

das Äthylbenzol bei 2 Torr und 80° Badtemperatur abdestilliert; die letzten Reste Monomethylanilin wurden durch eine azeotrope Destillation mit Tetralin entfernt. Es hinterließ ein goldgelbes, stark viscoses, basisches Öl (5.2 g = 73% d.Th.). Es wurde in absol. Äther gelöst und mit der äther. Lösung von wasserfreier Oxalsäure als Oxalat gefällt, das durch Lösen in absol. Alkohol und Fällen mit absol. Äther gereinigt wurde. Es lag das Oxalat des 1-Phenyl-2-imino-1-aza-cyclooctans (*N*-Phenyl- $\alpha$ -imino-heptamethylenimins) (IV) vor.

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_2H_2O_4$  (292.3) Ber. C 61.62 H 6.89 N 9.58 Gef. C 61.75 H 6.92 N 9.55

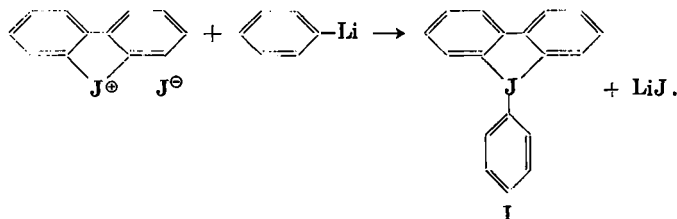
#### 40. Karl Clauß: Über Diphenylen-phenyl-jod

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 10. Dezember 1954)

Darstellung und Eigenschaften des Diphenylen-phenyl-jods werden beschrieben.

Das erstmalig von G. Wittig und M. Rieber dargestellte Triphenyl-jod<sup>1)</sup> eignete sich infolge seiner großen Zersetzlichkeit (Detonation bei Zimmertemperatur) nicht zur genaueren Untersuchung. Als wesentlich stabiler erwies sich das aus Diphenylen-jodoniumjodid<sup>2)</sup> und Phenyl-lithium-Lösung in guter Ausbeute erhältliche Diphenylen-phenyl-jod (I), dessen Zusammensetzung durch eine Gesamtanalyse gesichert werden konnte:



Die Substanz wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß aus absol. Tetrahydrofuran umkristallisiert und dabei in zitronengelben Kristallen gewonnen, die sich gegen 105° unter Aufzischen heftig zersetzten. Darstellung und Eigenschaften von I entsprechen weitgehend denen des Triphenyl-jods, doch ist durch die Steigerung der thermischen Beständigkeit ein gefahrloseres Arbeiten möglich.

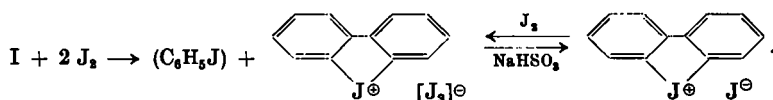
Während I in Wasser und Methanol praktisch unlöslich ist, löst es sich wenig in absol. Äther und Cyclohexan, besser in Benzol und Tetrahydrofuran. An der Luft zersetzt es sich dabei sehr rasch unter Braunfärbung. Auch die Kristalle verschmieren an der Luft, während sie bei Zimmertemperatur unter Stickstoff einige Tage haltbar sind.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **562**, 187 [1949]; G. Wittig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. **578**, 141 [1952].

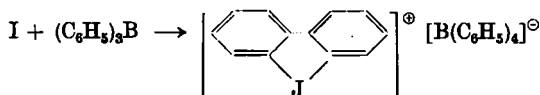
<sup>2)</sup> L. Mascarelli, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **16**, 567 [1907]; W. C. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1190 [1941].

Die lebhafte Zersetzung von I beim Erhitzen erinnert stark an die beim Triphenyl-jod beobachtete; sie konnte nicht in präparativem Maßstab durchgeführt werden, da sie sich zur Explosion steigerte.

Mit heterolytisch wirkenden Agentien verliefen die Abbaureaktionen von I analog wie G. Wittig und Mitarbb.<sup>1,3)</sup> bei den Polyphenyl-Derivaten der Elemente der V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems festgestellt hatten. Bei den unten beschriebenen Umsetzungen entstanden unter Abspaltung des Phenylkerns die großenteils schon bekannten Diphenylen-jodonium-Verbindungen. So erhielt man mit Jod ein dunkles Perjodid, das auch aus Diphenylen-jodoniumjodid mit 1 Mol. Jod<sup>4)</sup> gewonnen werden konnte:



Mit ätherischer Chlorwasserstoff-Lösung reagierte I sofort unter Abspaltung von Benzol zum Diphenylen-jodoniumchlorid<sup>5)</sup>. Entsprechend leicht erfolgte die Umsetzung mit dem als Lewis-Säure wirkenden Triphenylbor, wobei gemäß folgender Gleichung:



Diphenylen-jodonium-tetraphenylborat entstand, das nach Umkristallisieren aus Nitromethan bei 195–196° schmolz und mit einem aus Diphenylen-jodoniumhydroxyd<sup>5)</sup> und Natrium-tetraphenylborat hergestellten Vergleichspräparat keine Schmp.-Erniedrigung zeigte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung vorliegender Arbeit zu Dank verpflichtet. Für die freundliche Überlassung der Arbeit sei Hrn. Prof. G. Wittig herzlich gedankt.

