

Bei den Versuchen mit Toluol schied sich nach längerem Stehen, besonders in den konz. Lösungen, eine geringe Menge einer braunen, harzigen Masse aus, vielleicht ein Zersetzung- oder Polymerisations-Produkt des Dijodcyclohexans. Damit dürfte auch das Fallen der Reaktions-Konstante gegen Versuchs-Ende Erklärung finden.

In Tetrachlorkohlenstoff konnten nur Versuche unter 0.050-molar ausgeführt werden, da die Löslichkeit des Jods in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° nur 0.6877 g auf 100 g Lösungsmittel beträgt¹¹⁾.

Bei den Versuchen mit Silbernitrit liegen die Thiosulfat-Werte höher als die Silbernitrat-Werte, d. h. der Oxydations-Wert der Lösung ist höher als dem vorhandenen Jod entspricht. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einer geringfügigen Bildung von Stickstoffdioxyd, entstanden nach $J \cdot NO_2 + AgNO_2 \rightarrow AgJ + (NO_2)_2$. Dies zeigt besonders deutlich der Versuch mit 1.0 Mol Silbernitrit, bei dem nach 60 Min. die Lösung vollständig farblos war, kein Jod mehr enthielt und trotzdem einen merklichen Oxydations-Wert aufwies. Aus diesem Grunde wurden die Silbernitrat-Werte der Berechnung der Reaktions-Konstanten zugrunde gelegt.

Bei den Silbercyanat-Versuchen stimmten Thiosulfat- und Silbernitrat-Werte überein, so daß es gleichgültig war, welcher von beiden der Berechnung zugrunde gelegt wurde.

Beim Silberperchlorat ist die Diskrepanz der beiden Werte sehr beträchtlich, und keiner der beiden Werte gibt den wahren Wert (a—x) an, da die nach 120 Min. entnommene Probe trotz Farblosigkeit einen Jodgehalt von 5.7 ccm $n/10$ — $AgNO_3$ und einen Oxydations-Wert von ungefähr doppelter Höhe zeigte. Aus dieser Tatsache schlossen wir, daß eine Anreicherung von Jod-perchlorat ($J \cdot ClO_4$) erfolgt, d. h. daß die Reaktion IV, die Anlagerung an Cyclohexen, langsamer erfolgt, als die Bildungs-Reaktion III. Unter diesen Umständen berechneten wir die (a—x)-Werte unter der Annahme, daß die Differenz zwischen Thiosulfat- und Silbernitrat-Wert bedingt ist durch einen Gehalt an Jod-perchlorat.

90. W. John: Notiz zu meiner Arbeit: Über einige Imidazol-carbonsäure-ester¹⁾.

(Eingegangen am 14. Januar 1936.)

Hr. Prof. K. v. Auwers hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß die Kohlendioxyd-Abspaltung aus *N*-Carbonsäure-estern, wie ich sie beim Imidazol-1-carbonsäure-äthylester und dessen 4-Methyl-Homologen beschrieben habe, auch an anderen Beispielen beobachtet werden konnte. Durch den Hinweis auf die betreffenden Literatur-Stellen ist meine Arbeit zu vervollständigen. So spalten Indazol-*N*-carbonsäure-ester²⁾ und ebenso die entsprechenden Pyrazol-Derivate³⁾ Kohlendioxyd ab, dabei tritt unter Umständen das Alkyl auch an das benachbarte N-Atom über. Auch die *N*-Indazol-fettsäure-ester erleiden ähnliche charakteristische Spaltungen⁴⁾.

¹¹⁾ Hildebrand u. Jenks, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2185 [1920].

¹⁾ B. **68**, 2283 [1935]. ²⁾ B. **54**, 1747 [1921], **55**, 1118 [1922].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **110**, 239 [1925]. ⁴⁾ B. **59**, 96 [1926].