

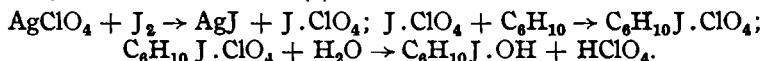
**263. Lothar Birckenbach, Josef Goubeau und Emil Berninger: Über die Reaktion von Silbersalzen einbasischer Säuren mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen, XXI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis der Pseudohalogene.**

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

(Eingegangen am 28. Juli 1932.)

In unserer letzten Mitteilung<sup>2)</sup> legten wir dar, daß bei der Umsetzung von Silberperchlorat und Jod in organischen Medien primär das Mischhalogen Jod-perchlorat ( $J\cdot ClO_4$ ) entsteht, das zufolge seines Halogen-Charakters organische Stoffe sogleich substituiert. Besteht diese Auslegung zu Recht, so wird sich bei Vornahme jenes Umsetzungsprozesses in Gegenwart einer ungesättigten Verbindung das Anlagerungsprodukt von Jod-perchlorat an die Doppelbindung, ein  $\alpha$ -Jod-perchlorsäure-ester, erzielen lassen, da Halogene auf gesättigte Kohlenwasserstoffe substituierend einwirken, während sie sich an ungesättigte anlagern.

Als ungesättigte Verbindung wurde Cyclohexen gewählt; es verbraucht, wie Blindversuche lehrten, kaum Jod, auch nicht in Gegenwart von Silberjodid. Eine mögliche Stellungs-Isomerie der Anlagerungsprodukte blieb außer acht. In der Tat erhielten wir als Umsetzungsprodukt von Silberperchlorat und Jod in Gegenwart von Cyclohexen den Perchlorsäure-ester des 2-Jod-cyclohexanol-(1), den wir durch Verseifung mit Wasser<sup>3)</sup> in das 2-Jod-cyclohexanol-(1) überführten:



Hierdurch dürfte für die Existenz von Jod-perchlorat der Beweis erbracht sein.

Diese Erkenntnis hat den Anstoß gegeben, eine Reihe von Silbersalzen mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen zu behandeln, um zu prüfen, ob diese Umsetzung sich ganz allgemein über die Bildung von Verbindungen des Mischhalogen-Typus wie Jod-perchlorat vollzieht. Daß dies wahrscheinlich ist, zeigt schon eine früher hier ausgeführte Umsetzung von Silbercyanat, Jod und Cyclohexen an<sup>4)</sup>, wobei sich [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat, das Anlagerungsprodukt des Jod-oxycyanats, in nahezu quantitativer Ausbeute bildete und weiterhin die von Brunel<sup>5)</sup> beim Behandeln von Quecksilberchlorid und -bromid mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen hieran erzielte Anlagerung von Jodchlorid und -bromid. Wir besprechen nachstehend unsere Ergebnisse mit Silbersalzen einbasischer Säuren und werden später über Versuche berichten, bei denen mehrbasische Silbersalze und auch andere Schwermetallsalze zu Substitutionszwecken, wie zur Anlagerung verwandt wurden.

**Silberchlorid:** Das primär entstehende Chlor-jod lagerte sich an Cyclohexen an unter Bildung von 1-Chlor-2-jod-cyclohexan.

**Silbernitrit:** Es bildete sich über Nitryljodid 1-Jod-2-nitro-cyclohexan.

<sup>1)</sup> XX. Mitteil.: B. 65, 1071 [1932].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. 65, 395 [1932].

<sup>3)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. 64, 222 [1931].

<sup>4)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. 64, 961 [1931].

<sup>5)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 6, 229 [1905].

**Silbernitrat:** Es erfolgte kaum Umsetzung, selbst nicht bei Wasserbad-Wärme. Aber nach der Beobachtung bei der Umsetzung von Silbernitrat mit Jod in Benzol, welche analog der früher besprochenen<sup>3)</sup> des Silberperchlorats in Benzol, nur bedeutend langsamer, vor sich geht, sind wir überzeugt, daß auch die Umsetzung von Silbernitrat mit Jod über Jod-nitrat vor sich gehen muß. Das Versagen der Versuche mit Cyclohexen führen wir auf das Nichtvermögen des Jod-nitrats sich anzulagern zurück, wodurch der Umsetzungsprozeß zum Stillstand kommt. Diese Auffassung stützen auch die Versuche von Carlsohn<sup>4)</sup>, der aus Silbernitrat und Jod in Pyridin Jod-(di)-pyridin-nitrat erhielt, das Einwirkungsprodukt von Jod-nitrat auf Pyridin.