### Beschreibung der Versuche

Diphenylen-jodoniumjodid: Das nach Lothrop<sup>2)</sup> dargestellte rohe Produkt wurde bis zur Sättigung in 90° heißem Dimethylformamid gelöst. Beim langsamen Erkalten schieden sich hellgelbe Kristalle ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren, Waschen mit Äthanol und Trocknen i. Vak. über Diphosphorpentoxyd bei 215–216° scharf unter Zersetzung schmolzen.

Diphenylen-phenyl-jod (I): 4.0 g (10 mMol) gepulvertes und getrocknetes Diphenylen-jodoniumjodid vom Schmp. 215–216° wurden im Schlenk-Rohr unter Stickstoff in 10 ccm absol. Äther suspendiert. Nach Kühlung des Gemisches auf 5–10° wurden langsam und unter Schütteln 12.5 mMol Phenyl-lithium, das aus Diphenylquecksilber und Lithium bereitet war, zugegeben. Aus dem blaßgelben Bodenkörper entstand im Verlaufe der Reaktion ein leuchtend zitronengelbes Kristallpulver. Man schüt-

<sup>1)</sup> G. Wittig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 577, 26 [1952]; G. Wittig u. H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. 577, 39 [1952]; G. Wittig u. G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953].

<sup>4)</sup> L. Mascarelli, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 17, 580 [1908].

<sup>5)</sup> L. Mascarelli u. D. Gatti, Gazz. chim. ital. 59, 867 [1929].

telte noch einige Stunden auf der Maschine und dekantierte nach Absitzen des Niederschlags ab. Der gelbe Niederschlag wurde mit absol. Äther ausgewaschen und rasch i. Vak. vom Äther befreit, dann mit Wasser mehrmals verrührt und über Diphosphorpentoxid i. Vak. getrocknet. Man erhielt so das rohe Diphenylen-phenyl-jod in einer Ausbeute von 3.25 g (91% d.Th.).

Zur Reinigung kristallisierte man das Rohprodukt im Doppelschlenkrohr aus absol. Tetrahydrofuran um. Die reine Substanz zersetzte sich dann je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 105–115°.

$C_{18}H_{13}J$  (356.2) Ber. C 60.70 H 3.68 J 35.63 Gef. C 60.38 H 3.76 J 35.13

Umsetzung mit Jod: 0.4 g (1 mMol) Diphenylen-phenyl-jod wurden unter Stickstoff in wenig absol. Benzol suspendiert und mit Jod-Kohlenstofftetrachlorid-Lösung titriert. Beim Eintropfen trat momentan Braunfärbung auf, beim Umschütteln fiel ein heller Niederschlag aus, der an Menge zunahm bis ca. 1 mMol Jod verbraucht war; bei weiterer Jodzugabe wurde dann die Fällung immer dunkler, bis bei 1.8 mMol ein Jodüberschuß zu erkennen war. Der Niederschlag zersetzte sich bei 190–200° unter Jodabspaltung und ging beim Behandeln mit Natriumhydrogensulfit-Lösung in Diphenylen-jodoniumjodid vom Schmp. 215–217° (Mischprobe) über. Es hatte sich also primär Diphenylen-jodoniumperjodid<sup>4)</sup> gebildet. (Aus Diphenylen-jodoniumjodid konnte durch Behandeln mit einer Jodlösung in Kohlenstofftetrachlorid ein dunkles Perjodid erhalten werden, das obiger Substanz völlig glich.)

Umsetzung mit Chlorwasserstoff: 0.45 g (1.3 mMol) Diphenylen-phenyl-jod wurden unter Stickstoff in wenig absol. Äther suspendiert und die Suspension mit absol. ätherischer Salzsäure titriert. Dabei verschwand die Gelbfärbung der Flüssigkeit, und es fiel ein weißer krist. Niederschlag aus. Nach Zufügen von 1.3 mMol Salzsäure war das gesamte Ausgangsprodukt umgesetzt. Das abgeschiedene Pulver schmolz bei 285 bis 287° (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 293–295° (Zers.), die mit einem nach Mascarelli und Gatti<sup>5)</sup> dargestellten Vergleichspräparat von Diphenylen-jodoniumchlorid keine Schmp.-Erniedrigung ergaben. (In wäßr. Lösung konnte die Substanz mit Natriumjodid glatt in Diphenylen-jodoniumjodid (Mischprobe) übergeführt werden.) Ausb. 0.38 g rohes Chlorid (95% d.Th.).

Umsetzung mit Triphenyl-bor: 0.23 g (0.65 mMol) Diphenylen-phenyl-jod wurden unter Stickstoff in wenig absol. Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g (0.8 mMol) Triphenyl-bor in absol. Äther versetzt. Es fiel sofort ein heller Niederschlag aus. Dieser wurde nach 1stdg. Stehenlassen abgesaugt, mehrmals mit absol. Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz kristallisierte aus Nitromethan in gelben Nadeln vom Schmp. 195–196° (Zers.). Durch Mischprobe mit einem aus Diphenylen-jodoniumhydroxyd<sup>6)</sup> und Natrium-tetraphenylborat dargestellten Vergleichspräparat von Diphenylen-jodonium-tetraphenylborat wurde die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes geklärt.

$C_{36}H_{28}JB$  (598.3) Ber. J 21.21 Gef. J 20.87

Die Ausbeute an rohem Tetraphenylborat betrug 0.36 g (92% d.Th.).