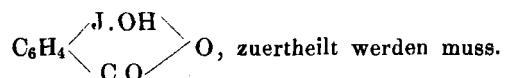


259. Paul Askenasy und Victor Meyer: Ueber die Jodoso-
verbindungen.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingeg. am 1. Juni).

In einer vor Kurzem veröffentlichten Mittheilung¹⁾ haben Wilhelm Wachter und ich gezeigt, dass bei der Behandlung von *o*-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure ein Körper entsteht, der ein Atom Sauerstoff mehr enthält als Jodbenzoësäure und welchem auf Grund seiner chemischen Eigenschaften die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{smallmatrix} J:O \\ COOH \end{smallmatrix}$, vielleicht auch die der tautomeren Form,



Die Auffindung dieser neuen Klasse von Körpern legte natürlich den Wunsch nahe, die sich andeutenden Verbindungen mit der Gruppe $-JO$, $-JO_2$, $-J:N-$, $-J:J-$ etc. darzustellen. Vor Allem erschien die Gewinnung carboxylfreier Jodosoverbindungen, insbesondere des einfachsten Repräsentanten, $C_6H_5 \cdot JO$, erstrebenswerth.

Auf die Anstellung eines derartigen Versuches leistete ich indessen Verzicht infolge eines Schreibens des Hrn. Prof. Willgerodt vom 26. September 1892, welcher durch das Erscheinen unserer Arbeit über Jodosobenzoësäure veranlasst wurde, auf das Studium der von ihm schon vor Jahren entdeckten Jodidchloride zurückzukommen, und mich bat, ihm die Versuche zur Darstellung des Jodosobenzols aus dem Dichlorid $C_6H_5 \cdot J : Cl_2$ zu überlassen. Diesen Wunsch glaubte ich dem Entdecker der Jodidchloride selbstverständlich erfüllen zu müssen, und ich würde heute auf das inzwischen von Willgerodt beschriebene²⁾ Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$, nicht zu sprechen kommen, wenn nicht in der Arbeit desselben einige Mittheilungen enthalten wären, welche einen auffallenden Gegensatz im Verhalten des Jodosobenzols und der Jodosobenzoësäure anzeigen schienen. Ich bin dadurch genötigt, auf einige Angaben Willgerodt's einzugehen, welche das Verhalten des Jodosobenzols und Jodobenzols nicht richtig wiedergeben.

Jodosobenzol.

Willgerodt giebt an, Jodosobenzol mache bei der Reduction mit Jodkalium ungefähr eine, einem halben Sauerstoffatome entsprechende Menge Jod aus Jodkalium frei. Diese Angabe fiel mir in hohem Maasse auf, da es ja für die Jodosobenzoësäure besonders charakteristisch ist, dass sie mit quantitativer Schärfe 2 Atome Jod

¹⁾ Diese Berichte 25, 2632.

²⁾ Diese Berichte 25, 3495.

aus Jodkalium abscheidet. Wir haben gefunden, dass das Jodosobenzol bierbei, gerade wie Jodosobenzoësäure, scharf. 1 Atom activen Sauerstoffs in Wirkung treten lässt, also genau 2 Atome Jod ausscheidet:

0.7982 g Jodosobenzol wurden mit ausgekochter und angesäuerte Jodkaliumlösung in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt. Zur Entfärbung der Flüssigkeit wurden verbraucht 72.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlösung.

Gef. 0.92456 ausgeschiedenes Jod.
Ber. 0.92112

Ber. Procente: Activer Sauerstoff 7.27.
Gef. " " 7.29.

Ganz analog verhält sich das essigsaure Jodosobenzol: Diesen merkwürdigen, von Willgerodt entdeckten Körper stellten wir nach dessen Angaben dar. 0.1969 g Substanz verbrauchten 12.09 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung.

Ber. 0.1551 g ausgeschiedenes Jod.
Gef. 0.1535 " "

Jodobenzol.

Willgerodt giebt ferner an, das Jodobenzol scheide aus Jodkaliumlösung kein Jod aus. Dieser auffallende Gegensatz besteht indessen in Wirklichkeit nicht, vielmehr scheidet das Jodobenzol, seinem grösseren Sauerstoffgehalt entsprechend, genau doppelt so viel Jod aus, als Jodosobenzol, gemäss der Gleichung:



0.2199 g Jodobenzol wurden wie oben mit Jodkaliumlösung behandelt. Verbraucht 37.3 ccm $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlösung:

Gef. 0.4737 g Jod;
Ber. 0.4727 "

Ber. Procente: Activer Sauerstoff 13.13.
Gef. " " " 13.56.

Noch sei bemerkt, dass Jodosobenzol sowie Jodobenzol bei der Jodkaliumbehandlung glatt in Jodbenzol übergehen, welches leicht isolirt und identificirt werden kann.

Die Angaben Willgerodt's bezüglich der Jodkaliumreactionen sind vielleicht, wenigstens theilweise, dadurch zu erklären, dass er es unterliess, die Jodkaliumlösung mit Essigsäure anzusäuern. Dann musste er allerdings etwas zu wenig Jod finden, da ja Oxydationsmittel auf Jodkaliumlösung unter Bildung von Aetzkali einwirken, das einen Theil des Jods absorbiert.

Die Jodkaliumreactionen verlaufen quantitativ selbst in der Kälte und in stark verdünnter Lösung.

