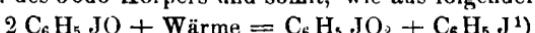


mitzutheilen, dass auch ich aus dem von mir gewonnenen Silbersalz die Säure in festem Zustand abgeschieden habe und dass dieser Umstand die Identität der von mir gewonnenen Silberverbindung mit der aus Natriumnitrit dargestellten noch wahrscheinlicher macht. Die freie Säure stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel dar, das schon beim raschen Eindampfen der ätherischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure theilweise fest wird; in eine Kältemischung gebracht erstarrt dasselbe sofort zu einer weissen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse, die leicht löslich in Aether, sehr schwer löslich in Petroläther ist. Aus Aether wird sie durch Petroläther als Oel gefällt, das in der Kältemischung ebenfalls zu Blättchen erstarrt. Die völlig trockene Säure zersetzt sich sehr bald selbst im evakuirten Exsiccator unter Gasentwicklung und diese Zersetzung steigert sich von selbst zu einer äusserst heftigen Explosion. Diese Eigenschaft hat es mir bei der hier seit Wochen herrschenden hohen Sommertemperatur bisher unmöglich gemacht, die Substanz analytisch zu untersuchen. Die ätherische Lösung liefert mit alkoholischem Ammoniak eine prächtig krystallisirende Ammoniakverbindung, welche ebenfalls so zersetzblich ist, dass sichere analytische Daten bisher nicht erhalten werden konnten.

284. C. Willgerodt: Rationelle Darstellungsweisen von Jodo-Verbindungen.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Bis vor kurzer Zeit wurden aromatische Jodo-Kohlenwasserstoffe nach den von mir angegebenen Methoden in der Weise aus den Jodosoverbindungen dargestellt, dass letztere für sich oder in Gegenwart von Wasser erhitzt wurden. — Wenngleich bei Anwendung dieser Darstellungsmethoden ein ausgezeichnetes, reines Material erstellt werden kann, so müssen dieselben dennoch als unrationell bezeichnet werden, weil, wenn man sich ihrer bedient, 2 Mol. der Jodosoverbindung 1 Mol. des Jodo-Körpers und somit, wie aus folgender Gleichung:



zu ersehen ist, nur wenig über 50 % von der angewandten Substanz als Jodosoverbindung liefern. — Aus diesem Grunde ist es selbstverständlich schon längst mein Bestreben gewesen, für die Gewinnung der Jodokörper Methoden aufzufinden, bei deren Anwendung grössere Ausbeuten erzielt werden und die es überdies gestatten, nicht nur von den Jodosoverbindungen, sondern auch von den Jodidchloriden und den

¹⁾ Diese Berichte 26, 1308.

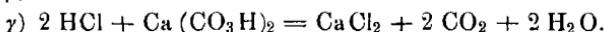
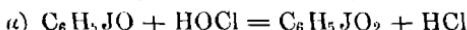
Jodverbindungen selbst auszugehen. — Den Schlüssel zur Lösung dieses Problems hatte ich längst gefunden; schon im Jahre 1893 veröffentlichte ich in diesen Berichten¹⁾, dass Jodosoverbindungen durch unterchlorigsaures Natron zu Jodoverbindungen oxydiert werden, und dass die ersten bei ihrer Darstellung um so mehr durch letztere verunreinigt werden, je länger sie mit den Mutterlaugen, in denen durch die Umsetzung der Jodidchloride mit Natronlauge immer unterchlorigsaures Natron entsteht²⁾, vereinigt bleiben. — Diese schon vor Jahren gemachte Entdeckung war es, die mich auf den richtigen Pfad der rationellen Darstellung der Jodoverbindungen führte.

Ehe ich zur Beschreibung der von mir im letzten Jahre ausgeführten Versuche schreite, unterlasse ich es nicht, noch darauf hinzuweisen, dass meine obigen Erfahrungen von Christoph Hartmann und Victor Meyer im Jahre 1894³⁾ verworfen worden sind zur Darstellung der o-Jodobenzoësäure durch Oxydation der »o-Jodosobenzoësäure« mit unterchlorigsaurem Natron.

I. Rationelle Darstellung des Jodobenzols.

a) Jodosobenzol wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jodobenzols angewandt.

