

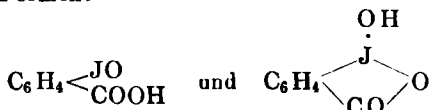
Wenn, wie Lucas und C. Sohn übereinstimmend fanden, bei der Einführung der Carboxyl-Gruppe in Mesitylen etwas Hemellitholcarbonsäure entsteht, so ist diese hiernach durch Verschiebung der Methylgruppen bei der Carboxylierung entstanden, ganz ähnlich, wie nach den Versuchen von V. Meyer und L. Wöhler<sup>1)</sup> reines, festes symmetrisches Durol bei der Einführung von COOH zum Theil in isomere Durole umgelagert wird. Das »Mesitylen aus Aceton« aber ist nach wie vor als ein einheitliches symmetrisches Trimethylbenzol anzusehen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

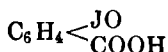
**533. Jacob Lütjens: Ueber das chemische Verhalten und die Oxydation der Tetrajodterephthalsäure, und über Trijoddiamidobenzoësäure.**

(Eingegangen am 3. December.)

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und seinen Schülern giebt die *o*-Jodbenzoësäure leicht eine beständige Jodoso-Verbindung, während die *m*- und *p*-Verbindungen unter gleichen Umständen keine Oxydationsproducte geben<sup>2)</sup>. Diese auffallende Erscheinung ist schon von Victor Meyer darauf zurückgeführt worden, dass die *o*-Jodoso-säuren in den Formen:

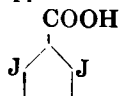


reagiren. Der so entstehende 5gliedrige Ring kann aber in der *m*- und *p*-Reihe nicht zu Stande kommen, weshalb die diesen Reihen angehörigen Säuren nur in der Form



auftreten.

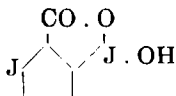
Diese Erwägung lässt nun die Frage auftreten, wie sich eine Di-*o*-jodsäure, welche die Gruppe



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2569.

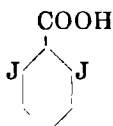
<sup>2)</sup> Die von Willgerodt später erhaltenen, äusserst unbeständigen *m*- und *p*-Jodosobenzoesäuren entstehen nicht durch Oxydation, überhaupt nur unter Innehaltung ganz bestimmter Vorsichtsmaassregeln, und zeigen in jeder Hinsicht ein ganz anderes Verhalten als die beständigen und charakteristischen *o*-Jodososäuren.

enthält, bei der Oxydation verhalten werde. A priori könnte man zu der Annahme geneigt sein, dass sie zwei Sauerstoffatome aufnehmen werde. Allein die Ringformel lässt nur die Aufnahme je eines Sauerstoffatoms zu, und es war daher wahrscheinlich, dass sich eine Jodososäure der Formel:

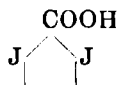


bilden, das eine Jodatom also intact bleiben werde.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst versucht, die bisher noch nicht sicher bekannte *o-o*-Dijodbenzoësäure:



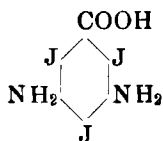
darzustellen. Diese Aufgabe übernahm Hr. Dr. Boos, welcher in der That zu dieser Säure gelangte, der aber durch einen Wechsel seiner Lebensstellung an der Untersuchung der Säure verhindert wurde<sup>1)</sup>. Schon vor den Versuchen des Hrn. Boos hatte ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer versucht, leichter gewinnbare Säuren darzustellen, welche die Gruppe



enthalten. Zuerst richteten wir unser Augenmerk auf die

#### Symmetrische Diamidobenzoësäure.

Nach dem allgemeinen Orientierungsgesetz war zu erwarten, dass dieselbe bei der Substitution mit Jod eine Säure der Formel:



liefern werde. Geling es, in dieser Säure die beiden Amidgruppen zu eliminiren, so musste eine symmetrische Trijodbenzoësäure erhalten werden, welche zwar ein weiteres, für die vorliegende Untersuchung unnöthiges, aber für dieselbe auch nicht schädliches Jodatom enthielt, und welche also zur Untersuchung durchaus geeignet erschien. Ich habe daher zunächst die

<sup>1)</sup> Die Säure soll im hiesigen Laboratorium in Bezug auf Oxydation und Esterbildung untersucht werden. V. M.

