

keine Spur gebildet werden sollte; denn nur im letzteren Falle könnte man annehmen, dass das Monochloraceton kein Biderivat enthalte; war aber das Dichloraceton einmal gebildet, so musste es natürlich, wegen der Uebereinstimmung der Siedepunkte, mit dem Monochloraceton zusammen übergehen und konnte durch blosse Fractionirung nicht getrennt werden.

Aus dem Vorhergehenden folgt auch, dass Monochloraceton und Rhodanbaryum sich bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ umsetzen, denn bestimmt man einerseits die Ausbeute an Rhodanaceton und zieht man andererseits die wegfallenden indifferenten Substanzen in Betracht, so kommt man zu dem Schluss, dass das ganze Monochloraceton, ohne Verlust und ohne Nebenreactionen, in Rhodanaceton umgewandelt sein müsse. Das Rhodanbaryum aber wird sich voraussichtlich, seiner selectionirenden Wirkung wegen, dazu verwenden lassen, um sowohl im Chloraceton den effectiven Gehalt an Monochlorderivat zu ermitteln, als auch um aus dem Dichloraceton einen etwaigen Gehalt an Monochlorproduct entfernen zu können.

387. Victor Meyer und Wilhelm Wachter: Ueber Jodosenbenzoëssäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Löst man Orthojodbenzoëssäure in rauchender Salpetersäure, so findet Erwärmung statt. Kocht man zur Vollendung der Reaction einige Augenblicke auf, lässt erkalten und giesst in Wasser, so scheidet sich eine Säure aus, die man durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhält. Zumal aus verdünnter Lösung — bei Anwendung von dreimal so viel kochendem Wasser, als zur Lösung erforderlich ist — gewinnt man sie in sehr hübschen, atlasglänzenden Blättchen, während sie aus concentrirter heisser Lösung in Krystallkörnern niederfällt. Die Säure ist stickstofffrei und enthält ein Atom Sauerstoff mehr als die Jodbenzoëssäure, wie folgende Analysen zeigen:

	Ber. für $C_7H_5JO_3$		Gefunden		
C	31.8	31.5	—	—	pCt.
H	1.9	2.6	—	—	›
J	48.1	47.89	48.60	48.05	›

Die Verbrennungen gelingen nur bei Vorlegung mehrerer Silberspiralen, da sonst, selbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von chromsaurem Blei, freies Jod übergeht. — Die Säure schmilzt

bei 209° unter Zersetzung und Gasentwicklung [*o*-Jodbenzoëssäure schmilzt bei 162° ohne Zersetzung]; beim Erhitzen im Tiegel oder Röhrchen verpufft sie. Sie wirkt stark oxydirend und scheidet z. B. aus Jodkaliumlösung Jod ab. Diese Zersetzung verläuft quantitativ, wenn man die Säure mit Jodkalium-Lösung, die mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, längere Zeit stehen lässt oder besser kurze Zeit kocht. Um das ausgeschiedene Jod titriren zu können, nahmen wir die Zersetzung im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade vor. Die Jodkaliumlösung und die verdünnte Schwefelsäure waren zuvor durch Auskochen von Luft befreit, das Rohr war mit Kohlensäure gefüllt.

0.2370 g Säure gaben eine jodhaltige Lösung, welche, ohne dass von der ausgeschiedenen Jodbenzoëssäure abfiltrirt wurde, direct mit Natriumhyposulfit titirt wurde. Zur Entfärbung wurden 18.08 ccm Hyposulfitlösung verbraucht.

	Berechnet	Gefunden
Activer Sauerstoff	6.01	6.05 pCt.

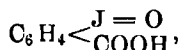
Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entwickelt die Säure Chlor und geht dabei wieder in *o*-Jodbenzoëssäure über. In Ammoniak gelöst und mit Zinkstaub einen Augenblick erwärmt, giebt die Säure glatt Benzoëssäure. Auch Orthojodbenzoëssäure geht bei der gleichen Behandlung in Benzoëssäure über.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Jodosobenzoëssäure gegen Basen. Als echte Säure ist sie dadurch charakterisirt, dass sie sich in Soda leicht löst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Ebenso löst sie sich in Ammoniak. Fügt man zu der Lösung in Ammoniak Silbernitrat, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aber kein Silber enthält, sondern aus reiner Jodosobenzoëssäure besteht. Die so erhaltene Säure ergab nach dem Umkrystallisiren aus:

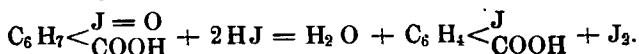
	Berechnet	Gefunden
J	48.10	47.97 pCt.

