

Die Schlüsse aus meinen experimentell erhaltenen Resultaten stimmen also vollständig mit denen Béchamp's überein.

Ich denke, die calorimetrischen Operationen mit der für derartige Untersuchungen erforderlichen Genauigkeit zu wiederholen, sie auch auf andere Zuckerarten auszudehnen und dann näher darüber zu berichten.

347. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Jodoso- und Jodoverbindungen.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

*I. Allgemeines über Jodoso- und Jodoverbindungen;
Richtigstellungen meiner Mittheilungen über Jodoso- und Jodoverbindungen
durch V. Meyer.*

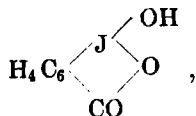
»Um die Beziehungen der Jodosobenzoësäure zum Jodosobenzol ins rechte Licht zu stellen, hat Hr. V. Meyer¹⁾ geglaubt, meine Veröffentlichung über das Jodoso- und Jodobenzol corrigiren zu müssen, da durch einige Angaben von mir das Verhalten gedachter Körper nicht richtig wiedergegeben werde.«

Das Vorgehen V. Meyer's hat mich überrascht, weil ich des Glaubens war, dass die Bearbeitung des Jodoso- und Jodobenzols — einstweilen zum wenigsten noch — mir allein zustehe, und weil ich beim Lesen der Meyer'schen Abhandlungen die Ueberzeugung gewonnen habe, dass sich unsere Forschungsergebnisse nicht widersprechen, dass sie vielmehr im vollkommenen Einklange mit einander stehen und einander ergänzen. — Nach meiner Auffassung scheint auch nicht eine meiner Mittheilungen »einen auffallenden Gegensatz des Jodosobenzols und der Jodosobenzoësäure anzuzeigen«.

Bei einem Vergleiche der Eigenschaften der Jodoso- und Jodoverbindungen muss der Charakter dieser Körper berücksichtigt werden. Man hat also — wenn man zu einem richtigen Schlusse gelangen will — scharf zu unterscheiden zwischen einfachen freien Jodosoverbindungen, Salzen der Jodosoverbindungen und Jodoverbindungen. Die freien Jodosoverbindungen sind basische Anhydride. Die Jodososalze sind entweder Neutralsalze, wie die von mir entdeckten Acetate, Nitrate, Chromate, Jodate, Chloride etc. oder es sind basische Jodososalze, wie die von V. Meyer zuerst dargestellte Jodosobenzoësäure. — Die Jodoverbindungen endlich sind Neutralkörper, die weit beständiger sind als die Jodosoverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1354.

V. Meyer's Jodosobenzoësäure ist im festen, ungelösten Zustande sicherlich ein basisch carbonsaures Jodososalz der Formel



es ist ein Körper eigner Art, der seinem Charakter und den davon abhängigen Eigenschaften nach inmitten des Jodosobenzols und des Jodosobenzolacetates stehen muss. Diese Behauptung wird vollständig bewiesen werden, sobald wir die Jodosoptalsäure darstellen, welcher

die Formel $\text{H}_3\text{C}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{CO}_2 \\ \text{---} \\ \diagdown \text{CO}_2 \end{array} \text{J}$ zukommen wird.

Von der Jodosobenzoësäure darf man somit nicht erwarten, dass sie physikalisch und chemisch vollkommen analog reagirt wie das Jodosobenzol oder das Jodosobenzolacetat; ihre Eigenschaften müssen vielmehr ungefähr in der Mitte liegen, und dies ist auch in der That der Fall, wie allein schon aus den Schmelz- und Zersetzungspunkten der in Frage stehenden Körper hervorgeht: das Jodosobenzol setzt sich bereits zwischen 90—100° um, das essigsaure Jodosobenzol schmilzt zwischen 156—157° und die Jodosobenzoësäure zersetzt sich bei 209° (?).