### Trijoddiamidobenzoësäure

dargestellt. Zu diesem Zwecke löst man 9 Theile Jod und 3 Theile Jodsäure in so viel verdünnter Natronlauge, dass die Lösung gerade farblos ist. Diese lässt man langsam zu einer schwefelsauren Lösung von 10 Theilen *m*-Diamidobenzoësäure unter starkem Umrühren zufließen. Der braune Niederschlag wird mit schwefliger Säure ausgewaschen, in möglichst wenig schwachem Ammoniakwasser gelöst, filtrirt und mit schwefliger Säure gefällt. Die rohe Säure wird aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und fällt in grauen filzartigen Nadeln. Mehr als die angegebene Menge Jod zu gebrauchen, ist nicht rathsam, da sich dabei ein schwarzer schmieriger Körper bildet, der auch durch freiwillige Zersetzung der Säure beim längeren Aufbewahren entsteht.

Die Analyse der reinen Säure ergab:

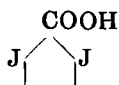
Ber. Procente:	C 15.9,	H 0.95,	N 5.3,	J 71.8.
Gef.       »       »	15.41,	» 1.43,	» 5.36,	» 71.1.

Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

Ber. Procente:	Ag 16.99.
Gef.       »       »	17.2, 17.3.

Die weiteren Untersuchungen dieser Säure habe ich aufgegeben, da es mir auf keine Weise gelang, die Amidogruppen aus derselben zu eliminiren.

Da die Säure



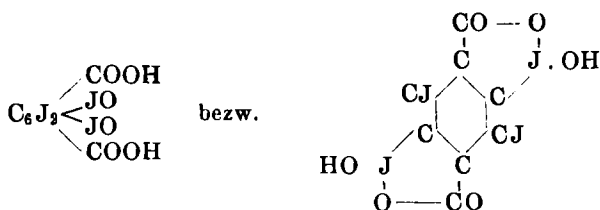
(welche, wie oben erwähnt, inzwischen Hr. Dr. Boos im hiesigen Laboratorium dargestellt hat) zur Zeit meiner Versuche noch nicht sicher bekannt war, so wandte ich mich nun zur Untersuchung der

### Tetrajodterephthalsäure,

welche vor Kurzem von E. Rupp <sup>1)</sup> in seiner schönen Arbeit:

»Ueber die perhalogenirten Phtalsäuren und das Hexajodbenzol« im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist. — Rupp hat schon gezeigt, dass diese Säure sich durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificiren lässt, und dadurch eine neue Bestätigung für das Estergesetz erbracht. Für die mich beschäftigende Frage erschien die Säure in hohem Maasse geeignet. War bei der Bildung der *o*-Jodoso-säuren die Ringformel maassgebend, so musste diese Säure bei der Oxydation nur 2 Atome Sauerstoff aufnehmen und eine Säure:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1625.



liefern. Im andern Falle war die Bildung einer Säure  $\text{C}_6(\text{JO})_4(\text{COOH})_2$  zu erwarten. Der Versuch hat meine Erwartungen bestätigt. Es ergab sich, dass die Säure bei der Oxydation nur zwei Atome Sauerstoff aufnahm.

Die Darstellung der Tetrajodterephthalsäure geschah nach den Angaben von Rupp.

Bevor ich zur Oxydation derselben überging, unternahm ich eine eingehende Untersuchung dieser nach so vielen Richtungen hin interessanten Säure.