**Silberjodat:** Das Anlagerungsprodukt des Jod-jodats konnte nicht isoliert werden, wohl aber eine Substanz, die aller Wahrscheinlichkeit nach ein Reaktionsprodukt des Jodsäure-esters mit dem Äther darstellt. Ansätze ohne Äther, in Benzol oder reinem Cyclohexen, lieferten Substanzen, die sich bei Versuchen, sie aus der Lösung zu gewinnen, unter Jod-Ausscheidung und Verkohlung zersetzen, ein Fingerzeig für die stark oxydierende Wirkung des Jodsäure-esters.

**Silberperjodat:** Die Isolierung des Reaktionsproduktes der an sich glatt verlaufenden Reaktion glückte nicht, da bei solchen Versuchen durch Oxydation des Perjodat-Restes Zersetzung des Moleküls unter Jod-Ausscheidung und Verkohlung eintrat.

**Silbercyanid:** Die glatt und schnell verlaufende Reaktion führte zu Jod-cyan, das bekanntlich kein Anlagerungsvermögen an Doppelbindungen zeigt<sup>5)</sup>.

**Silberrhodanid:** Es setzt sich bekanntlich mit Jod zu freiem Rhodan um. Sehr wahrscheinlich ist, daß diese Umsetzung über das Zwischenprodukt Jod-rhodan erfolgt. Um dieses Zwischenprodukt an Cyclohexen zu binden, muß es der Reaktionsmöglichkeit mit Silberrhodanid möglichst entzogen werden. Dauernder Jod-Überschuß führte zum Ziel. So wurde bei portionsweiser Zugabe von Silberrhodanid zu einer Lösung von Jod in einem Cyclohexen-Äther-Gemisch das Anlagerungsprodukt des Jod-rhodans an Cyclohexen, [2-Jod-cyclohexyl]-rhodanid, gewonnen, wo hingegen beim Eintragen von Jod in eine Silberrhodanid-Aufschlämmung im gleichen Gemisch zum größten Teil freies Rhodan sich bildete.

**Silberacetat:** In rascher Reaktion entstand das Acetat des 2-Jod-cyclohexanol-(1), das Anlagerungsprodukt des Jod-acetats.

In diesem Falle schien uns eine Untersuchung wichtig, ob das empfindliche Zwischenprodukt wenigstens für kurze Zeit in Lösung haltbar ist, da Schützenberger<sup>6)</sup> eine Darstellung für Chlor- und Jod-acetat gibt, die allerdings Aronheim<sup>7)</sup> und Grandmougin<sup>10)</sup> fragwürdig erscheint. Andererseits vermochten Simonini<sup>11)</sup> und Wieland und Fischer<sup>12)</sup> bei der Ein-

<sup>3)</sup> Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv-einwertigen Jods, Leipzig 1932, Verlag Hirzel.

<sup>4)</sup> vergl. Brunel, l. c. Dieser Autor erzielte unter Verwendung von Quecksilbercyanid die gleichen Ergebnisse.

<sup>5)</sup> A. 120, 113 [1861]; Compt. rend. Acad. Sciences 66, 1340 [1868], 67, 47 [1868].

<sup>6)</sup> B. 12, 26 [1879]. <sup>10)</sup> Rev. Chim. ind. 40, 322 [1931].

<sup>11)</sup> Monatsh. Chem. 18, 320 [1892]; Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien Kl. II b, 102, 59 [1893].

<sup>12)</sup> A. 446, 49 [1926].

wirkung von Jod auf Silberacetat ein Zwischenprodukt zu fassen, bei dem es sich um eine Molekülverbindung von Silberacetat und Jod-acetat handelt, in welcher das Jod- oder Silber-atom wahrscheinlich als Zentralatom fungiert.