1. Jodosobenzol wird mit Lösungen von unterchloriger Säure behandelt. Zu diesem Zwecke wird das Jodosobenzol fein gepulvert und darauf mit der wässrigen Lösung der unterchlorigen Säure solange geschüttelt oder umgerührt, bis die Masse weiss geworden ist. — Das Röhren lässt sich in bequemer Weise mit Hilfe eines Rührapparates, dessen Motor eine kleine Turbine ist, ausführen. — Die Lösung der unterchlorigen Säure, die von mir bei diesen und anderen, weiter unten zu erwähnenden Versuchen verwendet wurde, war keine reine, wässrige Lösung; dieselbe wurde dargestellt aus Chlorkalklösung durch Einleitung von Kohlensäure; führt man letztere solange zu bis die Lösung sauer und stark bleichend reagiert, und kein kohlensaurer Kalk mehr ausfällt, dann enthält dieselbe außer der unterchlorigen Säure Kohlensäure, saures kohlensaures Calcium und Chlorcalcium. Die Umsetzung des Jodosobenzols in Jodobenzol verläuft ziemlich rasch und quantitativ nach folgenden Gleichungen:



Die eine der vorstehenden Gleichungen macht es nicht unwahrscheinlich, dass auch eine reine wässrige, durch Destillation erhaltene

¹⁾ Diese Berichte 26, 1533, oben.

²⁾ Diese Berichte 26, 358, oben.

³⁾ Diese Berichte 26, 1600.

chlorige Säure¹⁾) Jodosoverbindungen in die Dioxide überführen wird, weil die beim Umsetzungsprocess entstehende Salzsäure durch überschüssige unterchlorige Säure sofort zu Chlor und Wasser oxydiert werden würde. Die auftretende Salzsäure würde aus diesem Grunde die Jodosoverbindungen nicht reduciren; das aus ihr erzeugte Chlor greift dieselben aber nicht an.

2. Jodosobenzol wird mit einer wässrigen Chlorkalklösung behandelt.

Schüttelt oder röhrt man Jodosobenzol mit einer wässrigen Chlorkalklösung, so geht es nach und nach ebenfalls in Jodobenzol über; ob und wieviel von Jodiniumverbindungen bei dieser Behandlung entstehen, ist nicht von mir festgestellt worden.

3. Jodosobenzol wird mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron behandelt, die, wenn sie, wie dies geschehen ist, aus Chlorkalk und Soda dargestellt wird, unterchlorigsaures Natron, Natronlauge, Soda und Kochsalz enthält.

Schüttelt man frisch bereitetes, noch feuchtes Jodosobenzol mit obiger Lösung öfters durch und lässt das Gemisch darauf 2 Tage lang stehen, so bildet sich wohl Jodobenzol, aber das Resultat in Bezug auf die Ausbeute an diesem Körper ist nicht zufriedenstellend. Filtrirt man nach genannter Zeit den festen Körper ab, und lässt die Mutterlaugen auf Uhrgläsern eindunsten, dann scheidet sich zunächst nicht Jodobenzol, sondern Diphenyljodiniumchlorid²⁾ in langen weissen Prismen oder Nadeln ab, die, wenn sie aus Wasser umkrystallisiert werden, um sie vollständig von der Mutterlauge zu befreien, sehr rein sind und einen Zersetzungspunkt zeigen, der gegen 245° liegt. Mit Jodkalium gab die wässrige Lösung dieser Verbindung das bei 180° schmelzende Jodid; mit Platinchlorid das Doppelsalz $[(C_6H_5)_2JCl]_2PtCl_4$ für das 20.06 pCt. Pt berechnet und beim Analysiren 20.06 pCt. Pt gefunden wurden. — Ob die Entstehung der Base auch hier im Sinne der Gleichung:

$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + NaOH = (C_6H_5)_2J OH + NaJO_3$
verläuft — wie V. Meyer schon früher erörtert hat⁴⁾ — oder ob in diesem Falle noch das unterchlorigsaure Natron mitwirkt — ist bislang nicht nachgewiesen worden: wäre dies der Fall, so entstünde das Chlorid auch nach folgender Gleichung:



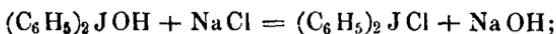
¹⁾ Die Oxydation von Jodosoverbindungen mit reiner, wässriger unterchloriger Säure behalte ich mir vor; diese Darstellungsmethode würde vor der obigen angewandten den Vortheil haben, dass man beim Abdampfen der Mutterlaugen das noch in Lösung vorhandene Jodoproduct sofort rein erhalten würde.

²⁾ Diese Berichte 27, 505, etc..

³⁾ Diese Berichte 27, 1595.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 504.