Hiernach erscheint es von Interesse, das elektrische Leitvermögen der Säure zu bestimmen und es mit demjenigen der *o*-Jodbenzoëssäure zu vergleichen. —

Die mitgetheilten Beobachtungen führen für die neue Säure zu der Formel:



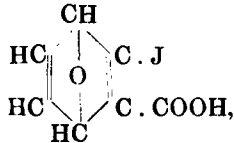
nach welcher sie als Jodosobenzoëssäure zu bezeichnen ist, wenn man die Gruppe — J = O als Jodosogruppe, entsprechend der Nitrosogruppe — N = O, bezeichnet. Die Zersetzung mit angesäuertem Jodkaliumlösung verläuft nach der Gleichung:



Die bei dieser Reaction wiedergebildete Jodbenzoësäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren scharf bei 162° C und gab bei der Analyse:

Ber. für Jodbenzoësäure	Gefunden
J 51.21	51.6 pCt.

Ausser der angeführten Constitutionsformel könnte etwa noch die folgende in Betracht gezogen werden:

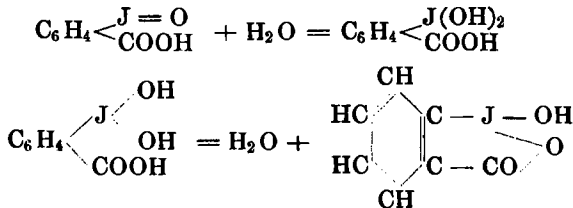


welche aber der inneren Wahrscheinlichkeit um so mehr entbehrt, da die Orthobrombenzoësäure durchaus keine analoge Reaction zeigt, sondern durch Salpetersäure unter den gleichen Bedingungen nur nitriert wird. Die neue Reaction ist daher wohl auf eine Eigenthümlichkeit des Jodatomes zurückzuführen. Andere Formeln, welche in der Säure chinon-, keton- oder hydroxylartig gebundenen Sauerstoff annehmen würden, werden dadurch widerlegt, dass die Säure durch nascirenden Wasserstoff glatt in Benzoësäure, nicht aber in eine Oxybenzoësäure verwandelt wird.

Wir haben die neue Reaction bisher nur bei der Orthojodbenzoësäure beobachtet, während *m*- und *p*-Jodbenzoësäure nach den vorliegenden Angaben durch Salpetersäure einfach nitriert werden. Sollte die Reaction — wie wir aber heute noch keineswegs sicher behaupten können — nur dann eintreten, wenn Jod und Carboxyl benachbart stehen, so könnte die Säure auch als eine tautomere Form der Jodosobenzoësäure aufgefasst werden:



Dies würde die Anwesenheit eines fünfgliedrigen Ringes voraussetzen und erklären, wieso die Reaction gerade in der Ortho-Reihe eintritt. Der Uebergang der ersten Form in die zweite wäre folgendermaassen verständlich zu machen:



Jodosobenzoësäure entfärbt Kaliumpermanganat leicht. Wir wollen versuchen, so zur Jodo-Benzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} JO_2 \\ < \\ COOH \end{matrix}$ zu gelangen. Mit Anilin sowie mit *o*-Amidobenzoësäure in eisessigsaurer Lösung erwärmt giebt die Jodosobenzoësäure beim Erwärmen tief braunrothe Lösungen. Die Analogie mit der Stickstoffreihe lässt erwarten, dass man so die den Azoverbindungen entsprechenden Derivate der Gruppe $-N=J-$ erhalten wird.

Die Untersuchung der jodirten Phenole-, Oxyssäuren, Polycarbonensäuren u. s. w. auf analoges Verhalten, sowie die Ausdehnung der Reaction auf Körper der aliphatischen Reihe wird uns natürlich ebenfalls beschäftigen.

Ferner ist zu prüfen, ob man durch Behandlung von aromatischen Substanzen mit Schwefelsäure und Jodsäure, $-JO_2OH$, entsprechend der Reaction der Salpetersäure NO_2OH — Verbindungen mit der Gruppe $-JO_2$ erhalten kann. Wir können vorläufig nur mittheilen, dass Benzol beim Zusammenbringen mit Jodsäure und Schwefelsäure äusserst heftig reagirt und auf Zusatz von Wasser einen festen Körper abscheidet, welchen wir noch näher untersuchen werden.

Wir beabsichtigen diese Reaction nach allen Richtungen weiter zu verfolgen und hoffen, nach den Herbstferien weitere Mittheilungen machen zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

366. A. Russanow: Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Methylenjodid.

(Eingegangen am 8. August.)

In der Erwartung, zu dem wenig bekannten Dinitromethan zu gelangen, liess vor Kurzem V. Meyer¹⁾ Silbernitrit auf Methylenjodid einwirken; er erhielt indessen so nur Jodnitromethan, $CH_2J.NO_2$, auffallenderweise auch bei einem Ueberschusse an Silbernitrit. Diesen bisher unbekanntem Nitrokörper habe ich näher untersucht.

Jodnitromethan, $CH_2J.NO_2$.

Wie schon erwähnt wurde²⁾, kann diese Verbindung am besten in Form ihres Natriumsalzes isolirt werden. Zur Darstellung verfährt

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4243.

²⁾ loc. cit.