#### Ester und Salze der Tetrajodterephthalsäure.

Der Entdecker hat von Derivaten der Säure nur das Silbersalz beschrieben. Ich habe folgende Ester und Salze dargestellt:

Calciumsalz,  $\text{C}_6\text{J}_4(\text{CO}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat bereitet; wurde aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  4.65.

Gef. » » 4.87.

Die wasserfreie Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ca 5.67.

Gef. » » 5.70.

In analoger Weise bereitete ich das ebenfalls lösliche Strontiumsalz,  $\text{C}_6\text{J}_4(\text{CO}_2)_2\text{Sr} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  16.05.

Gef. » » 16.08.

Die wasserfreie Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Sr 11.59.

Gef. » » 11.05.

Baryumsalz,  $\text{C}_6\text{J}_4(\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Wurde in gleicher Weise bereitet; es ist in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  8.23.

Gef. » » 8.69.

Die wasserfreie Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ba 17.06.

Gef. » » 16.58.

Magnesiumsalz,  $\text{C}_6\text{J}_4(\text{CO}_2)_2\text{Mg} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ebenfalls in gleicher Weise bearbeitet; in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  13.54.

Gef. » » 13.42.

## Wasserfreie Substanz:

Analyse: Ber. Procente: Mg 3.47.  
 Gef. » » 3.43.

Cadmiumsalz,  $C_6J_4(CO_2)_2Cd + 4H_2O$ . Gleichfalls in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  8.47.  
 Gef. » » 8.46.

## Wasserfreie Substanz:

Analyse: Ber. Procente: Cd 14.37.  
 Gef. » » 14.16.

Das Kupfersalz,  $C_6J_4(CO_2)_2Cu + 3H_2O$ , ist in Wasser schwer löslich. Man erhält es krystallisirt durch Lösen der Säure in verdünntem Ammon und Versetzen mit Kupfersulfat. Nach kurzem Stehen bilden sich blaugrüne Kryställchen. Eine Krystallwasserbestimmung war wegen Zersetzung nicht ausführbar, der Metallgehalt führte aber zu der obigen Formel.

Analyse: Ber. Procente: Cu 8.07.  
 Gef. » » 8.01.

Der Methylester,  $C_6J_4(CO_2CH_3)_2$ , wird aus dem Silbersalze mit Jodmethyl durch Kochen unter Rückfluss bereitet. Da er in Aether sehr schwer löslich ist, so muss die Masse mit Xylol ausgekocht werden, aus welchem sich der Ester umkrystallisiren lässt. Er bildet weisse Krystalle, welche bei  $310-312^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 72.72.  
 Gef. » » 73.0.

Der Aethylester ebenso dargestellt und umkrystallisirt. Schmelzpunkt  $262.5^\circ$ .

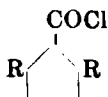
Analyse: Ber. Procente: Jod 69.9.  
 Gef. » » 69.98.

Propylester, Schmelzpunkt  $239^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: J 67.3.  
 Gef. » » 67.55.

Das Chlorid der Säure bildet wegen seiner enormen Beständigkeit ein besonderes Interesse.

Schon früher haben Victor Meyer und dann namentlich J. J. Sudborough gezeigt, dass die aromatischen Chloride der Formel



sehr beständig sind und durch Wasser und Alkalien nur schwierig angegriffen werden. Es liess sich daher erwarten, dass das Chlorid der vorliegenden Säure, bei welchem die Gruppen COCl zwischen die

beiden »grossen«<sup>1)</sup> Jodatome eingezwängt sind, besonders schwer angreifbar sein werde.

Ich bereitete das Chlorid durch Erwärmen von 12 Th. Säure, 14 Th. Phosphorpentachlorid und 10 Th. Phosphoroxychlorid, während 3 Stunden im Oelbade auf 135°. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vacuum vertrieben und die zurückbleibende Masse nach dem Auswaschen mit Wasser aus Chloroform umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 279°.