Wir setzten bei  $-80^{\circ}$  Silberacetat und Jod in rein ätherischer Lösung um, filtrierten bei dieser Temperatur vom Silberjodid und -acetat ab und fügten erst jetzt nachträglich Cyclohexen zu. Aus der Lösung konnte wie früher das Acetat des 2-Jod-cyclohexanols-(I) isoliert werden. Über die ursprüngliche Bildung und Anwesenheit von Jod-acetat kann durch diesen Beweis kein Zweifel mehr sein. Da sich die Lösung frei von Silbersalz erwies, so war Jod-acetat nicht in Form der oben erwähnten Molekülverbindung vorhanden, sondern in freiem Zustand vermutlich geschützt durch die tiefe Temperatur und durch die Gegenwart von Äther oder von überschüssigem Jod. In ähnlicher Weise beabsichtigen wir, Versuche zur Darstellung und womöglich zur Isolierung der freien Mischhalogene bei den anderen Silbersalzen auszuführen.

**Silberbenzoat:** Als Resultat der glatten, raschen Umsetzung ging das Benzoat des 2-Jod-cyclohexanols-(I) hervor, das Anlagerungsprodukt des Jod-benzoats.

Betrachtet man die Ergebnisse bei den bisher untersuchten Silbersalzen unter Einbeziehung von Silbercyanat<sup>4)</sup> und Quecksilberbromid<sup>5)</sup>, so resultiert, daß in 8 von den 12 untersuchten Fällen in glatter Reaktion das Anlagerungsprodukt des betreffenden Anionen-jodids sich bildete. In einem Fall (Cyanid) blieb die Reaktion bei der Bildung des Mischhalogens stehen. In 2 weiteren Fällen (Jodat und Perjodat) entstanden Produkte, die kaum einen Zweifel lassen, daß sie durch Weiterreaktion der primären Anlagerungsverbindungen mit dem Äther oder überschüssigem Cyclohexen entstanden sind. Nur in einem Falle (Nitrat) erfolgte überhaupt keine Umsetzung. Aus diesen Tatsachen läßt sich zusammenfassend schließen, daß durchweg bei der Einwirkung von Jod auf Silbersalze einbasische Säuren als erstes Reaktionsprodukt das Jodid der betreffenden Anionen auftritt; diese Mischhalogene besitzen — mit Ausnahme von Jod-cyan und vermutlich auch Jod-nitrat — die Eigenschaft, sich gleich den Halogen-Molekülen (Ausnahme  $J_2$ ) an Cyclohexen anzulagern.

### Beschreibung der Versuche.

**Silberjodid-Jod-Cyclohexen:** Durch Blindversuche mit einer Lösung von 0.010 g Jod in 5 ccm Cyclohexen und 95 ccm Äther wurde der Nachweis erbracht, daß sich bei Zimmer-Temperatur selbst innerhalb einer Woche keine Reaktion zwischen den Teilnehmern vollzieht. Dieser Versuch mit 1 g Jod und 10 g Silberjodid wiederholt, ergab selbst nach  $\frac{1}{4}$  Jahr keinen merklichen Jod-Verbrauch durch Cyclohexen.

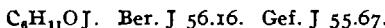
**Silberperchlorat-Jod-Cyclohexen:** Beim Zufüßenlassen einer ätherischen Jod-Lösung zu einer Aufschämmung von  $AgClO_4$  in Cyclohexen-Äther bis zum Stehenbleiben der Jod-Farbe ergab sich, daß pro Mol  $AgClO_4$  2 Mole J verbraucht werden.

$$2.7860 \text{ g } AgClO_4 \text{ (13.44 Millimole)} : 3.370 \text{ g J (26.55 M. M.)} = 1:1.98.$$

Zu einer Aufschämmung von 0.1 Mol  $AgClO_4$  in der erforderlichen Menge Cyclohexen-Äther wurden portionsweise 0.2 Mole Jod unter Rühren eingetragen. Die Umsetzung war nach  $\frac{1}{2}$  Stde. beendet. Der gebildete Perchlorsäure-ester des 2-Jod-cyclohexanols-(I) ließ sich nicht