Umwandlung des Jodosobenzols in Jodobenzol.

Willgerodt giebt an, das Jodobenzol entstehe aus Jodosobenzol durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Diese Angabe war mir in Rücksicht auf das ganz andersartige Verhalten der Jodosobenzoësäure besonders auffällig. Bei der Prüfung der bezüglichen Angabe habe ich gefunden, dass der Luftsauerstoff bei dieser Reaction keine Rolle spielt, sondern dass hierbei ein Theil des Jodosobenzols den andern gemäss der Gleichung:



oxydirt. In der That beobachtet man nach längerem Erhitzen des Jodosobenzols auf dem Wasserbade in einer Kohlensäureatmosphäre eine Gewichtsabnahme entsprechend mehr als der Hälfte der angewandten Substanz: 0.3063 g Substanz verloren nach 2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, in einem mit Kohlensäure gefüllten, aufs Sorgfältigste von Luft befreiten Erlenmeyer'schen Kolben 0.1833 g an Gewicht. Der Rückstand war reines Jodobenzol. Das entweichende Jodbenzol wurde, so weit als thunlich, aufgefangen und durch Beobachtung seiner Eigenschaften und Umsetzungen identifizirt. Ohne Gefahr und Verlust lässt sich diese Umsetzung auf trocknem Wege bei Anwendung grösserer Mengen in der Art ausführen, dass man das Jodosobenzol, in dünner Schicht ausgebreitet, auf einer flachen Uhrschale oder dem flachen Boden eines Erlenmeyer-Kolbens auf — nicht im — kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 95°, sowie in einer mit Kohlensäure gefüllten U-Röhre im Wasserbade beobachteten wir öfters heftige Verpuffung, die im letzteren Falle einmal bereits bei 94° eintrat.

Hierach ist auch die Angabe Willgerodt's, nach welcher für Jodoso- und Jodobenzol besondere Zersetzung- bzw. Explosions-temperaturen angegeben werden, zu corrigen. Nach dem Erhitzen über die Umwandlungstemperatur ist Jodosobenzol überhaupt im Schmelzpunktsröhrchen — wir verwandten ein aufs Sorgfältigste von Luft befreites, mit luftfreier Kohlensäure gefülltes Röhrchen — nicht mehr vorhanden, sondern in Jodobenzol übergegangen, wie man nicht nur durch die genaue Untersuchung, sondern auch deutlich schon an der Farbenänderung beobachten kann. Die Explosion oberhalb 200° ist daher auf das zuvor gebildete Jodobenzol zurückzuführen. — Bei raschem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen erfolgt der Farbenwechsel, welcher die Umwandlung des hell-gelblichen Jodosobenzols in das völlig weisse Jodobenzol bezeichnet, meist etwas höher, als beim Erhitzen grösserer Mengen auf dem Wasserbade — in der Regel zwischen 100 und 130°.

Bezüglich der Darstellung des Jodosobenzols erlaube ich mir noch zu bemerken, dass dieselbe am besten durch mehrstündiges

Verreiben des Jodidchlorids mit Natronlauge erfolgt. Die von Willgerodt beschriebenen störenden Erscheinungen können so bequem vermieden werden. —

Diese Richtigstellungen, welche die Beziehungen der Jodosobenzoësäure zum Jodosobenzol ins rechte Licht setzen sollen, vorauszuschicken, schien mir nothwendig, während es mir fern liegt, damit dem Verdienste, welches sich Willgerodt durch seine schöne Entdeckung erworben hat, in irgend welcher Weise Abbruch thun zu wollen.

Der Schmelzpunkt der Jodosobenzoësäure
 wurde von uns zuerst bei 209° , dann bei 211° , später bei 226° beobachtet. Ich möchte keiner dieser Angaben einen endgültigen Werth beilegen, da der Schmelzpunkt, welcher sich durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht weiter erhöhen lässt, zuweilen bei neuen Darstellungsweisen ohne irgend welche besondere Reinigung doch wieder höher gefunden wird. Neuerdings beobachteten wir bei einem, mit übermangansaurem Kalium behandelten Präparate schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 233° .

Diese ausserordentliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte bei sonstigem völlig gleichen Verhalten liess mich anfangs vermuthen, dass es 2 isomere Säuren gäbe, und in der That zeigten die Präparate vom Schmelzpunkt 211 und 226° erhebliche Verschiedenheiten in der Löslichkeit. Ich glaube aber jetzt doch, dieselben für identisch halten zu sollen, zumal seit wir gefunden haben, dass ganz reine, aus Alkohol mehrfach umkrystallisierte Ortho-Jodbenzoësäure sofort rein weisse, bei 226° schmelzende Säure erzeugt. Auch geben die niedrig schmelzende und hochschmelzende das gleiche, später zu beschreibende Acetyl derivat. Endlich gelang es auch, den Schmelzpunkt der bei 209° schmelzenden Säure durch sehr oftmals wiederholtes Umkrystallisiren erheblich zu erhöhen, wenn derselbe auch freilich bisher nicht bis auf 233° hat gebracht werden können. — Da übrigens die Säure beim Schmelzen totale Zersetzung unter Gasentwicklung erleidet, so ist von Schmelzpunktsbestimmungen eine völlige Schärfe überhaupt nicht zu erwarten.

Darstellungsweisen der Jodosobenzoësäure.