Die Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl. 10.07, J 71.78.

Gef. » » 10.38, » 71.72.

Das Chlorid ist so beständig, dass es beim andauernden Erhitzen mit Wasser und selbst mit Natronlauge nur sehr schwer angegriffen wird. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° war noch ein grosser Theil des Chlorids unverändert. Die Untersuchung dieser und ähnlicher Chloride ist im hiesigen Universitätslaboratorium im Gange.

#### Oxydation der Säure.

Wird die Säure, fein gepulvert, mit einem grossen Ueberschusse von rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) eine Stunde im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich in ein gelbes Pulver, welches nach dem Filtriren und Auswaschen lebhaft auf warme, angesäuerte Jodkaliumlösung reagirt.

Die rohe Substanz ist sehr unrein und wird durch Umwandlung in das Natriumsalz gereinigt.

Letzteres ist in Wasser löslich, sehr schwer aber in Natronlauge. Um daher die Säure in Lösung zu bringen wird sie mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis sie eben gelöst ist. Die gelbe Lösung wird filtrirt und aus derselben die reine Säure durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt.

Die so erhaltene

#### Dijodosodijodterephthalsäure

bildet ein citronengelbes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Bombenrohre bei 100° vorgenommen. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Titiren bestimmt. So wurden gefunden:

Berechnet: Activer Sauerstoff 4.57 pCt.

Gefunden: » » 4.73, 4.75, 4.79, 4.83 pCt.

im Mittel 4.77 pCt.

---

<sup>1)</sup> Man vergleiche die Betrachtungen von V. Meyer, diese Berichte 29, 839 und 1399.

Die Jodbestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 72.3.

Gef. » » 71.93, 72.3.

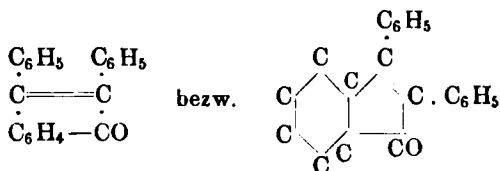
Die neue Säure ist, ganz wie die übrigen *o*-Jodososäuren eine äusserst schwache Säure, so dass sie durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgefällt wird. — Eine Oxydation derselben zu einer Dijodoverbindung ist mir bisher nicht gelungen. Im hiesigen Universitätslaboratorium wird soeben versucht, auch die Tetrajod-derivate der Phtalsäure und der Isophtalsäure, welche durch die Versuche des Hrn. Rupp leicht zugänglich geworden sind, in ihre Oxydationsproducte umzuwandeln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 534. Adolf Dahl: Ueber das Diphenylindon.

(Eingegangen am 3. December.)

Durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenylessigsäuremethylester erhielten Heyl und V. Meyer<sup>1)</sup>, neben der von ihnen gesuchten Triphenylacrylsäure, einen prachtvoll krystallisirenden rothen Körper, welcher ein Molekül Wasser weniger enthält als die genannte Säure und welchem offenbar die Formel



zukommt. Die Entdecker nannten den Körper deswegen »Diphenylindon«. Da diese prächtige Substanz bisher fast gar nicht näher studirt war, beauftragte mich Hr. Geheimrath V. Meyer mit einer näheren Untersuchung derselben.

Die Darstellung geschah ganz nach den Angaben von V. Meyer und Heyl, nur arbeitete ich in grösserem Maassstabe, was u. A. den Vortheil mit sich bringt, dass das Indon nicht erst nach Wochen, sondern schon nach wenigen Tagen aus dem Reactionsgemisch auskrystallisirt.

#### Reduction des Diphenylindons. Triphenylpropan.

Die Reduction des Diphenylindons wurde mit Jodwasserstoff nach dem von Graebe<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren in folgender Weise zur Ausführung gebracht. 2 g Diphenylindon wurden mit 2—2.5 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2776.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1624.