Bildet sich die Base mit Hülfe der Natronlauge, so setzt sich dieselbe zum Theil mit dem vorhandenen Kochsalz folgendermaassen weiter um:



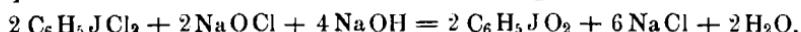
aus diesem Grunde wäre es wohl möglich, dass durch Zusatz von Kochsalz zu der Lösung des unterchlorigsauren Natrons die Ausbeute an Diphenyljodiniumchlorid noch gesteigert werden könnte.

Der Rückstand, von dem die Mutterlaugen abfiltrirt worden waren, bestand noch zum grossen Theil aus Jodosobenzol, was daran zu erkennen war, dass sich derselbe fast gänzlich in kaltem Eisessig auflöste:

b) Phenyljodidechlorid wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jodobenzols angewandt.

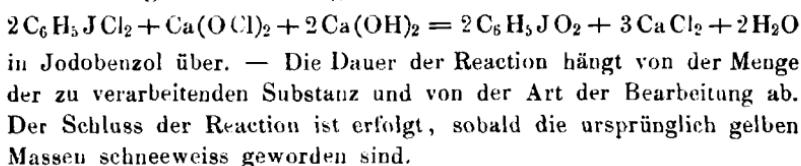
1. Phenyljodidechlorid wird mit einer aus Chlorkalk und Soda dargestellten unterchlorigen Natronlösung behandelt. —

Zu diesem Zwecke hat man das Jodidechlorid fein zu zerreiben und darauf mit jener Lösung zu schütteln oder zu rühren. — Die Umsetzung des Phenyljodidechlorids in Jodobenzol ist quantitativ, sie verläuft nach der Gleichung:



5 g Phenyljodidechlorid lieferten 4.06 g Jodobenzol, wovon 3.56 g sofort bei der Darstellung ungelöst zurückblieben und 0.4 g durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen wurden; es wurden somit 81.2 pCt. statt 85.8 pCt. Jodobenzol erhalten; 4.2 pCt. Jodobenzol blieben in den letzten Mutterlaugen stecken; wurden letztere mit rauchender Salzsäure versetzt, so wurde das noch vorhandene Jodobenzol reducirt und in Form von Jodidechlorid abgeschieden. Jodinverbindungen konnten weder in dem angeschiedenen Jodobenzol noch in den letzten Mutterlaugen nachgewiesen werden.

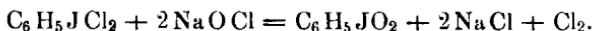
2. Wird Phenyljodidechlorid mit einer wässrigen Chlorkalklösung behandelt, so geht es ebenfalls quantitativ, und zwar nach der folgenden Gleichung:



Die Mutterlaugen des Jodobenzols enthalten keine Jodiniumverbindung; denn nach der Reduktion des überschüssigen unterchlorigen sauren Salzes mit Alkohol und Salzsäure erhält man mit Jodkaliumlösung keinen Niederschlag von Diphenyljodiniumjodid.

c) Jodobenzol wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jodobenzols angewandt.

1. Um das Jodbenzol in ein und demselben Gefässe in Jodbenzol überzuführen, hat man folgendermaassen zu arbeiten: Man bringe das Jodbenzol in das mit Eis umgebene Rührgefäß und übergiesse es mit Wasser oder Chlorwasser, darauf leite man Chlor in das Wasser und setze den Rührer des Rührwerkes mittels einer Turbine in Bewegung. Schon binnen kurzer Zeit wird das Jodbenzol vollständig chlorirt und befindet sich als feste, vertheilte Masse in dem Rührapparate. Ist die Chlorirung beendet und überdies starkes Chlorwasser erzeugt, so tröpfle man so lange Natronlauge in das durch Eis gekühlte Chlorwasser, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, und leite dann zum Schluss wiederum so lange Chlor in die Lauge ein bis die alkalische Reaction fast verschwindet und einer stark bleichenden Reaction Platz macht. Nun unterbreche man die Einleitung des Chlors und röhre mittels der Turbine das Phenyljodidchlorid mit dem erzeugten unterchlorigsauren Natron so lange bis die gelbe Farbe desselben vollständig in eine weisse übergegangen ist. — Die Processe, die sich während der ganzen Arbeit vollziehen, sind folgende: 1. das Jodbenzol geht über in das Jodidchlorid, 2. es wird unterchlorigsaures Natron gebildet, 3. das Jodidchlorid wird nach folgender Gleichung zu Jodobenzol umgesetzt:



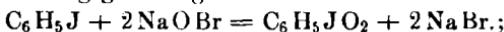
Dass diese Umsetzungsgleichung die richtige sein wird, vermag man daraus zu erkennen, dass sich bei der Einwirkung der Lösung auf das Jodidchlorid fortwährend Gas entwickelt; in dem Rührapparat vermag man den Process wegen der raschen Drehung des Rührers und der damit verknüpften Bewegung der Flüssigkeit nicht wahrzunehmen, wohl aber in einem Glase in dem nicht gerührt wird. Mit dem Weisswerden des gelben Jodidchlorides beginnt alsdann gleichzeitig die Gasentwicklung, die schliesslich so stark wird, dass die Gasbläschen die schweren festen Massen bis an die Oberfläche der Flüssigkeit heben.

2. Jodbenzol wird mit einer Lösung von unterchloriger Säure behandelt, die man durch längeres Einleiten von Kohlensäure in eine Chlorkalklösung erhält; schüttelt man mit einer solchen Flüssigkeit das Jodbenzol, so wird es bald gelblichgrün von dem aufgenommenen Chlor gefärbt und geht dann in festes Phenyljodidchlorid über; steht dieses eine Zeit lang mit der unterchlorigen Säure zusammen, so wird es immer weisser und weisser und verwandelt sich binnen einiger Tage in ein so reines Jodobenzol, dass dasselbe, ohne umkristallisiert zu werden, einen Explosionspunkt von 235° zeigt.

Die Versuche der Oxydation des Jodbenzols mit reiner, destillirter unterchloriger Säure, sowie auch mit Chlorwasser, stehe ich im Begriffe auszuführen.

3. Jodbenzol wird mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron behandelt.

Versetzt man Jodbenzol mit Bromwasser und Brom, so gewahrt man selbst nach tagelanger Bearbeitung des Gemisches keine Einwirkung des Broms auf das Jodid; bearbeitet man aber eine solche mit Eis gekühlte Mischung mit Natronlauge und zwar so, dass noch nicht alles Brom umgesetzt wird, so gewahrt man, dass das Jodbenzol zunächst in eine festweiche und schliesslich in eine vollständig feste Masse beim Schütteln übergeht, die von dem überschüssigen Brom gelbbraun gefärbt ist. Beim Stehen des Gemenges scheiden sich schon nach kurzer Zeit durch das Brom gelbfärbte Nadeln ab; dieselben wurden abfiltrirt und an der Luft getrocknet; hierbei wurden sie, da das Brom verflog, vollständig weiss und zeigten, ohne umkristallisiert zu werden — ebenso wie die getrockneten, compacten Massen — den Explosionspunkt 230°. Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dass man aromatische Jodverbindungen, in denen das Jod fest gebunden ist, mit unterbromigsaurem Natron in Jodo-
verbindungen überzuführen vermag. Sollte sich in diesem Falle nicht erst das intermediäre Product, Phenyljodidbromid, $C_6H_5JBr_2^1$), bilden, so wäre in dem unterbromigsauren Natron ein Mittel gefunden, mit dem man die Jodverbindungen direct zu Jodo-
verbindungen oxydiren kann; das Jodbenzol würde sich aus dem Jodbenzol nach folgender Umsetzungsgleichung bilden:



ja es wäre alsdann nicht unmöglich, dass man auch die Jodoso-
verbindungen durch directe Oxydation erhalten könnte, wenn man berechnete Mengen von unterbromigsaurem Natron auf die Jodide zur Einwirkung brächte und die oxydirende Lösung nach und nach zu der organischen Verbindung hinzuließen liesse. Nach der Theorie würde Jodbenzol demzufolge nach folgender Gleichung in Jodoso-
benzol übergehen:



II. Rationelle Darstellung des *p*-Chlorjodobenzols.

2.63 g *p*-Chlorphenyljodidchloridpulver lieferten bei der Bearbeitung mit wässriger Chorkalklösung 2.20 g, d. h. 83.65 pCt. *p*-Chlorjodobenzol. Nach der Theorie vermag das *p*-Chorphenyljodidchlorid 87.4 pCt. des Dioxydes zu liefern. Der fehlende Rest der Jodo-
verbindung war in der Mutterlauge enthalten; wurde dieselbe mit rauchender Salzsäure versetzt, so fiel das entsprechende Jodidchlorid aus. — Die Umsetzung des *p*-Chlorphenyljodidchlorides mit Chlor-
kalklösung zu der Jodo-
verbindung verläuft somit quantitativ.