1) Durch Oxydation von *o*-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure: man übergiesst 1 g durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbte, möglichst reine *o*-Jodbenzoësäure mit 14 ccm rauchender Salpetersäure, wobei unter Selbsterwärmung Lösung eintritt, erwärmt noch einige Sekunden auf eine Temperatur, welche 50° nicht übersteigt, lässt erkalten, giesst auf Eis, saugt den Niederschlag nach einiger Zeit ab, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisiert aus viel kochendem Wasser um.

2) Durch Oxydation von *o*-Jodbenzoësäure mit übermangansaurem Ka i in saurer Lösung:

Man übergiesst 2 g fein gepulverte *o*-Jodbenzoësäure mit 40 ccm einer Permanganatlösung, welche auf 100 Theile Wasser 2.3 Theile festes Salz enthält, und 30 ccm 12 procentiger Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden, kocht jetzt einige Male kurz auf, bis der über die Flüssigkeit emporsteigende Schaum durch die sich ausscheidende Jodososäure zu stehen anfängt, versetzt sodann mit 280 ccm heissen Wassers, kocht etzt noch $\frac{1}{2}$ Minute und filtrirt die siedend heisse Flüssigkeit von ausgeschiedenem Braunstein durch ein Faltenfilter. Das schwach gelb gefärbte Filtrat scheidet beim Erkalten 1.5 g fast farblose Jodososäure ab, die nach einmaligem Umkristallisiren blendend weiss und lebhaft silberglänzend ist und in der Regel sogleich bei 225—226° schmilzt.

0.2380 g der so gewonnenen Substanz verbrauchten 18.8 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung.

Ber. 0.2289 g } abgeschiedenes Jod.
gef. 0.2387 » }

Ber. Procente: Activer Sauerstoff 6.06.
Gef. » » » 6.06.

Beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man nur noch sehr wenig, durch Umkristallisiren nicht zu reinigende Säure.

3. Durch Ueberführung der *o*-Jodbenzoësäure in Dichlorid und Zerlegung des letzteren mittels Alkali:

1 g *o*-Jodbenzoësäure wurden in 20 ccm Chloroform suspendirt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang ein lebhafter Strom trockenes Chlor eingeleitet; das Chloroform wurde an freier Luft verdunstet und das restirende, gelb gefärbte, krystallinische Dichlorid kurze Zeit mit Natronlauge gekocht, wobei Alles in Lösung ging. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erhielt man sofort reine, weisse Jodosobenzoësäure, die in der Regel sogleich bei 226° schmolz.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure bekommt man nur dann ein reines Präparat, wenn man sich genau an die unter 1) angegebenen Bedingungen hält, namentlich sehr reine *o*-Jodbenzoësäure verwendet. Erhitzt man stärker oder kocht man gar, so zeigt die entstandene Jodososäure einen niedrigeren Schmelzpunkt, gelbe Färbung und eine andere, auch durch sehr oft wiederholtes Umkristallisiren nicht zu verändernde Löslichkeit, als die die mit übermangansaurem Kali bereitete. Die Zusammensetzung bleibt dennoch dieselbe, desgleichen die von uns wiederum quantitativ verfolgte Einwirkung auf angesäuerte Jodkaliumlösung. Nur durch Ueberführung in die krystallisierte Acetyl verbindung und Wiederabscheidung der Säure aus dieser ist es möglich, sie auch in ihren physikalischen Eigenschaften mit jener in Uebereinstimmung zu bringen.

Zu den Eigenschaften der Jodosobenzoësäure ist noch nachzutragen, dass dieselbe — wenngleich aus siedendem Wasser gut umzukristallisiren und daraus, wenn rein, in lebhaft silberglänzenden Blättchen krystallisirend — doch in kaltem Wasser äusserst schwer löslich ist. Auch in Aether ist sie nur spurenweise löslich, und man kann daher andere Säuren durch Ausschütteln mit Aether von ihr trennen, so z. B. die *o*-Jodbenzoësäure¹⁾.

Salzbildung der Jodosobenzoësäure.

Die farblose Säure löst sich in Alkalien und Soda leicht mit intensiv gelber Farbe und wird durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. Obwohl sie dadurch völlig als Säure charakterisiert ist, gehört sie doch zu den schwächsten Säuren, wie das schon Wachter und ich angedeutet haben. Aus der Lösung ihres Baryumsalzes wird sie durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Beim Kochen mit kohlensaurem Kalk oder Baryt wird nur wenig Säure als neutrales Salz gelöst, das meiste bleibt unangegriffen. Nach den Bestimmungen, welche ich der Güte des stets hülfsbereiten Collegen Ostwald verdanke, erweist sie sich auch bei der Untersuchung ihres Leitungsvermögens als eine der schwächsten Säuren. Derselbe fand:

<i>v</i>	μ	100 m	100 k
224	4.35	1.23	0.000068
448	5.64	1.59	0.000058
896	8.19	2.32	0.000061
<i>k</i> = 0.00006.			

Im Gegensatze hierzu ergab:

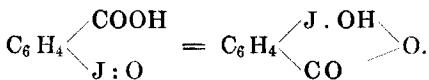
o-Jodbenzoësäure.

<i>v</i>	μ	100 m	100 k
169	134	37.7	0.135
338	171	48.0	0.131
676	218	49.8	0.132
1352	254	71.3	0.131
<i>k</i> = 0.132.			