Was nun die V. Meyer'schen »Richtigstellungen« meiner Mittheilungen anbetrifft, so habe ich darauf Folgendes zu erwidern:

1. V. Meyer fiel »in hohem Maasse« die von mir gemachte Angabe auf, dass das Jodosobenzol aus einer »wässrigen¹⁾ Lösung von Jodkalium« nur eine ungefähr einem halben Sauerstoffatom entsprechende Menge Jod abscheidet, das mit unterschwefligsaurem Natrium titirt werden kann. An dieser Thatsache ist indessen nichts zu ändern; dieselbe ist durch 2 Analysen erhärtet. Jedermann, dem Jodosobenzol zur Verfügung steht, vermag sich von derselben binnen einigen Minuten zu überzeugen. Trägt man festes Jodosobenzol in eine »wässrige« Jodkaliumlösung, so scheidet sich sofort Jod aus, das durch Schütteln von dem überschüssigen Jodkalium gelöst wird. Titirt man nun die gelbe Jodlösung mit unterschwefligsaurem Natrium, so wird sie vollständig farblos. Ist dieser Punkt eingetreten, so versetze man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und man wird gewahren, dass sie sofort dunkelgelb gefärbt wird von dem sich ausscheidenden und lösenden Jode.

Die Gründe V. Meyer's, die Resultate meiner Titrirungen des durch das Jodosobenzol in »wässrigen« Jodkaliumlösungen ausgeschiedenen Jodes für unrichtig zu erklären, sind mir vollständig un-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3501.

verständlich; ich spreche ihm aber eine jede Berechtigung zu einer solchen »Richtigstellung« ab, weil es evident ist, dass er meine Versuche gar nicht wiederholt hat, sondern seine Kritik auf Grund ganz andersartiger Experimente ausübt. — V. Meyer hat ebenso wenig seine Jodosobenzoëssäure als mein Jodosobenzol mit »wässriger« Jodkaliumlösung umgesetzt; derselbe ist vielmehr sofort zu der Titration der Jodosoverbindungen in »sauren« Jodkaliumlösungen übergegangen und hat diese mit den Titrationen in neutralen »wässrigen« Lösungen verwechselt. Aus meinen Angaben geht mit Sicherheit hervor, dass ich unterscheide: 1. Umsetzungen von freien Jodosoverbindungen¹⁾ mit »wässrigen« Jodkaliumlösungen, 2. Umsetzungen von neutralen Jodososalzen²⁾ mit »wässrigen« Jodkaliumlösungen und 3. Umsetzungen von Jodosoverbindungen in sauren Jodkaliumlösungen³⁾.

Dass sich Neutralsalze des Jodosobenzols quantitativ mit wässrigen Jodkaliumlösungen umsetzen können, habe ich bereits im Jahre 1886 bewiesen, denn in jener Zeit habe ich bereits die von mir gewonnenen Jodidchloride titrirt, ohne die Jodkaliumlösungen anzusäuern⁴⁾. Dass aber die Jodidchloride neutrale Jodososalze sind, darüber konnte keiner meiner Fachgenossen mehr im Zweifel sein, seitdem ich constatirt hatte, dass die Jodosoverbindungen mit Salzsäure in Jodidchloride übergehen⁵⁾.

Der Effect angesäuerter Jodkaliumlösungen bei der Titration von Jodosoverbindungen ist jedem Chemiker sofort klar: unter diesen Bedingungen bilden die Jodosobasen Jodososalze, die sich zum Theil mit Jodkalium leicht umzusetzen vermögen; überdies machen die Säuren Jodwasserstoffsäure frei, die eine weit 'grössere reducirende Macht als das Jodkalium ausübt.

Wenn ich meine Jodoso- und Jodoverbindungen nicht gleich anfangs in saurer Lösung titrirt habe, so war der Grund dafür der, dass ich die mit Jodoso- und Jodobenzol ausgeführten Verbrennungen und Jodbestimmungen zunächst für ausreichend hielt, zu beweisen, dass diese Verbindungen existiren, und dieser Beweis lag mir selbstverständlich jener Zeit mehr am Herzen, als die Ausführung aller Einzelreactionen.

