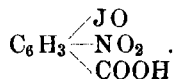


332. L. S. Allen: Ueber Jodoso- und Jodverbindungen der *m*-Nitro-*p*-Jodbenzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

In der Arbeit von Paul Askenasy und Victor Meyer »Ueber Jodosoverbindungen«¹⁾ ist bereits angedeutet worden, dass bei weiterem Kochen der nitrirten *p*-Jodbenzoësäure mit Salpetersäure ein überraschendes Resultat erhalten wurde, nämlich die Bildung einer *p*-Jodoso-*m*-Nitrobenzoësäure von der Formel



Diesen schönen, leicht zu erhaltenden Körper habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer einer genaueren Untersuchung unterworfen, und es ist mir hierbei auch gelungen, die entsprechende Jodoverbindung darzustellen.

Darstellung der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure.

0.5 g *p*-Jodbenzoësäure werden mit 2 ccm rauchender Salpetersäure übergossen, wobei die Säure in Lösung geht, und solange aufgekocht, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe zeigt. Darauf wird dieselbe in 40 ccm Wasser gegossen, in dem sich einige Eisstückchen befinden, und die ausgeschiedene Säure abfiltrirt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser wird sie auf dem Wasserbade getrocknet.

Da sich bei dieser Reaction immer etwas *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure nebenbei bildet, so wird die erhaltene Säure einige Male mit Alkohol aufgekocht, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen, worauf man ein vollständig reines Product von *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure erhält.

Einen eigentlichen

Schmelzpunkt

besitzt die Säure nicht, da sie bereits bei 150° an der Oberfläche zu sintern beginnt, bis 190° wenig Veränderung zeigt und von 190—205° langsam schmilzt, wobei Zersetzung unter Entweichen von Joddämpfen und Hinterlassen eines braunen öligen Products eintritt. Um ganz sicher ein vollständig reines Product zu erhalten, wurde die Säure in chemisch reiner Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure in drei Fractionen ausgefällt. Es zeigte sich dabei, dass die einzelnen Fractionen der Säure beim Schmelzversuch sich gerade so verhielten, wie vorher schon angegeben.

Eigenschaften der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure.

Die Säure besitzt eine feurig goldgelbe Farbe, ist amorph und sieht genau aus, wie frisch gefälltes chromsaures Blei. Sie ist in

¹⁾ Diese Berichte 26, 1354.

fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur in sehr viel Eisessig lassen sich Spuren derselben auflösen. Mit Jodkaliumlösung übergossen, scheidet sie schon in der Kälte reichlich Jod aus und geht glatt in *p*-Jod-*m*-nitrobenzoëssäure über. Sie ist eine ziemlich starke Säure; in Wasser suspendirt setzt sie sich mit kohlensauen Salzen unter Aufbrausen um und ist durch Kohlensäure aus ihren Salzlösungen nicht ausfällbar. (Gegensatz zur nitrofreien *o*-Jodosobenzoëssäure.)

Die Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 42.26.

Gef. » » 41.10.

Um auf titrimetrischem Wege die Säure zu analysiren, wurden 0.2001 g mit einem Ueberschuss von Jodkalium und einigen Tropfen Essigsäure in einem Bombenrohr 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es wurden 11.54 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht.

Ber. 0.166 g { abgeschiedenes Jod.

Gef. 0.146 » }

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 4.53.

Gef. » » 4.48.

Reductionsproduct der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoëssäure.

Durch Behandlung der Jodososäure mit Jodkaliumlösung und einigen Tropfen Essigsäure wird dieselbe zu *p*-Jod-*m*-nitrobenzoëssäure reducirt. Die Analyse des Reductionsproductes ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 4.77.

Gef. » » 4.62.

Die Jobestimmung nach Carius:

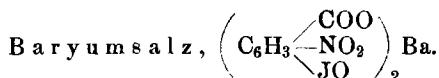
Analyse: Ber. Procente: Jod 43.34.

Gef. » » 42.92.

Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 208° (uncorr.). Glassner giebt an 210° ¹⁾.

Salzbildung der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoëssäure.

Die gelbe Säure löst sich leicht in Soda, Ammoniak und Alkalien mit gelber Farbe auf.



Löst man die Jodososäure in einigen Tropfen Ammoniak und fügt Chlorbaryum hinzu, so fällt ein gelber amorpher Körper aus, der, abfiltrirt und auf dem Wasserbade getrocknet, eine röthlich gelbe Farbe annimmt. Derselbe ist in heissem Wasser löslich.