»Letztere Zahl ist identisch mit der für *o*-Chlorbenzoësäure erhaltenen. Die Constante der Jodosobenzoësäure ist viel kleiner als die der schwächsten Carbonsäuren, die um 0.0013 liegen.«

¹⁾ Hier sei einer eigenthümlichen Erscheinung gedacht, für welche ich eine befriedigende Erklärung nicht geben kann: versetzt man kalte, saure Filtrate, welche Salzlösungen und *o*-Jodbenzoësäure gelöst enthalten, mit ganz wenig Jodkalium, so fällt die Jodbenzoësäure in Blättchen aus. Da Kochsalz eine gleiche Erscheinung nicht hervorruft, kann dies wohl nicht als einfaches Aus salzen aufgefasst werden.

Schon Wachter und ich hatten in Rücksicht auf die Schwäche der Säure die Vermuthung aufgestellt, dass sie vielleicht gar keine Carbonsäure sei, sondern in der tautomeren Form vorliege:



Für diese Annahme haben indessen sichere Beweise bisher nicht erbracht werden können. Die ausserordentlich schwach saure Natur steht im Einklang mit der von Willgerodt entdeckten, überraschenden Thatsache, dass Jodosobenzol eine Base, wie Bleioxyd, ist und sich mit Essigsäure und deren Homologen zu gut krystallisirenden Salzen verbindet. Ist hiernach wunderbarer Weise die Gruppe $-\text{J}=\text{O}$ stark basisch, so wird es verständlich, dass die Jodosobenzoësäure eine äusserst schwache Säure ist. —

Das Natronsalz.

erhält man durch längeres Kochen von Sodalösung mit einem Ueberschusse der Säure, welcher beim Erkalten auskrystallisiert. Man dampft das Filtrat ein, nimmt in wenig Wasser auf, filtrirt und dampft die gelbe Löung zur Trockne. Das Natronsalz hinterbleibt in Gestalt eines gelben Firniss, welcher nicht weiter gereinigt werden kann:

Analyse: Ber. Procente: Na 8.0.
Gef. » » 7.6.

Das Calciumsalz

entsteht beim Kochen der Säure mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk; wie schon gesagt, bleibt ein grosser Theil der Säure ungelöst. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das Salz ist amorph und reagirt, wie das Natriumsalz, stark alkalisch:

Analyse: Ber. Procente: Ca 7.0.
Gef. » » 6.7.

Das Baryumsalz gleicht dem Calciumsalze.

Das Silbersalz

vermochten Wachter und ich aus der Ammoniaklösung nicht rein zu erhalten, wohl aber bekommt man es aus der Lösung des Natron- oder besser Kalksalzes durch Fällen mit Silbernitrat als einen gelben, nach dem Trocknen äusserst explosiven Niederschlag. Die Explosivität ist verschieden, je nach dem Grade der Vertheilung. Einige Präparate explodirten unter Feuererscheinung, als sie nur mit Salzsäure übergossen waren; andere erst beim trocknen Erhitzen, und auch diese mehr oder weniger heftig.

Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{JO} \\ \text{COOAg} \end{cases}$, doch war nur das aus dem Kalksalze bereitete Salz rein bzw. frei von beige mengtem Silbercarbonat zu erhalten.

Folgende Fällungen wurden dargestellt:

Kupfer- und Nickelsalz: hellgrün,
Blei- und Quecksilbersalz: hellgelb,
Zink- und Mangansalz: weiss,
Eisenoxydsalz: gelb.

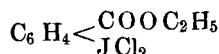
Einen

E s t e r

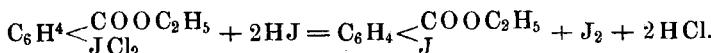
der Säure haben wir bisher nicht gewinnen können. Beim Einleiten von Salzsäure in die in Alkohol suspendirte Säure entwickelt sich Chlor und es entsteht *o*-Jodbenzoësäureester.

Das trockne Silbersalz, welches anfangs und beim Arbeiten im Kleinen auf Jodmethyl kaum einwirkt, giebt beim längeren Kochen damit in grösseren Mengen Verpuffung und totale Zersetzung.

Wir haben auch versucht, ausgehend vom Dichlorid des *o*-Jodbenzoësäureäthylesters, zu dem Ester der Jodososäure zu gelangen. Jenes Dichlorid entsteht — in der Weise wie Phenyljodidchlorid aus Jodbenzol — durch einstündiges Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 3 g *o*-Jodbenzoësäureäther in 10 ccm Chloroform. Es bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Gestalt schöner, gelber Krystalle zurück, die rasch abgepresst wurden und deren Zusammensetzung der Formel



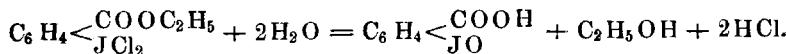
entspricht, wie die von uns wiederum quantitativ verfolgte Umsetzung mit Jodkalium zeigt, die nach folgender Gleichung verläuft:



- 0.1780 g Substanz schieden ab 0.1251 g Jod; ber. 0.1306 g,
- 0.4239 g Substanz schieden ab 0.3136 g Jod; ber. 0.3111.

Der zurückbleibende Jodbenzoësäureäther konnte mit dem bekannten¹⁾ identifizirt werden.