2. V. Meyer's⁶⁾ Berichtigung meiner⁷⁾ Angabe: »Bringt man Jodobenzol mit einer »wässrigen« Lösung von Jodkalium zusammen, so färbt es sich dunkel, die Jodkaliumlösung nimmt aber nur einen lichten gelben Teint an, ein Beweis dafür, dass es fast gar kein Jod abscheidet« — fällt folgendermaassen aus: »Dieser auffallende

¹⁾ Diese Berichte 25, 3494.

²⁾ Diese Berichte 25, 3501.

³⁾ Diese Berichte 26, 1308 u. 1310. ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 154.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 3499.

⁶⁾ Diese Berichte 26, 1355.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 3501.

Gegensatz (zwischen Jodoso- und Jodobenzol) besteht indessen in Wirklichkeit nicht, vielmehr scheidet das Jodobenzol, seinem grösseren Sauerstoffgehalt entsprechend, genau doppelt so viel Jod aus als Jodosobenzol«.

V. Meyer ist indessen auch hier wieder in einem argen Irrthum befangen: Löst man vollständig reines Jodobenzol in Wasser auf und versetzt man darauf die abgekühlte Lösung mit einer Jodkaliumlösung, so tritt anfangs gar keine Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, und selbst nach 15stündigem Stehen der Lösung ist dieselbe so gering, dass $\frac{1}{10}$ Cubikcentimeter einer $\frac{1}{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron genügt, die Gelbfärbung für längere Zeit zu beseitigen.

Zu einer solchen »Richtigstellung« der von mir durch Versuche festgestellten Thatsachen konnte V. Meyer nur dadurch verleitet werden, dass ihm die weit grössere Beständigkeit der Jodverbindungen als die der Jodosokörper unbekannt war, und weiter dadurch, dass er auch hier wiederum die Wirkung neutraler, wässriger Jodkaliumlösungen mit der angesäuerten Lösungen verwechselte. — Das Verhalten der Salzsäure zum Jodobenzol habe ich in meiner vorletzten Abhandlung¹⁾ über Jodverbindungen klargelegt; wenn schon diese sonst so beständige Säure im Stande ist, das Jodobenzol momentan zum Jodosobenzol zu reduciren, so konnte ich mich selbstverständlich nicht wundern, dass die Jodwasserstoffsäure eine noch grössere reducirende Macht auf dieses Dioxyd ausübt.

Auf die Bemerkung V. Meyer's: »Die Angaben Willgerodt's bezüglich der Jodkaliumreactionen sind vielleicht, wenigstens theilweise, dadurch zu erklären« etc. etc. erwidere ich, dass meine Angaben so bestimmt sind, dass sie jeden Zweifel ausschliessen.

Es ist somit eine unumstössliche Thatsache, dass Jodosobasen und Jodverbindungen in wässrigen und sauren Jodkaliumlösungen verschieden reagieren.

3. Dass beim Uebergang des Jodosobenzols in Jodobenzol der Sauerstoff der Luft keinen oxydirenden Einfluss auf jene Base ausübt, dass vielmehr der eine Theil des Jodosobenzols den anderen oxydirt, habe ich bereits veröffentlicht²⁾. Diese Umsetzung des Jodosobenzols konnte mir im Laufe meiner Arbeiten nicht entgehen, und ich hatte dieselbe schon längst vor der Publication meiner quantitativen Versuche qualitativ in der Weise festgestellt, dass ich vollkommen mit Chloroform ausgezogenes Jodosobenzol in einer Retorte mit Wasser kochte: in eine vorgelegte U-Röhre destillirte dabei Jodobenzol über. Mit der Veröffentlichung dieses Befundes glaubte ich mich nicht beeilen zu müssen, da ich nicht bekannt gegeben hatte, dass ich meine

¹⁾ Diese Berichte 26, 1310.

²⁾ Diese Berichte 26, 1307.