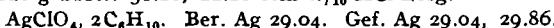
isolieren, da beim Einengen Jod-Ausscheidung und Verkohlung durch innere Oxydation eintrat; er wurde daher durch kurzes Schütteln mit Wasser verseift — die dabei entstehende Perchlorsäure trat durch Schlierenbildung in Erscheinung<sup>3)</sup>. Nach dem Trocknen und Vertreiben des Äthers hinterblieben die farblosen Krystalle von 2-Jod-cyclohexanol-(1). Ausbeute 70 %. Schmp. 41—42°, nach dem Umlösen aus Benzol, in Übereinstimmung mit dem Werte von Brunel<sup>13)</sup>.

Der Jod-Gehalt wurde gleichwie in der Folge durch mehrstdg. Erhitzen mit alkohol. KOH und potentiometrische Titration des Jod-Ions ermittelt. — 0.4430 g Sbst.: 19.43 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.



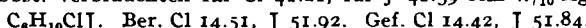
Nebenbei mag Erwähnung finden, daß bei der Zugabe von Cyclohexen zu einer gesättigten Lösung von Silberperchlorat in Äther weiße Krystalle sich ausschieden, welche sich als Silberperchlorat-di-cyclohexenat erwiesen. Es ist im Gegensatz zum wasser-freien Silberperchlorat kaum hygroskopisch, zersetzt sich jedoch in Wasser zu Cyclohexen (kenntlich am Geruch) und Silberperchlorat.

1.1590, 0.8020 g Sbst.: 31.20, 22.20 ccm  $n_{10}$ -HCl-Lösg.



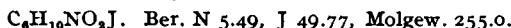
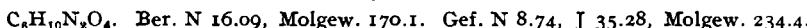
Silberchlorid-Jod-Cyclohexen: 0.1 Mol frisch gefälltes, mit Wasser-Alkohol-Äther behandeltes AgCl wurde in Cyclohexen-Äther aufgeschlämmt und dann die doppelte Menge Jod zugefügt. Bei gutem Schütteln war nach einer Woche nahezu alles Jod verbraucht; der Rest wurde mit schwefliger Säure entfernt. Der Äther-Auszug wurde getrocknet und Äther und überschüssiges Cyclohexen im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb 1-Chlor-2-jod-cyclohexan, das unter 8 mm bei 108° destillierte. Ausbeute 80 %. Das Produkt war identisch mit dem von Brunel<sup>15)</sup> beschriebenen.

1.0133 g Sbst. verbrauchten für Cl 41.21, für J 41.39 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.



Silbernitrit-Jod-Cyclohexen: 0.1 Mol AgNO<sub>3</sub> setzte sich mit 0.2 Molen Jod und Cyclohexen-Äther bereits in einigen Stunden um. Nach Abtrennung von Äther und Cyclohexen hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl, das sich im Vakuum unzersetzt destillieren ließ. Da der Siedepunkt allmählich anstieg, wurden verschiedene Fraktionen aufgefangen. Die erste, in weiteren Grenzen zwischen 90—110° unter 8 mm, gab bei der Analyse für 1-Nitro-2-jod-cyclohexan zu wenig Jod, zu viel Stickstoff und ein zu niedriges Molekulargewicht. Daraus kann man auf eine Verunreinigung mit 1,2-Dinitro-cyclohexan schließen, entstanden durch Reaktion von 1-Nitro-2-jod-cyclohexan mit Silbernitrit. Die späteren Fraktionen zwischen 120—124° unter 8 mm gaben reines 1-Nitro-2-jod-cyclohexan. Es ist ein fast farbloses, zähflüssiges Öl, das nach Campher riecht.

1. Fraktion: 0.6558 g Sbst.: 18.23 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — 0.6217 g Sbst.: 49.23 ccm N (17°, 713 mm). — 0.9345 g Sbst. in 21.975 g Benzol: Δ = 0.92°.



Hieraus berechnet sich ein Gehalt von etwa 25 Mol-Proz. 1,2-Dinitro-cyclohexan.

<sup>13)</sup> 1. c., S. 219.

