde.

p-Chlor-jod-benzol aus Chlor-benzol: Die Reaktion in Chlor-benzol, in gleicher Weise, mit gleichen Mengen durchgeführt, benötigt 8—10 Stdn. zum Ablauf trotz Röhrens. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie bei Benzol. Ausbeute an *p*-Chlor-jod-benzol 95 %. Schmp. des aus Alkohol umkristallisierten Produktes 55° .

o-Jod-toluol aus Toluol: Auch im Falle des Toluols erfolgte die vollständige Umsetzung erst in einigen Stdn. Ausbeute an *o*-Jod-toluol 65 %. Sdp. $209-210^\circ$.

p-Jod-phenol aus Phenol: Zur ätherischen Phenol-Lösung gab man Silberperchlorat und Magnesiumcarbonat und dann die berechnete Menge Jod, welche sofort verbraucht wird. Aus dem Reaktionsgemisch wurden Phenol und Jod-phenol mit Natronlauge ausgeschüttelt, nach dem Ansäuern wieder mit Äther aufgenommen, die Äther-Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und das ganze im Vakuum destilliert, wobei nach dem Phenol Jod-phenol übergeht in einer Ausbeute von 80 %. Schmp. (aus Wasser umkristallisiert) 94° .

α -Jod-naphthalin aus Naphthalin: Da bei dem Jodierungsverfahren Flüssigkeiten vorliegen müssen, so wählten wir eine konz. ätherische 50-proz. Naphthalin-Lösung, da Äther einigermaßen widerstandsfähig gegenüber $\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ ist. Man kann die Reaktion auch in geschmolzenem Naphthalin vornehmen. Es wurden zugefügt 0.1 Mol. Silberperchlorat, 0.2 Mol. Jod, 0.1 Mol. Magnesiumoxyd. Das Jod war in ungefähr 2 Stdn. verbraucht. Die Weiterverarbeitung erfolgte in der gewöhnlichen Weise. Äther und überschüssiges Naphthalin wurden abdestilliert, und bei 302° ging α -Jod-naphthalin über. Ausbeute 85 %.

Brom-benzol aus Benzol: Zur Aufschämmung von Silberperchlorat und Magnesiumoxyd in Benzol wurde aus einer Bürette Brom zugebracht; die Bromfarbe verschwindet augenblicklich. Aus dem Reaktionsgemisch wurde Brom-benzol herausdestilliert, Sdp. 153—154°, Ausbeute 60 %. Bei einem Versuch, bei dem Silberperchlorat durch Natriumperchlorat ersetzt wurde, konnte kein Brom-Verbrauch festgestellt werden.

p-Dibrom-benzol aus Brom-benzol: In analoger Weise wurde in Brom-benzol sofort *p*-Dibrom-benzol erhalten. Schmp. (aus Alkohol umkrystallisiert) 88°. Ausbeute 85 %.

m-Brom-nitro-benzol aus Nitro-benzol: Zur Beschleunigung der Reaktion wurde das Gemisch nach Zusatz des ber. Broms auf dem Wasserbade erwärmt. Auf diese Weise war die Reaktion in ca. 2 Stdn. beendet. Das *m*-Brom-nitro-benzol wurde abdestilliert. Sdp. 253—254°. Ausbeute 75 %.

$\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Aceton: Die Calciumcarbonat enthaltende Aufschämmung verbrauchte anfänglich Jod langsamer, später sehr schnell bis auf 1 AgClO_4 2 J aufgegangen waren, so wie bei der Reaktion zwischen Brom und Aceton. Außer dem Geruch des Jod-acetons war keine Feststellung zu machen, da beim Eindampfen der Lösung eine kohlige Masse hinterblieb, aus der selbst im Vakuum nichts herausdestillierte.

$\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Äther: Im Laufe von 24 Stdn. wurde fast auf 1 Mol. AgClO_4 1 Mol. J verbraucht und bei der Analyse alles Jod als AgJ gefunden.

10.0 g AgClO_4 = 48.23 MM. verbraucht. 5.5 g J = 43.30 MM.; Verhältn. 1 : 0.9. — Erhalt. 9.679 g AgJ = 41.22 MM.

Da die wäßrige Extraktion aus Äther beim Versuch der Titration mit Lauge sofortige Reduktion des überschüssigen Silberperchlorats zu Silber ergab, wurde das Silbersalz mit Kaliumbromid entfernt und jetzt erst die Perchlorsäure mit Lauge titriert.

Angew. 2.260 g J = 17.81 MM.; AgClO_4 im Überschüß; verbr. 18.1 ccm $n/1\text{-NaOH}$ = 18.1 MM. HClO_4 .

Das gleiche ergaben Versuche, bei denen die entstandene Perchlorsäure durch den Verbrauch von Magnesiumoxyd bzw. Calciumcarbonat (im Überschüß) gemessen wurde.

Angew. 5.5 g J = 43.30 MM.; 2.00 g MgO = 49.60 MM. Vorgelegt 100 ccm $n/1\text{-H}_2\text{SO}_4$, verbr. 54.50 ccm $n/1\text{-NaOH}$. Noch vorhanden MgO: 22.75 MM.; daher verbr. 27.85 MM. MgO.