Untersuchungen mit dem Jodosobenzol für abgeschlossen hielt. — So sehr ich mich gefreut haben würde, wenn V. Meyer mit seiner Jodosobenzoëssäure analoge Umsetzungen erzielt hätte, wie ich sie mit dem Jodosobenzol erhalten habe, so sehr musste es mich frappiren, dass derselbe statt seiner Verbindung die meinige studirte, während ich es unterliess, die Jodoso- und Jodotoluole zu oxydiren, um sein Arbeitsgebiet nicht zu betreten. — Alle von mir aufgefundenen Eigenschaften des Jodoso- und Jodobenzols stehen nun mit den von V. Meyer kundgegebenen Eigenschaften der Jodoso- und Jodobenzoëssäure im besten Einklange. — Der Zersetzungspunkt der Jodosobenzoëssäure wurde zuerst bei 209° , dann bei 211 , später bei 226° und endlich bei 231° und 233° beobachtet¹⁾. Der Zersetzungspunkt der Jodosobenzoëssäure erhöht sich durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, er erhöht sich beim Behandeln der Jodosobenzoëssäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali und endlich durch Kochen der Säure mit Natronlauge und fällt schliesslich mit dem Explosionspunkt der Jodobenzoëssäure zusammen. Sowohl diese Erscheinungen, sowie die verschiedene Löslichkeit der sich verschieden zersetzenden Säuren, die Entstehung der Jodbenzoëssäure beim Kochen der Jodosobenzoëssäure mit Natronlauge, sowie endlich die Erzeugung der Jodobenzoëssäure durch Kochen mit übermangansaurem Kali unter gewissen Bedingungen, scheinen alle nur darauf hinzuweisen, dass die Jodosobenzoëssäure bei den erwähnten Arbeiten in Jodobenzoëssäure und Jodbenzoëssäure übergeführt wird.

Das jodosobenzoësaure Natrium hat die Formel $C_6H_4(JO)CO_2Na$; in demselben functionirt die Jodosogruppe frei, sie ist nicht mit dem Carboxyl verkettet; wenn sich ein solches Salz beim längeren Kochen mit Natronlauge nicht in die Salze der Jodo- und Jodbenzoëssäure umsetzen würde, so würde sich dasselbe hinsichtlich seiner Umsetzungsfähigkeit von allen mir bis jetzt bekannt gewordenen Jodosoverbindungen unterscheiden. Es ist indessen meine Ueberzeugung, dass wenn V. Meyer seine bei 231 und 233° sich zersetzenden Jodosobenzoëssäuren ein oder mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt, dass sie alsdann gegen 235° mit starkem Knall explodiren werden; es ist meine Ueberzeugung, dass dieselben also bereits unreine Jodobenzoëssäuren sind.

4. Mit meiner Entdeckung, dass sich das Jodosobenzol schon bei einer Temperatur von $90-100^{\circ}$ ohne den Einfluss der Luft in Jodobenzol überführen lässt, ist gleichzeitig festgestellt, dass die Umsetzungstemperatur dieser Base gegen oder unter 95° liegen muss, und gerade diese Unbeständigkeit harmonirt mit der Umsetzung anderer von mir dargestellter Jodosoverbindungen. Augenblicklich lässt sich schon

¹⁾ Diese Berichte 26, 1357 u. 1363.

die Regel aufstellen: Die Umsetzungen oder auch die Zersetzungen der Jodosobasen vollziehen sich bei nicht hohen Temperaturen. — Dass V. Meyer öfters schon bei 94—95° Explosionen erhielt, wenn er Jodosobenzol trocken mit Kohlensäure erhitzte, nimmt mich aus dem Grunde nicht wunder, weil das Jodosobenzol ein basisches, die Kohlensäure ein saures Anhydrid ist; Stickstoff wäre bei den Meyer'schen Versuchen angezeigt gewesen, um den Sauerstoff der Luft von der Reaction auszuschließen.

Bei der Darstellung des Jodobenzols nach meiner ersten Methode durch Erhitzen des Jodosobenzols auf Uhrgläsern im Trockenschranke bei einer Temperatur von 90—100° habe ich niemals Explosion erhalten; das Jodosobenzol explodirte bei mir auch dann nicht, wenn ich es trocken in Reagenscylindern, die in Wasser eingesenkt wurden, erhitzte.