Letzte Fraktion: 1.3218 g Sbst.: 51.94 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — 0.0958 g Sbst.: 5.00 ccm N (20°, 717 mm). — 0.9330 g Sbst. in 21.975 g Benzol: Δ = 0.80°.  
 $C_6H_{10}NO_2J$ . Ber. N 5.49, J 49.77, Molgew. 255.0. Gef. N 5.72, J 49.87, Molgew. 269.1.

Silbernitrat: Gibt man zu Silbernitrat, das in Benzol aufgeschlämmt ist, Jod, so kann man im Laufe mehrerer Tage feststellen, daß Umsetzung unter Bildung von Silberjodid erfolgt, wobei im Laufe mehrerer Wochen auf 0.1 Mol Silbernitrat 0.2 Mole Jod verbraucht werden. Aus dem Benzol läßt sich in einer Ausbeute von 80% Jod-benzol isolieren.

Silberjodat-Jod-Cyclohexen: Die Umsetzung mit 0.1 Mol AgJO<sub>3</sub> und der doppelten Menge Jod in Cyclohexen-Äther dauerte mehrere Tage. Nach Vertreiben des Äthers und Cyclohexens hinterblieb ein citronengelbes Öl (Rohprodukt), dessen Jod-Gehalt keineswegs dem des erwarteten Jodsäure-esters des 2-Jod-cyclohexanols-(1) entsprach. Bei der Vakuum-Destillation ging bei 200° unter 8 mm die Hauptmenge über, und es resultierte ein durch etwas Jod schwach gefärbtes Öl, dem laut Analyse und Molekulargewicht die Zusammensetzung  $C_{11}H_{18}O_2J_2$  zukommt. Es dürfte sich um ein Einwirkungsprodukt des wohl primär entstandenen Jodsäure-esters auf Äther handeln, da es, wie übrigens auch das Rohprodukt, keine oxydierende Wirkung zeigte. Für diese Annahme sprechen die Ergebnisse der je in Benzol und in Cyclohexen durchgeführten Versuche, wobei dunkel gefärbte, nur unter starker Jod-Ausscheidung destillierbare Öle erhalten wurden, mit einem Jod-Gehalt, der dem des Jodsäure-esters des 2-Jod-cyclohexanols-(1) nahe kam. Aus Mangel an Zeit und Mitteln müssen wir die Aufklärung des in Äther entstandenen Körpers unterlassen.

Rohprodukt. 1.0730, 0.4927 g Sbst.: 45.26, 20.66 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.

$C_6H_{10}J_2O_3$ . Ber. J 66.12. Gef. J 53.54, 53.22.

Destilliertes Öl. 1.1108, 0.9230 g Sbst.: 51.23, 42.35 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — 0.3410, 0.8330 g Sbst.: 0.3997, 0.9050 g CO<sub>2</sub>, 0.1230, — g H<sub>2</sub>O. — 0.7726, 0.9386 g Sbst. in 21.975 g Benzol: Δ = 0.42, 0.50°.

$C_{11}H_{18}J_2O_2$ . Ber. C 30.28, H 4.16, J 58.22, Molgew. 436.0.  
 Gef. „, 31.90, 29.63, „, 4.04, —, „, 58.53, 58.23, „, 429.6, 435.7.

Produkt aus Benzol. 0.3430 g Sbst.: 17.77 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.

Produkt aus Cyclohexen. 0.6679 g Sbst.: 36.87 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
 $C_6H_{10}J_2O_3$ . Ber. J 66.12. Gef. J 65.75 bzw. 70.06.

Silberperjodat-Jod-Cyclohexen: 0.1 Mol AgJO<sub>4</sub>, über dessen Darstellung kürzlich berichtet wurde<sup>14)</sup>, setzte sich im Laufe von 14 Tagen mit 0.2 Molen Jod vollkommen um. Nach Vertreibung von Äther und Cyclohexen verblieb ein durch Abscheidung von Jod und Kohlenstoff stark dunkel gefärbtes Öl, dessen Jod-Gehalt für den Perjodsäure-ester des 2-Jod-cyclohexanols-(1) viel zu niedrig war. Auch hier dürfte es sich um ein Produkt der Oxydation des Äthers durch den Perjodsäure-ester handeln.