¹⁾ Mit der Darstellung dieses Körpers, der bislang nicht erhalten werden konnte, werde ich mich demnächst wieder befassen.

III. Rationelle Darstellung des *p*-Jodotoluols.

a) *p*-Tolyljodidchlorid wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des *p*-Jodotoluols angewandt.

Bei der Umsetzung von 0.6 g *p*-Tolyljodidchlorid mit Chlorkalklösung wurden 0.50 g, d. h. 83.33 pCt. der Jodooverbindung erhalten. Nach Berechnung sollte die Ausbeute 86.5 pCt. betragen. 3.2 pCt. des Dijodides waren in den Mutterlaugen gelöst geblieben; auch hier schied sich beim Ansäuern derselben mit Salzsäure das Jodidchlorid ab. Da sich in den Mutterlaugen keine Jodiniumverbindung nachweisen liess, so darf man auch hier annehmen, dass das *p*-Tolyljodidchlorid quantitativ in die Jodooverbindung umgewandelt wurde.

b) *p*-Jodtoluol wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Jodooverbindung angewandt.

Wenn feste Verbindungen wie das *p*-Jodtoluol sehr fein gepulvert werden, dann lassen sie sich ebenfalls mit Chlorwasser in die Jodidchloride überführen; immerhin muss es aber als ein Uebelstand betrachtet werden, dass die Chlorirung nur eine oberflächliche sein wird, wenn die Bearbeitung des festen Materials nicht lange genug fortgesetzt wird. Aus diesem Grunde bin ich auf den Gedanken gekommen, die festen Jodverbindungen in möglichst wenig Eisessig zu lösen und eine solche Lösung langsam und in feinen Tröpfchen in das Chlorwasser des in Thätigkeit versetzten Rührapparats einzutropfen. Nach der Chlorirung, während welcher fortwährend Chlor in das Chlorwasser eingeleitet wird, führt man letzteres durch Zusatz von Natronlauge in unterchlorigsaures Natron über, und lässt den Rührapparat dann weiter so lange functioniren, bis das Dichlorid in das Dioxyd übergegangen ist. In vorstehender Weise ist das *p*-Jodtoluol von mir behandelt worden; es hat sich bei der Operation in der That *p*-Jodotoluol gebildet; die Grösse der Ausbente des nach dieser Methode gewonnenen Dioxydes ist noch nicht festgestellt worden; dieselbe scheint indessen gering zu sein.

IV. Rationelle Darstellung des β -Jodonaphtalins.

Das β -Jodonaphtalin war bis jetzt noch nicht dargestellt worden, und ich hatte deshalb Gelegenheit, eine meiner neuen Methoden zur Erzeugung desselben anzuwenden, um ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Es wurde zu diesem Zwecke das β -Naphyljodidchlorid durch Chlorirung des β -Jodnaphthalins in Chloroformlösung dargestellt; nach dem Abfiltriren und Auswaschen des gelben Jodidchlorides mit Chloroform, wurde dasselbe durch Aufblasen von Gebläseluft rasch getrocknet, darauf zerrieben und alsdann gegen 8 Stunden im Rührapparat mit

Chlorkalklösung bearbeitet¹⁾). Während dieser Zeit war die rein gelbe Farbe des Chlorides in eine grau-hellgelbe Farbe, die dem unreinen Dioxyd eigen ist, übergegangen. Das so gewonnene, getrocknete, aber nicht weiter gereinigte Product explodirte bei 190° ohne Knall. Zum Zwecke der Reinigung wurde das Rohproduct des β -Jodonaphthalins mit Wasser ausgekocht und darauf in Eisessig zu lösen gesucht. Die Lösung, die beim ersten Kochen mit Eisessig erhalten wurde, sah dunkel aus, die späteren Lösungen dagegen waren gelb gefärbt; aus ihnen schied sich beim Erkalten das reine β -Jodonaphthalin in Form gelblich gefärbter, unter dem Mikroskop durchsichtiger, sehr kleiner, ovaler, nach beiden Seiten kurz zugespitzter und deshalb nadelförmig erscheinender Blättchen aus. Der Explosionspunkt dieses reinen β -Jodonaphthalins liegt genau bei 200°; die Explosion erfolgt stets mit starkem Knall.

Zwei Titrationen, die mit der reinen Substanz in der Weise ausgeführt wurden, dass dieselbe in eine farblose Eisessig-Jod-Kaliumlösung eingetragen (das Jodkalium werde in sehr wenig Wasser gelöst und dann dem Eisessig einverlebt) und vor dem Hinzutropfen der unterschweifsauren Natronlösung etwas erwärmt wurde, ergaben 11.16 und 11.19 pCt. Sauerstoff; der Sauerstoff des β -Jodonaphthalins berechnet sich auf 11.19 pCt.