Der mit Wasser extrahierte Äther wurde sorgfältig fraktioniert destilliert. Allein es wurden gegen Ende (bei 58°) — selbst bei Anwendung von mehr Ausgangsmaterial — nur wenige Tropfen einer durch Jodausscheidung braun gefärbten Flüssigkeit erhalten, die nicht näher untersucht wurde, wie der wäßrige Auszug auch.

$\text{AgClO}_4 + \text{J}_2$ in Methyl- und Äthylalkohol: Jod wird in rascher Reaktion verbraucht; der Jodverbrauch ist von der Temperatur abhängig.

Bei 20°: 3.451 g AgClO_4 = 16.64 MM. verbraucht. 2.610 g J = 20.57 MM. Verhältn. 1 : 1.24. — Bei 0°: 1.761 g AgClO_4 = 8.49 MM. verbraucht. 1.670 g J = 13.16 MM. Verhältn. 1 : 1.55. — Bei —80°: 1.138, 0.764 g AgClO_4 = 5.49, 3.68 MM. verbraucht. 1.375, 0.929 g J = 10.83, 7.31 MM. Verhältn. 1 : 1.97, 1 : 1.99.

Wärmte sich eine bei —80° erhaltene Alkylhypojodit-Lösung an, so schieden sich große Mengen Jod ab, und im Fall des Äthylalkohols war die Bildung von Äthylacetat am Geruch zu erkennen.

Darstellung des 2-Jod-cyclohexanol-(1)-methyläthers: In die auf -80° gekühlte Lösung von 10 g Silberperchlorat in ca. 100 ccm Methylalkohol wurden 10 g Calciumcarbonat suspendiert und dann portionsweise 11 g Jod zugesetzt. Die schwach gelbliche Lösung (Methylhypojodit) wurde mit 6 ccm über Natrium destilliertem Cyclohexen versetzt, worauf die gelbliche Farbe sofort verschwand. Beim Warmwerden der Reaktionsmischung trat keine Jodabscheidung ein. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers wurden ungefähr $\frac{2}{3}$ des Methylalkohols abdestilliert und der Rest mit Wasser versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Öl der Vakuum-Destillation unterworfen. Sdp.₁₀ 98°, Sdp.₁₈ 102–104°. Ausbeute 90%.

0.4041 g Sbst.: 0.5212 g CO₂, 0.1860 g H₂O. — Jodgehalt, ermittelt durch Verseifen mit alkohol. KOH und Titrat. des Jod-Ions: 2.1499 g Sbst.: 88.74 ccm n/10-AgNO₃-Lösg.

C₇H₁₅OJ. Ber. C 35.0, H 5.46, J 52.88. Gef. C 35.17, H 5.15, J 52.39.

82. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, 5. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Phosphorescenz adsorbiert fluoreszierender Farbstoffe und ihre Beziehung zu reversiblen und irreversiblen Struktur-Änderungen der Gele.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg; vorgetragen am 28. Mai 1931 auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien.] .
(Eingegangen am 23. Januar 1932.)

Wir untersuchen gegenwärtig die Beeinflussung der Fluorescenz-Helligkeit des Chlorophylls in der lebenden Pflanze durch Änderung der physikalischen und chemischen Umgebungs-Bedingungen¹⁾. Als Vorarbeit dazu, schien es uns wichtig, das Luminescenz-Verhalten adsorbiert, fluoreszierender Farbstoffe an Grenzflächen organischer Stoffe, insbesondere hochpolymerer Naturstoffe, wie Cellulose und Eiweiß, zu beobachten. Die bisher nur an anorganischen Grenzflächen (Silica-Gel, Aluminiumhydroxyd) gewonnenen Erfahrungen sind in den vorhergehenden Mitteilungen²⁾ veröffentlicht. Auch bei den organischen Adsorbaten gehen wir wieder von den einfachsten Versuchs-Bedingungen aus, indem wir die Farbstoff-Adsorbate vorerst völlig trocknen und evakuieren; unter diesen Umständen ist die Fluorescenz und die Phosphorescenz der organischen Adsorbate kaum abweichend von der Photoluminescenz der an Kieselsäure oder Aluminiumhydroxyd adsorbierten Farbstoffe. Eine bedeutsame Ausnahme macht indessen das Verhalten gegenüber Sauerstoff. Die außerordentliche Sauerstoff-Empfindlichkeit der Phosphorescenz und die geringere der Fluorescenz bei den Silica-Gel- und Aluminiumhydroxyd-Adsorbaten ist bei den trocknen organischen Farbstoff-Adsorbaten überhaupt nicht vorhanden.

Dadurch bietet sich eine bequeme Arbeitsweise die Phosphorescenz und Fluorescenz von gefärbten Cellulose- und Eiweiß-Präparaten, wie Papierstreifen, Wollstoffen, Seide usw., zu untersuchen. Es ist nicht nötig, die

¹⁾ Naturwiss. 19, 964 [1931].

²⁾ B. 64, 2053, 2677 [1931].