Nachdem das Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht hatte, war die gelbliche Farbe des Jodosobenzols verschwunden und es war nach dieser Zeit vollständige Umsetzung eingetreten.

5. Auch meine Darstellungsweise des Jodosobenzols hat V. Meyer verbessern wollen; derselbe lässt zu diesem Zwecke das Phenyljodidchlorid »mehrere Stunden« mit Natronlauge verreiben. Nach meiner Vorschrift der Darstellung des Jodobenzols wird das Phenyljodidchlorid fein gepulvert, mit verdünnter Natronlauge übergossen und darauf von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt; geschieht dies, so stellen sich durchaus keine störenden Einflüsse ein und man hat nicht nöthig — wie dies nach Meyer's Verfahren der Fall ist — mindestens eine ganze Stunde lang das fertige Jodosobenzol zu verreiben.

II. Ueber isomere Nitrojodoso- und Nitrojodobenzole.

a) *m*-Nitroverbindungen.

Ueber *m*-Nitrojodoso- und *m*-Nitrojodobenzol habe ich im vorletzten Hefte dieser Berichte, S. 1312 und 1313, Mittheilungen gemacht; ich habe denselben nur noch hinzuzufügen, dass das *m*-Nitrojodosobenzol, wie die übrigen isomeren Verbindungen, schon bei niederer Temperatur umgesetzt wird, und dass es dessen Umsetzungsproducte sind, die bei 190—195° eine vollständigere Zersetzung erfahren. Dass die Zersetzung nicht mit Explosion bei 215° von statten geht, rührt von der Verunreinigung des entstandenen *m*-Nitrojodobenzols her.

b) *p*-Nitroverbindungen.

1. Das *p*-Nitrojodosobenzol hatte ich ebenfalls früher ¹⁾ schon dargestellt; um dasselbe genauer studiren und in die *p*-Nitro-

¹⁾ Diese Berichte 26, 362.

jodoverbindung überführen zu können, wurde es von mir nochmals in der vorgeschriebenen Weise erzeugt und nach dem Trocknen an der Luft durch Ausziehen mit Chloroform gereinigt. Das so erhaltene Präparat explodirte bei $82-83^{\circ}$ ohne Knall. Die geringe Verschiedenheit der Zersetzungspunkte meines früheren und des jetzigen Präparates hängt mit dem verschiedenen Grade der Reinheit zusammen.

Erhitzt man die bei $82-83^{\circ}$ explodirte Masse auf eine höhere Temperatur, so schmilzt der eine Theil derselben gegen 170° , es ist dies das entstandene *p*-Nitrojodbenzol, das beim Erkalten des Schmelzpunktröhrchens krystallisirt; ein anderer Theil dagegen bleibt fest und unzersetzt bei 235° ; derselbe löst sich nicht in kochendem Benzol, wohl aber mit Leichtigkeit in kaltem Wasser: es scheint mir diese Verbindung Jodsäureanhydrid zu sein.

Beim Titriren des zuletzt dargestellten *p*-Nitrojodbenzols wurden 5.7 statt 6.0 pCt. Sauerstoff gefunden.

Bei der Behandlung des *p*-Nitrojodosobenzols mit Eisessig geht es schon in der Kälte in das Acetat über; nimmt man wenig Eisessig, so fällt letzteres sofort mit weissgelber Farbe aus. Ein Chromat habe ich bei der jetzt herrschenden Sommerwärme von *p*-Nitrojodosobenzol nicht erhalten können. Tröpfelt man eine Acetatlösung in eine Eisessigchromsäurelösung ein, so entsteht ein weissgelber Niederschlag, der sich aber sofort wieder auflöst. Lässt man eine solche Lösung auf einem Uhrglas verdunsten, so wird *p*-Nitrojodbenzol ausgeschieden.

2. *p*-Nitrojodbenzol, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$.