Eigenthümlich verlief die Zersetzung dieses Dichlorides durch Natronlauge. Es tritt hierbei bereits in der Kälte und — entsprechend der Einwirkung von Alkali auf das Dichlorid der Jodbenzoësäure — Bildung von Jodososäure ein, gemäss der Gleichung:



0.5 g des Dichlorids wurden mit 0.14 g NaOH und 3 ccm Wasser in einer Schale längere Zeit lang verrieben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er erwies sich als reine Jodososäure.

¹⁾ W. Wachter, Diss. Heidelberg 1892.

Auch ein

Säurechlorid der Jodosobenzoësäure

konnte bisher nicht dargestellt werden. Phosphorpentachlorid erzeugt unter lebhafter Reaction das Chlorid der *o*-Jodbenzoësäure.

Hydroxylamin wirkt auf Jodosobenzoësäure ein unter lebhafter Gasentwicklung und Reduction.

Auf aromatische Amine wirkt Jodosobenzoësäure unter Farbstoffbildung ein. Beim Erhitzen mit *m*-Nitranilin in Eisessig entsteht eine schöne, rothe Färbung.

Jodosobenzoësäure und aromatische Amine.

Die nahe liegende Erwartung, aus den Jodosokörpern mit aromatischen Aminen Körper vom Typus des Azobenzols, mit der Gruppe $-J=N-$, zu erhalten, hat sich leider bisher nicht bestätigt. Mit Anilin in eisessigsaurer Lösung stehen gelassen, giebt die Jodosobenzoësäure eine dunkelbraune, amorphe, unfiltrirbare Masse.

Näher untersucht wurde ihre Einwirkung auf Anthranilsäure. 1 g Jodosobenzoësäure wurde in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 1 Mol. Anthranilsäure versetzt, die ebenfalls in Lösung ging. Nach $1\frac{1}{2}$ tägigem Stehen wurde von einem geringen Niederschlag abfiltrirt, die dunkelbraune Lösung in Wasser gegossen, der amorphe Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen; er löste sich in Schwefelsäure mit violetter, in Kali mit der Farbe des Kaliumferrates. Er enthielt nur 3.5 pCt. Jod.

Das Filtrat enthielt, neben unveränderter Jodososäure, *o*-Jodbenzoësäure und Spuren von Benzoësäure. Demnach wirkte die Jodbenzoësäure auf aromatische Amine nur oxydirend ein, indem amorphe Farbkörper erzeugt werden.

Aethylamin und Jodosobenzoësäure

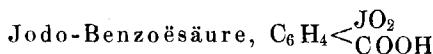
reagiren in wässriger Lösung bei 130° glatt unter Bildung von Salicylsäure. Die Hoffnung, so eine Jodazoverbindung, $C_2H_5-N=J-C_6H_4COOH$, zu erhalten, wurde also nicht erfüllt; der Versuch soll in essigsaurer Lösung unter Anschluss von Wasser wiederholt werden.

Jodosobenzoësäure wird durch kurze Behandlung mit wässriger schwefliger Säure und durch lang andauerndes Kochen mit Thierkohle zu *o*-Jodbenzoësäure reducirt.

Beim mehrstündigen Kochen mit 50 pCt. Alkohol tritt eine Reduction nicht ein.

Durch Kochen mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung wird *o*-Jodosobenzoësäure auffallender Weise z. Th. in *o*-Jodbenzoësäure verwandelt. Diese Reaction erinnert an das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegen Uebermangansäure, bei welchem ebenfalls beide Körper reducirt werden. Uebrigens entsteht

daneben stets etwas Jodsäure (vergl. bei der Einwirkung von Natronlauge) so wie unter gewissen Bedingungen eine aus Wasser in schönen, weissen Nadeln krystallisirende Säure, welche bei 230—235° mit äusserster Heftigkeit explodirt und sich als



erwiesen hat. Ueber diese interessante Verbindung werde ich gemeinsam mit Dr. Chr. Hartmann berichten.

Einwirkung von wässrigeren Alkalien.

Beim längeren Kochen mit Natronlauge wird Jodosobenzoësäure sehr wenig angegriffen. Selbst nach vielstündigem Kochen ist der grösste Theil unverändert, allein ein kleiner Theil ist in Jodbenzoësäure verwandelt, während die Lösung etwas jodsaures Natron enthält, das als Silbersalz, JO_3Ag , isolirt werden kann. Jodsaures Silber geht beim Behandeln mit angesäuerter Jodkaliumlösung unter Ausscheidung von Jod in Jodsilber über; diese Umsetzung wurde zur Analyse benutzt.

Ber. für AgJO_3 .

Procente: activer O 16.92.

Gef. " " " 15.14.

Ber. für AgJO_3 .

Procente: Ag 38.16.

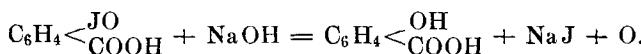
Gef. " " " 38.58.

Diese Resultate können wohl in Anbetracht der äusserst geringen Substanzmenge, die analysirt wurde, als hinlänglich genaue gelten.

Das Kochen mit Natronlauge ist ein gutes Mittel, um niedrig schmelzende Jodosobenzoësäure zu reinigen. Nach dem Kochen mit diesem Agens aus der alkalischen Lösung abgeschieden, bildet eine zuvor noch gelbe und unreine Säure Blättchen von prächtigem Silberglanze und dem Schmelzpunkt 231°. Salicylsäure entsteht nicht.