Von Lösungsmitteln kann zum Reinigen und Umkrystallisiren des β -Jodonaphthalins nur der Eisessig angewandt werden, und auch in diesem lösen sich nur ganz geringe Mengen davon auf. Alkohol, Wasser und Chloroform vermögen diese Substanz ebenfalls etwas zu lösen; in Aether und Benzol dagegen scheint sie ganz unlöslich zu sein. Reines β -Jodonaphthalin kann mit wässriger Jodkaliumlösung aufgekocht werden, ohne dass eine wahrnehmbare Reaction eintritt²⁾, fügt

¹⁾ Das Ende der Reaction kann hier nicht mit der Leichtigkeit festgestellt werden wie bei der Darstellung des Jodobenzols, weil die Masse nicht vollständig weiss wird, sondern gelblich bleibt; es wäre somit wohl möglich, dass zu lange gerührt wurde.

²⁾ Kocht man Jodobenzol eine Zeit lang mit einer wässrigen Jodkaliumlösung, so scheidet sich auf einmal eine feste krystallinische Verbindung aus der kochenden Lösung aus, die den Schmelzpunkt des Diphenyljodiniumjodides zeigt. — Wenngleich nun auch das ρ -Chlorjodobenzol, das p -Jodotoluol und das β -Jodonaphthalin weit widerstandsfähiger sind und stundenlang mit wässriger Jodkaliumlösung gekocht werden können, ohne eine wesentliche Umsetzung im obigen Sinne zu erleiden, so muss es dennoch jetzt schon hervorgehoben werden, dass sich an die rationelle Darstellung der Jodooverbindungen eine rationelle Darstellung der rein aromatischen Jodinverbindungen anschliessen wird. Ueber die Versuche, die von mir augenblicklich ausgeführt werden und ausgeführt werden sollen, um Jodooverbindungen in Jodinverbindungen überzuführen, werde ich später berichten.

man aber zu der Jodkaliumlösung Salzsäure, Schwefelsäure oder auch Eisessig hinzu, so wird die Flüssigkeit sofort durch die Ausscheidung von Jod gelb gefärbt.

Die Mutterlaugen vom β -Jodonaphthalin wurden eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht; versetzt man die so erhaltene Lösung mit rauchender Salzsäure, so wird sie intensiv gelb gefärbt; bald darauf aber lichtet sich die Farbe und es scheiden sich hellgelbe Nadeln aus der Lösung ab, welche die β -Jodidchlorid-*o*-phtalsäure repräsentiren; kocht man diese Jodidchloridsäure mit Alkohol und rauchender Salzsäure, so entsteht ein öliger Aethylester; verseift man diesen mit wässriger Natronlauge, so vermag man mit Salzsäure die Edinger'sche β -Jod-*o*-phtalsäure frei zu machen, die, mit Aether ausgeschüttelt und aus Aether umkrystallisiert, den Schmp. 182—183° zeigte (siehe Journ. f. prakt. Chem. 1896, Bd. 53, S. 386). Durch vorstehende Untersuchungen ist die interessante Thatsache bewiesen, dass das β -Jodonaphthalin durch Oxydation mit Chlorkalklösung in die β -Jodo-*o*-phtalsäure übergeht.

Freiburg i. B., den 29. Mai 1896.

285. Richard Willstätter: Zur Kenntniss von Tropinon und Nortropinon.

(Dritte Abhandlung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Tropinoncyanhydrin.

Zwischen den basischen Spaltungsproducten des Cocaïns und Atropins besteht bekanntlich ein enger Zusammenhang, dessen Kenntniss durch die Untersuchungen von A. Einhorn¹⁾ und von C. Liebermann²⁾ erschlossen wurde. Das Egonin unterscheidet sich nämlich vom Tropin in seiner empirischen Zusammensetzung durch das Plus einer Carboxylgruppe und ist derart analog dem Tropin constituit, dass es als dessen Carbonsäure bezeichnet werden konnte, entsprechend einer der folgenden Constitutionsformeln, welche A. Einhorn und Y. Tabara³⁾, auf Merling's Anschauungen fussend, vorgeschlagen haben:

¹⁾ Diese Berichte 23, 1388. ²⁾ Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.

³⁾ Diese Berichte 26, 324.