Kocht man *p*-Nitrojodosobenzol mit Wasser, so setzt es sich unter Bildung von *p*-Nitrojodo- und *p*-Nitrojodbenzol um; es scheint mir indessen so, als ob sich beim Erhitzen des Ausgangsmaterials Sauerstoff entwickelt, und dass sich aus diesem Grunde weit mehr *p*-Nitrojodbenzol als *p*-Nitrojodosobenzol bildet, wovon nur wenig erhalten wurde. Um das *p*-Nitrojodbenzol zu gewinnen, filtrire man die kochend heisse wässrige, gelb erscheinende Lösung durch ein mit Wasser angeässtes Filter und befreie es so von dem grössten Theile des *p*-Nitrojodbenzols; nach dem Erkalten der Lösung entsteht nur eine geringe Ausscheidung; man filtrire auch diese ab und dampfe das so erhaltene Filtrat zunächst bis zur Hälfte auf einem Wasserbade ein. Lässt man diese concentrirte Lösung erkalten, so krystallisirt ein grosser Theil des *p*-Nitrojodbenzols in rundlichen Krystallkörnchen aus, die in kochendem Eisessig zu lösen und umzukrystallisiren sind. Das *p*-Nitrojodbenzol ist sehr schwer in Eisessig löslich; es krystallisirt aus demselben in kleinen durchsichtigen, farblosen sechsseitigen Täfelchen, die für gewöhnlich weiss erscheinen. Die anfänglich aus Wasser gewonnenen rundlichen Körnchen explo-

diren bei 210° , das reine *p*-Nitrojodobenzol dagegen bei $212\text{--}213^{\circ}$. Beim Titriren dieser Verbindung werden 11.5 statt 11.39 pCt. Sauerstoff gefunden.

c) *o*-Nitroverbindungen.

1. *o*-Nitrophenyljodidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{JCl}_2$.

Das *o*-Nitrophenyljodidchlorid wird wie alle anderen Verbindungen dieser Art dargestellt; es ist indessen zu bemerken, dass aus den durch Kältemischungen gekühlten Chloroformlösungen beim Einleiten des Chlors nicht nur Jodidchlorid, sondern auch *o*-Nitrojodobenzol ausfällt. Um das Jodidchlorid rein zu erhalten, muss man deshalb das zuerst erhaltene Product pulvern, mit nicht zu wenig Chloroform versetzen und nochmals chloriren.

Das *o*-Nitrophenyljodidchlorid ist eine sehr schöne gelbe Krystallmasse, die sich gegen 96° unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Diese Verbindung konnte nicht unzersetzt umkrystallisirt werden: aus Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und Eisessig wurde bei dieser Operation *o*-Nitrojodobenzol zurückerhalten; das Chlor entwich also beim Lösen dieses Jodidchlorides. Beim Titriren eines in obiger Weise beschriebenen Präparates wurden 21.3 statt 22.19 pCt. Chlor gefunden.

2. *o*-Nitrojodosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{JO})$.

Auch die Darstellung dieser Verbindung ist die gewöhnliche; es darf indessen nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass die Umsetzung eines fein gepulverten *o*-Nitrophenyljodidchlorides sehr rasch von statten geht; es unterscheidet sich hierdurch die *o*-Verbindung von der *p*-Verbindung, die weit langsamer reagirt. — Das *o*-Nitrojodosobenzol ist prachtvoll orangefarbig; um es vollkommen rein zu erhalten, muss die an der Luft getrocknete Masse mit Chloroform ausgezogen werden. Erhitzt man das *o*-Nitrojodosobenzol in einem Schmelzpunktröhrchen im Oelbade etc., um seinen Umsetzungspunkt zu finden, so gewahrt man, dass derselbe in der Nähe von 100° liegt; je nachdem man mehr oder weniger Substanz verwendet oder langsamer oder rascher erhitzt, findet ein Farbenwechsel bei $97\text{--}100^{\circ}$, $102\text{--}103^{\circ}$ und $105\text{--}107^{\circ}$ statt. Erhitzt man die durch Umsetzung entstandenen schwefelgelb erscheinenden Körper weiter, so schmelzen sie ohne Explosion bei $195\text{--}197^{\circ}$, krystallisirt man sie dagegen aus Alkohol um, so explodiren die erhaltenen Krystalle etwas über 200° ; es ist zweifellos, dass in denselben unreines *o*-Nitrojodobenzol vorliegt. Erhitzt man eine grössere Menge ($\frac{1}{2}$ g) von *p*-Nitrojodosobenzol in einem Reagensglas, das in ein Oelbad eingesenkt ist, rasch auf $115\text{--}120^{\circ}$, so explodirt die Masse mit Geräusch und das Reagenrohr ist innerhalb von unten bis oben mit röthlich gefärbten Oeltröpfchen bedeckt; mit Benzol liess sich diese Substanz, die jedenfalls zum grossen Theil geschmolzenes *o*-Nitrojodobenzol repräsentirt, mit