Einwirkung von alkoholischem Alkali.

Beim Kochen der Jodosobenzoësäure mit alkoholischem Natron bildete sich Salicylsäure und Jodnatrium, wohl nach der Gleichung:



Der frei werdende Sauerstoff würde dann den Alkohol oxydiren und in der That tritt beim Abdampfen des Alkohols deutlicher Aldehydgeruch auf.

Neben diesen Producten bildete sich auch Jodbenzoësäure, Jodsäure war nicht entstanden.

Einwirkung von Chlor auf Jodosobenzoësäure.

Suspendirt man $1/2$ g der Säure in 25 ccm Chloroform, kühlst mit Eis und leitet nun unter Umschütteln Chlor ein, so geht nach ca.

1 Stunde Alles in Lösung. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende weissgelbe Rückstand giebt beim Verreiben mit Natronlauge in der Kälte glatt *o*-Jodbenzoësäure; die Ueberführung der Jodososäure in Jodbenzoësäure ist also auf diesem Wege nicht gelungen.

Acetylverbindung der Jodosobenzoësäure.

Um zwischen den Formeln:



wenn möglich, eine Entscheidung zu treffen, wurde die Darstellung einer Acetylverbindung versucht. Da meines Wissens bisher keine einzige Carbonsäure bekannt ist, deren Carboxylwasserstoff bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid durch Acetyl ersetzt wird, so würde die Existenz einer Acetylverbindung ein erhebliches Moment zu Gunsten der zweiten Formel sein. In der That verhält sich die Jodososäure gegen Essigsäureanhydrid wie ein Alkohol oder Phenol, indem sie glatt in einen Acetylester übergeführt wird.

(Aus Essigsäure lässt sich die Jodosobenzoësäure unverändert umkrystallisiren, im Gegensatze zum Jodosobenzol, welches damit ein prächtiges essigsaures Salz der Formel

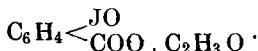


liefert.)

Die fein gepulverte Säure wird in das fünffache Gewicht reines Essigsäureanhydrid eingetragen und im verschlossenen Gefäss einen Tag lang auf 40° erwärmt. Die Umwandlung ist vollständig, und das Acetat wird aus Essigsäureanhydrid, aus welchem es sich auch gut umkrystalliren lässt, in schönen, anscheinend monoklinen Säulen gewonnen.

Auch durch kurzes Kochen der Säure mit dem Anhydrid und langsames Erkalten der Lösung lassen sich diese Krystalle gewinnen. Dieselben schmelzen bei 166—167°.

Die Analyse nach Carius ergab die Formel:



Ber. Procente: J 41.5.
Gef. » » 41.8.

Um den activen Sauerstoff zu bestimmen, wurde die Substanz mit Jodkalium behandelt. Das ausgeschiedene Jod entsprach zwei Atomen. (0.1231 g gaben 0.1155 g Jod, berechnet 0.1022.) Um die Essigsäure quantitativ zu bestimmen wurden 1.2768 g mit 20 ccm Wasser im Rohr im Wasserbade erhitzt; die erhaltene Lösung wurde von der ausgeschiedenen Jodosobenzoësäure abfiltrirt und im Filtrat

die Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron titriert; verbraucht wurden 40,0 cm³.

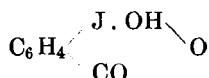
Ber. Procente: Acetyl 14.0.

Gef. » » 13.5.

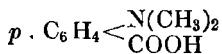
Bei der Jodkaliumbehandlung gab das Acetat *o*-Jodbenzoësäure, bei der Zersetzung mit Wasser rein weisse Jodososäure vom Schmelzpunkt 230°.

Acetat der *p*-Dimethylamidobenzoësäure.

Die Existenz des Acetats, sowie das Verhalten gegen Basen und das elektrische Leitungsvermögen schienen für die Formel



zu sprechen. Um den aus der Existenz des Acetats gezogenen Schluss aber fester zu begründen, blieb noch zu prüfen, ob nicht sehr schwache Säuren, wie z. B. die aromatischen Amidosäuren, ebenfalls mit Essigsäureanhydrid Acetylester (gemischte Anhydride) geben. Mit den Amidosäuren selbst kann nun freilich der Versuch nicht angestellt werden, da dieselben sich an der Amidogruppe acetyliren würden. Ich habe daher das Verhalten der Säure



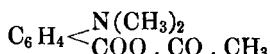
gegen Essigsäureanhydrid geprüft. Gäbe diese mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung, so würde die zuvor gezogene Schlussfolgerung dadurch an Berechtigung gewinnen. Allein diese Säure verbindet sich leicht mit Essigsäureanhydrid. Kocht man dieselbe (das Präparat verdanke ich der Güte der Bad. Anilin- und Soda-fabrik) mit dem 5fachen Gewichte Essigsäureanhydrid, so krystallisiren beim Erkalten hübsche Nadeln, welche bei 109° C. schmelzen. Die Amidosäure selbst schmilzt bei 236° C.

Analyse des Acetats: 0.3498 g wurden 6 Stunden in der Bombe im Wasserbad mit 15 ccm Wasser erhitzt und die gebildete Essigsäure titriert.

Ber. Procente Acetyl 20.77.

Gef. » » 20.35.