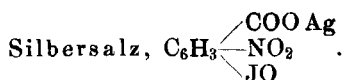
Um das Salz rein zu erhalten, wurden 0.5 g der Säure in einer ungenügenden Menge chem. reinem Aetznatron gelöst und die unge-

¹⁾ Diese Berichte 8, 562.

löste Säure abfiltrirt. Die Lösung des Natronsalzes wurde dann mit Chlorbaryum versetzt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Analyse des Salzes ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ba 18.19.

Gef. » » 17.82.



0.5 g Säure wurden in einigen Tropfen Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt.

Es fiel ein schöner gelber Körper aus, der beim Trocknen im Exsiccator eine röthlich braune Farbe annahm. Im Röhrchen erhitzt, verpufft derselbe. Er ist in viel heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: Ag 25.96.

Gef. » » 25.63.

Das

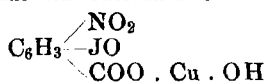
Kupfersalz,

welches durch Zusatz von Kupfervitriollösung zu der ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten wurde, zeigte eine schöne grüne Farbe. Zur Analyse des Salzes wurden 0.4563 g in verdünnter Salpetersäure gelöst, die ausgeschiedene Säure abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht.

Analyse: Ber. Procente: Cu 16.24.

Gef. » » 16.43, 16.53.

ein Resultat, welches auf ein basisches Salz von der Formel

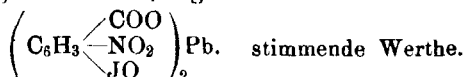


stimmt. Analyse 1) und 2) wurden mit Substanzproben verschiedener Darstellung ausgeführt.

Das

Bleisalz

wurde durch Fällung mit Bleiacetat in Gestalt eines feuriggelben Niederschlages erhalten. Die Analyse, welche auf gleiche Weise wie bei dem Kupfersalz ausgeführt wurde, ergab für Formel



Analyse: Ber. Procente: Pb 25.15.

Gef. » » 24.77.

Ausser diesen Salzen wurden noch dargestellt:

- das Nickelsalz gelblichgrün,
- » Quecksilbersalz gelb und
- » Eisensalz braun.

Ester

der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure versuchte ich vergeblich darzustellen. Die Säure wurde mit absolutem Alkohol übergossen und darauf in der Kälte trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelber Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 88—89.5° zeigte und sich als identisch mit dem von mir zum Vergleich dargestellten Ester der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure erwies.

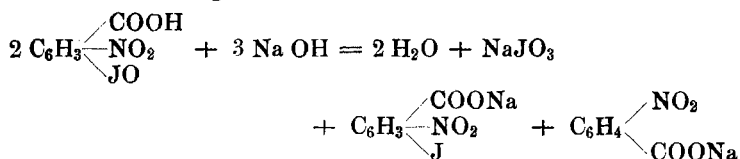
Die Jodosogruppe war also bei der Reaction — ganz wie bei der *o*-Jodosobenzoësäure — reducirt worden. Auch der Versuch zur Darstellung des Methylesters durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl ergab kein Resultat.

Zersetzung der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure mit
wässrigen Alkalien.

Kocht man ein Molekül der Jodososäure mit drei Molekülen chem. reinen Natrons, so tritt ein überraschendes Resultat ein. Die Säure geht in Lösung und nimmt während des Kochens eine tiefrothe Färbung an. Säuert man nach dem Erkalten mit verdünnten Mineralsäuren an, so fällt *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure aus, und in dem Filtrat findet sich jodsaures Natron. Dieses letztere Resultat zwang mich, anzunehmen, dass bei dieser Spaltung auch ein jodfreies Product entstanden sein müsse.

Nachdem ich die Jodsäure als jodsaures Silber ausgefällt hatte, schüttelte ich das Filtrat und Aether aus und bekam nach dem Verdunsten des letzteren ein Product, das sich als *m*-Nitrobenzoësäure erwies.

Es findet danach folgende Reaction statt:



Das beim Ansäuern der mit Natron erhaltenen Lösung ausgefällte Product zeigte den Schmelzpunkt der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure.

Analyse: Ber. Procente: Jod 43.34.

Gef. » » 42.25.

Ber. Procente: N 4.77.

Gef. » » 4.45.

Das aus der Lösung des jodsauren Natrons mit Silbernitrat erhaltene jodsaure Silber wurde gewogen, mit Jodkalium reducirt und das erhaltene Jodsilber wieder gewogen.

Analyse: Ber. Procente: AgJ 83.04.

Gef. » » 83.97.