Leichtigkeit aufnehmen, und es hinterblieb alsdann eine weissgelbe Masse, die sich leicht in Wasser löste: ich spreche dieselbe für Jodsäure an. — Diese Versuche zeigen uns den Weg der Darstellung der Jodo- aus den Jodosverbindungen durch Erhitzen genau an; geschieht das Erwärmen der letzteren zu rasch und bei zu hohen Temperaturen, so giebt es unter Umständen (nämlich dann, wenn die Jodosverbindung einen Explosionspunkt hat) schlechte oder überhaupt keine Ausbeuten an Jodokörpern. — Das *o*-Nitrojodosobenzol löst sich etwas in Chloroform auf und krystallisirt daraus in kleinen orangefarbenen Prismen, in Aether und Petroläther dagegen ist es fast unlöslich; aus Alkohol ist die Verbindung nicht unzersetzt umzukrystallisiren. Beim Titiren des *o*-Nitrojodosobenzols wurden 5.77 statt 6.0 pCt. Sauerstoff gefunden.

3. Essigsäures *o*-Nitrojodosobenzol, $C_6H_4(NO_2) \cdot J(O_2C_2H_3)_2$.

o-Nitrojodosobenzol löst sich mit Leichtigkeit in Eisessig unter Bildung eines Acetates auf, letzteres scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in compacten Krystallen an den Wandungen des Gefässes aus. Das *o*-Nitrophenyljodacetat ist durchsichtig, fast farblos und zersetzt sich bei $145^{\circ}C$. unter starkem Aufschäumen; steht dasselbe an der Luft, so zersetzt es sich und scheidet orangefarbiges *o*-Nitrojodosobenzol aus.

Bei der Titration dieser Verbindung wurden 4.48 statt 4.36 pCt. Sauerstoff gefunden.

4. Ein Chromat des *o*-Nitrojodosobenzols lässt sich erhalten; es kann indessen bei Sommertemperaturen mit demselben nicht gearbeitet werden.

5. *o*-Nitroiodobenzol, $C_6H_4(NO_2)(JO_2)$.

Die Darstellung des *o*-Nitroiodobenzols ist der der isomeren *p*-Verbindung ähnlich; nachdem man das *o*-Nitroiodobenzol mit Wasser gekocht hat, filtrirt man von dem geschmolzenen nicht überdestillirten *o*-Nitroiodbenzol ab. Aus dem erkaltenden Filtrat fällt nicht *o*-Nitroiodobenzol, sondern *o*-Nitroiodbenzol aus, das bei $49-50^{\circ}$ schmilzt.

Erst wenn man das Filtrat sehr stark einengt, scheidet sich der grösste Theil der Jodverbindung aus; zu völliger Reinigung derselben ist ein Umkrystallisiren aus Eisessig unerlässlich. Das *o*-Nitroiodobenzol krystallisirt in dünnen, durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Täfelchen; es explodirt heftig mit starkem Knall gegen 210° . Diese Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Wasser und Alkohol und fast unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol.

Beim Titiren des *o*-Nitroiodobenzols wurden 11.36 statt 11.39 pCt. Sauerstoff gefunden.

Freiburg i./B., im Juni 1893.