Die Bildung eines Acetates



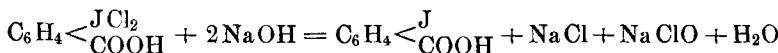
beweist, dass auch schwache Carbonsäuren sich mit Essigsäureanhydrid verbinden, und ein Schluss auf die Structur der Jodososäure kann daher aus ihrem Verhalten bei der Acetylierung nicht gezogen werden.

Wir haben bei dieser Gelegenheit constatirt, dass auch Benzoësäure beim gelinden Sieden mit Essigsäureanhydrid eine krystallische Verbindung giebt, welche nach ihrem Schmelzpunkte Benzoësäureanhydrid zu sein scheint.

Versuche zur Gewinnung von Meta- und Para-Jodoso-
benzoësäure.

Es ist uns auf keine Weise gelungen, die *m*- und *p*-Jodbenzoësäure in Jodosokörper überzuführen. Gegen Oxydationsmittel verhalten sie sich gänzlich anders als ihr Isomeres der Orthoreihe, indem sie durch Salpetersäure einfach nitirt, durch Uebermangansäure nicht oxydiert werden.

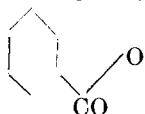
Auch der Umweg über die Jodidchloride führt nicht zum Ziel. Wie die *o*-Jodbenzoësäure werden sie durch Chlor leicht in Jodidchloride umgewandelt, welche aber mit Alkali ganz anders als das Ortho-Jodidchlorid reagiren. Während ersteres glatt Jodosobenzoësäure giebt, liefern sie nach der Gleichung



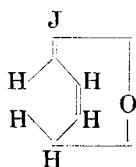
neben unterchlorigsaurem Salz die unveränderten Jodbenzoësäuren zurück. Dieser letztere Versuch ist besonders auffallend und scheint anzudeuten, dass die Jodososäuren der isomeren Reihe nicht existiren. Man muss daher wohl schliessen, dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer, dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosogruppe zu verwandeln. Dies gilt indessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül sind. Die nitirte *p*-Jodbenzoësäure (s. weiter unten) lässt sich leicht zu Jodosäure oxydiren.

Da nach Willgerodt's Versuchen das Para-Jodtoluol eine Jodosoverbindung giebt, so ist die zuvor erwähnte eigenthümliche Wirkung des Carboxyls in Meta- oder Parastellung nicht allen Seitenketten eigenthümlich — der Methylgruppe z. B. nicht.

Diese Beobachtungen waren es, welche uns in der Annahme bestärkten, die Jodosobenzoësäure sei keine Carbonsäure; nimmt man die zweite Formel an, so würde nur in der Orthostellung die Existenz eines 5gliedrigen Ringes



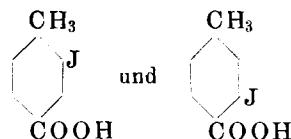
zu Stande kommen und dadurch die alleinige Existenz der Jodososäure in der Orthoreihe sich erklären. Freilich würde diese Auffassung zur Annahme einer verschiedenen Structur der Jodososäuren und Jodosokohlenwasserstoffe führen, falls man nicht dem Jodosobenzol die Formel



zuschreiben will, deren Analogon ja auch bereits für das Nitroso-benzol vielfach in Erwägung gezogen worden ist.

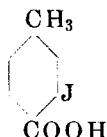
Isomere Jodtoluylsäuren und ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation.

In jedem Falle ergibt sich aus dem Mitgetheilten die Wahrscheinlichkeit, dass diejenigen aromatischen Säuren, in welchen Carboxyl und Jod in Orthostellung stehen, Jodososäuren geben werden, andere aber nicht. Um diesen Schluss zu prüfen, sind verschiedene Versuche unternommen worden. Zunächst hat Hr. Klöppel die nächsten Homologen der Para-Jodbenzoësäure, die isomeren Jodtoluylsäuren



dargestellt und sich überzeugt, dass die erstere keine Jodosoverbindung liefert. Weder mit Salpetersäure, noch mit übermangan-saurem Kali lässt sie sich zu einer solchen oxydiren, noch führt der Weg über das Dichlorid zum Ziel. Sie liefert zwar mit Chlor leicht ein Dichlorid, welches aber mit Alkali, ganz wie ihr niederes Homologes, reagirt, indem es unterchlorigsaures Salz und die ursprüngliche Jodtoluylsäure giebt.

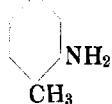
Die Probe in umgekehrter Richtung, ob nämlich diejenigen jod-substituirten aromatischen Säuren, bei welchen Jod und Carboxyl benachbart stehen, regelmässig Jodosoverbindungen geben, ist ebenfalls in Angriff genommen worden und bildet soeben den Gegenstand weiterer Untersuchungen. Hr. Klöppel untersuchte auch die zweite von ihm dargestellte Jodtoluylsäure



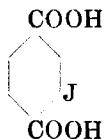
auf die Fähigkeit, sich oxydiren zu lassen. In der That liefert sie leicht eine Jodosotoluylsäure, $C_6H_3\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ JO \\ \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$, welche sich genau wie Jodosobenzoësäure verhält.

Substituirte Toluylsäuren; Jodterephthsäure.