Das jodfreie Product wurde auf folgende Weise erhalten. Nach Abfiltriren der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure und Ausfällen der Jodsäure mittels Silbernitrat, wurde das Filtrat mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein fester gelber Körper, der in Soda gelöst, mit Thierkohle gekocht und wieder angesäuert wurde, um Spuren von gelöster Jodnitrobenzoësäure zu entfernen. Darauf wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt, verdunstet und das erhaltene Product aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es zeigte den Schmelzpunkt der *m*-Nitrobenzoësäure $141 - 142.5^{\circ}$ (Naumann $141 - 142^{01}$). Zur Charakterisirung als *m*-Nitrobenzoësäure wurde der Aethylester durch Auflösen in Alkohol und Einleiten von Salzsäure dargestellt, der den charakteristischen aromatischen Geruch zeigte und zwischen 46° und 48° schmolz (angegeben 47°). Die Analyse der *m*-Nitrobenzoësäure ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 8.38.
Gef. » » 8.10.

Wie schon Victor Meyer hervorhob: »ist durch diese Reaction die Möglichkeit gewährt, aus Jodnitrobenzoësäure das Jod unter Inactlassung der Nitrogruppe zu eliminiren«.

Oxydation zu Jodosäure.

Um diese höhere Oxydationsstufe der Jodosoverbindung darzustellen, versuchte ich zuerst, letztere in alkalischer Lösung mit Permanganat zu oxydiren.

Dieses gelang mir jedoch nicht, da hierbei die zuvor erwähnte Alkalispaltung eintrat. Hingegen gelang es mir in saurer Lösung nach folgendem Verfahren die Jodosäure zu gewinnen.

0.15 g *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoësäure wurden mit einer Auflösung von 0.09 g Permanganat in 3.5 ccm Wasser zusammengebracht, dann 0.3 g conc. Schwefelsäure in 1 ccm Wasser zugegeben und gekocht. Vom Braunstein abfiltrirt, schied sich sofort ein gelber Körper ab, der abgesaugt und auf Thon abgepresst wurde. Derselbe ist in heissem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.

Zur Reinigung bzw. zur Entfernung der *p*-Jod-*m*-nitrobenzoësäure wurde er mit Alkohol verrieben und ausgewaschen. Der Körper beginnt sich bei 180° zu zersetzen und schmilzt dann langsam bis 195° . Beim langsamen Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu verpuffen, erhitzt man ihn jedoch im Schmelzpunktsröhrchen über freier Flamme, so explodirt er mit heftigem Knall und Feuererscheinung. Ich habe gefunden, dass die Ausbeute an Jodosäure am besten ist, wenn man sie in kleinen Portionen darstellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 205.

Mit Jodkaliumlösung reagirt der Körper schon in der Kälte unter Jodabscheidung. Mit der genaueren Untersuchung dieses Körpers bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Versuche mit *m*-Jodbenzoësäure.

Wie schon erwähnt, lässt sich die *m*-Jodbenzoësäure unter keinen Umständen jodosiren. Weder durch Oxydation noch auf dem Wege über das Jodidchlorid lässt sich ein activer Körper darstellen. Ebenso verhält sich die *m*-Jod-*o*-Nitrobenzoësäure. Die Behandlung mit rauchender Salpetersäure führte ebenso wenig zu einer Jodosoverbindung, wie die Zersetzung des Jodidchlorids mit Alkalien.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

333. Wilhelm Wachter: Ueber *o*-Jodbenzoësäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Da die *o*-Jodbenzoësäure neuerdings durch ihre Ueberführbarkeit in Jodoso- und Jodobenzoësäure ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, so möchte ich hier eine Vorschrift zu ihrer Gewinnung, sowie die Beschreibung einiger ihrer Derivate, welche ich zu ihrer Charakterisirung dargestellt habe, folgen lassen.

Darstellung der *o*-Jodbenzoësäure.

Besser, als die in der Literatur angegebenen Vorschriften zur Darstellung der Säure, ist die folgende, da nach ihr eine fast quantitative Ausbeute erzielt wird:

13.7 g Anthranilsäure werden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure zerrieben und unter Zugabe von wenig Eis, aber guter Kühlung von aussen, mit einer Lösung von 7.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotirt, wobei eine vollkommen klare Lösung entsteht. Giesst man diese unter Umschütteln in eine Mischung von 25 g Jodkalium mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und wenig Wasser und kocht nun einige Zeit, so tritt unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Bildung der Jodbenzoësäure ein. Nach dem Abkühlen scheidet sich diese aus und wird nun noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die so gewonnene reine Säure hat den Schmelzpunkt 162° (hisher angegeben: 156—157°).

Derivate der Säure.

Der Methylester ist eine Flüssigkeit, die unter 25 mm Druck bei 167° unzersetzt siedet.

Der Aethylester, ebenfalls flüssig, siedet unter Atmosphärendruck bei 275°.