0.7771 g Sbst.: 30.25 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.

$C_6H_{10}O_4J_2$ . Ber. J 64.47. Gef. J 49.41.

Silbercyanid-Jod-Cyclohexen: Die quantitative Umsetzung zu Jodcyan erfolgte im Laufe von 2 Stdn. bei Eiskälte. Schmp. 147° im zugeschmolzenen Rohr.

0.4434 g Sbst.: 28.90 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — JCN. Ber. J 82.99. Gef. J 82.72.

<sup>14)</sup> Birckenbach u. Buschendorf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 102 [1932].

Silberrhodanid-Jod-Cyclohexen: Einer Lösung von 0.2 Molen Jod in Cyclohexen-Äther wurde etwas mehr als 0.1 Mol AgSCN portionsweise im Laufe von einigen Stunden unter starkem Schütteln zugefügt; die Entstehung von geringen Mengen freiem Rhodan war auch auf diese Weise nicht ganz zu vermeiden. Als Reaktionsprodukt hinterblieb schließlich ein gelbliches, durch Schwefel-Abscheidung schwach getrübtes Öl. Ausbeute etwa 90 %. Bei verschiedenen Versuchen, es zu destillieren, trat Zersetzung unter Jod-Ausscheidung ein. Analyse, Ausbeute, fehlender Senföl-Geruch weisen auf 1-Jod-2-rhodan-cyclohexan hin.

0.5822 g Sbst.: 20.82 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NSJ. Ber. J 47.52. Gef. J 45.39.

Silberacetat-Jod-Cyclohexen: 0.1 Mol AgO·OC·CH<sub>3</sub> und die entsprechenden Mengen der anderen Reagenzien mit Äther als Verdünnungsmittel reagierten so rasch und lebhaft, daß der Äther ins Sieden kam. Das nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene, schwach gelblich gefärbte Öl (I) ging bei 120° und 12 mm farblos über (II) und entsprach dem von Brunel<sup>5)</sup> beschriebenen Acetat des 2-Jod-cyclohexanol-(I). Ausbeute 80 %.

0.5962 g Sbst. (I): 21.93 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — 0.5635 g Sbst. (II): 21.18 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 47.35. Gef. J (I) 46.69, (II) 47.71.

Der Versuch wurde bei -80° mit Silberacetat und Jod im Verhältnis 1:2 in rein ätherischer Aufschlämmung in einem Gefäß mit Filterboden und anschließender Apparatur, die schon beschrieben ist<sup>15)</sup>, wiederholt. Nach ca. 2 Stdn. wurde in ihr bei -80° filtriert, jetzt zum Filtrat Cyclohexen gegeben und das Ganze langsam auf Zimmer-Temperatur gebracht. Nach Entfernung des nicht umgesetzten Jods (mittels SO<sub>2</sub>), Äthers und überschüssigen Cyclohexens hinterblieb durch etwas Jod-Ausscheidung dunkel gefärbtes Acetat des 2-Jod-cyclohexanol-(I).

0.7295 g Sbst.: 27.41 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 47.35. Gef. J 47.89.

Silberbenzoat-Jod-Cyclohexen: Die mit 0.1 Mol AgO·OC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> durchgeführte Reaktion vollzog sich stürmisch wie beim Silberacetat. Es hinterblieb das Benzoat des 2-Jod-cyclohexanol-(I) als schwach gelbliches Öl, das im Vakuum bei 185° und 10 mm überging, aber entgegen den Angaben von Brunel<sup>5)</sup> nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ausbeute 60 %.

Die Bestimmung der Benzoesäure erfolgte durch alkalische Verseifung und Wasserdampf-Destillation nach dem Ansäuern.

0.4473 g Sbst.: 13.80 ccm  $n/_{10}$ -NaOH. Ber. 13.55 ccm  $n/_{10}$ -NaOH. — 1.2042, 1.0512 g Sbst.: 36.50, 31.56 ccm  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 38.46. Gef. J 38.47, 37.98.

<sup>15)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. 62, 2261 [1929].