Eine Reihe eigenthümlicher Beobachtungen hat bei der Bearbeitung dieser Frage Hr. Abbes gemacht. Den einfachsten und leichtesten Weg, zu einer jodirten Homologen der Benzoësäure zu gelangen, bei welcher Jod und Carboxyl benachbart stehen, schien die Nitrirung, Amidirung und Jodirung der (jetzt käuflichen) Metatoluylsäure zu bieten. Hierbei entstehen zwar mehrere isomere Säuren, welche aber die Nitrogruppe neben dem Carboxyl enthalten und daher ohne Weiteres auf die Jodosoreaction geprüft werden sollten. Hier zeigte es sich nun auffallender Weise, dass die Amidogruppe dieser Säuren sich nach dem Diazotiren unter den üblichen Bedingungen nicht durch Jod ersetzen liess. Obwohl er unter den verschiedensten Bedingungen arbeitete und Parallelversuche mit Anthranilsäure ihm glatt *o*-Jodbenzoësäure ergaben, erhielt Hr. Abbes aus den entsprechenden Homologen stets nur Oxytoluylsäuren. Ein ganz ähnliches Resultat gab die Amidoterephthsäure, welche sich leicht diazotiren, dann aber bisher nicht weiter jodiren liess. Hr. Abbes erhielt stets nur die bekannte Oxyterephthsäure. Da nun das Studium der Jodterephthsäure für die vorliegende Frage ein ganz besonderes Interesse bietet, versuchte Hr. Abbes dieselbe auf andere Weise zu erhalten. Aus dem Xyldin,



konnte er leicht Jodxylool erhalten, welches sich wohl zu Jodtoluylsäure, nicht oder schwierig aber weiter zu Jodterephthsäure oxydiren liess. Dagegen konnte er die gesuchte Säure



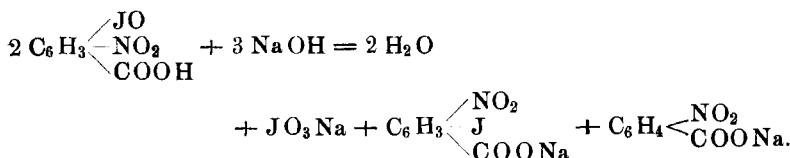
durch Oxydation der vorher besprochenen, von Hrn. Klöppel dargestellten Jodtoluylsäure erhalten. Mit dem Studium derselben ist er zur Zeit beschäftigt.

Nitritre *p*-Jodosobenzoësäure.

Ein sehr überraschendes Resultat erhielten wir bei der Untersuchung der *p*-Jodbenzoësäure. Wie schon erwähnt, lässt sich dieselbe nicht jodosiren, wohl aber leicht nitiren. Wird nun die erhaltene Nitrosäure weiter mit rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht eine feuriggelbe, in den üblichen Lösungsmitteln fast

unlösliche Säure von der Formel $C_6H_3\left\{JO\atop COOH\right.^{NO_2}$, welche wie chrom-

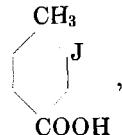
saures Blei aussieht und sich durchaus wie eine Jodososäure verhält. Dieselbe wird soeben von Hrn. Allen ausführlich studirt. Durch Jodkalium und andere Reductionsmittel wird sie glatt in Jod-*p*-nitrobenzoësäure verwandelt. Interessant ihr Verhalten gegen alkoholisches Alkali, mit welchem sie glatt in Jodsäure, Jod-nitrobenzoësäure und *m*-Nitrobenzoësäure übergeht:



Diese interessante Bildungsweise der *m*-Nitrobenzoësäure gewährt die Möglichkeit aus Jodnitrobenzoësäure das Jod unter Intactlassung der Nitrogruppe zu eliminiren.

Nitrirte Jodosotoluylsäure.

Die Bildung derartiger nitrirter Jodososäuren scheint eine ziemlich allgemeine Fähigkeit derjenigen Nitrosäuren zu sein, welche sich von Jodbenzoësäuren ableiten, die ihrerseits nicht jodosirt werden können. So fand Hr. Klöppel, dass die Jodtoluylsäure,



welche gemäss ihrer Structur nicht jodosirbar ist, durch Salpetersäure in der Kälte leicht nitrirt werden kann. Das erhaltene Nitroderivat tritt in zwei isomeren Formen auf; beim Kochen mit Salpetersäure giebt es eine Nitrojodosotoluylsäure, $C_6H_2\left\{JO\atop NO_2\atop COOH\right.^{CH_3}$, welche sich

von der von Hrn. Allen untersuchten Säure zwar dadurch unterscheidet, dass sie weiss ist, während jene intensiv gelb ist, im Uebrigen aber sich ihr durchaus gleich verhält und ganz den Charakter einer Jodososäure verbindungen zeigt.

Die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf *o*-Jodbenzoësäure

wird von Hrn. Dr. Gümbel untersucht. Während Salpetersäure immer nur Jodosobenzoësäure liefert, giebt das Säuregemisch, je nach

den Versuchsbedingungen, drei wohlcharakterisirte stickstoffhaltige Säuren, von denen zwei auf Jodkalium oxydirend wirken, während die dritte, unter Verdrängung des Jods entstehende, nicht damit reagirt. Die nähere Untersuchung dieser Säuren ist im Gange.

Die zahlreichen interessanten Fragen, welche in Folge der mitgetheilten Beobachtungen angeregt und zum Theil noch unbeantwortet sind, werden im hiesigen Laboratorium bearbeitet.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.