

Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der aus dem Zinndoppelsalze des *p*-Dichloranilins und dem Chlorhydrate des vermuthlichen *p*-Dichlorphenylhydrazins bestand. Das Gemenge wurde auf Thon abgesaugt, dann mit Wasser zersetzt und das als Oel abgeschiedene *p*-Dichloranilin mit Aether entfernt, die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Extracte erhielt ich einen Körper, der aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln krystallisirte, den Schmp.  $105^{\circ}$  zeigte, Fehling'sche Lösung stark reducirte und der Analyse nach *p*-Dichlorphenylhydrazin war.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2NH \cdot NH_2$ .

Procente: N 15.83, Cl 40.66.

Gef. » » 15.29, » 40.26.

Das salzsaure Salz krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Procente: HCl 17.09.

Gef. » » 17.01.

Leider bin ich durch meinen Fortgang von Heidelberg verhindert, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Dieselbe soll indessen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 475. Heinrich Gümbel: Ueber nitrirte *o*-Jod- und *o*-Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während *m*- und *p*-Jodbenzoësäure beim Eintragen in rauchende Salpetersäure glatt nitriert werden, erhält man bekanntlich bei entsprechender Behandlung der *o*-Jodbenzoësäure die stickstofffreie Jodosobenzoësäure. Es erschien nun von Interesse, zu prüfen, ob *o*-Jodbenzoësäure überhaupt nicht nitrirbar sei. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer die Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe unter verschiedenen Bedingungen untersucht und Folgendes gefunden:

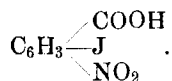
Während man durch Behandeln mit Salpetersäure allein nur Jodosäure erhält, gewinnt man bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure 3 verschiedene Säuren: bei niederer Temperatur: nitrierte Jodosäure; bei etwas höherer Temperatur: nitrierte *o*-Jodbenzoësäure; bei noch höherer Temperatur, unter massenhafter Jodentwicklung, eine höher nitrierte Benzoësäure.

Letztere habe ich nicht rein, bezw. jodfrei erhalten und nicht näher studirt. Die beiden ersten Säuren dagegen habe ich einer Untersuchung unterzogen, über welche im Folgenden berichtet ist.

Lässt man ein Säuregemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 3 Th. conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf *o*-Jodbenzoësäure einwirken, so erhält man Jodosobenzoësäure, gleichwie bei der Einwirkung von Salpetersäure allein.

Erhitzt man jedoch die *o*-Jodbenzoësäure mit ungefähr dem 20fachen Gewicht des Säuregemisches auf 170—175° während 4 bis 5 Stunden, giesst das erkaltete Reaktionsgemisch auf Eis und krystallisirt die erhaltene Säure, um, so erhält man eine stickstoffhaltige Säure, die keine Reaction auf Jodkalium giebt.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOH}$ .

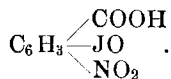
Procente: N 4.77, J 43.35.

Gef. » » 4.91, » 43.56.

Eigenschaften der Säure.

Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in langen, glänzenden, farblosen Nadeln ausfällt. Sie besitzt den Schmp. 192° (uncorr.).

Erhitzt man die *o*-Jodbenzoësäure mit Salpeter-Schwefelsäure auf 135—140° während ungefähr 3 Stunden, giesst das erkaltete Gemisch auf Eis und krystallisirt um, so erhält man eine Säure, die ebenfalls Stickstoff enthält, jedoch starke Reaction auf Jodkalium zeigt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{JO} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Procente: J 41.10.

Gef. » » 41.21.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde durch Umsetzung der Säure mit angesäuerter Jodkaliumlösung in der Kälte ausgeführt.

0.2292 g Substanz schied eine Jodmenge ab, zu deren Titrirung 14.8 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Hyposulfitlösung nöthig war.

Analyse: Ber. act. Sauerstoff:

Procente: 5.18.

Gef. » 5.17.

### Eigenschaften der Säure.

Die nitrirte Orthojodosobenzoësäure krystallisirt in feinen, weissen Nadeln unter Bildung von blumigen Gebilden aus heissem Wasser, in dem sie ziemlich löslich ist. Einen eigentlichen, scharfen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht, sie zersetzte sich vielmehr unter Gasentwicklung zunächst bei 186°.

Durch Umkrystallisiren erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 194—196°.

Bei der Behandlung mit Jodkalium geht sie quantitativ in Nitro-*o*-jodbenzoësäure über, wie sie auch umgekehrt aus *o*-Jodnitrobenzoësäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden kann. Bemerkenswerth ist, dass sie, entsprechend allen übrigen Körpern dieser Gruppe, aber im vollen Gegensatze zu der von Hrn. Allen im hiesigen Laboratorium studirten isomeren Nitro-*p*-jodosobenzoësäure, farblos ist; die letztere ist bekanntlich feurig-gelb und sieht wie frisch gefälltes chromsaures Blei aus.

Versuche, durch Erhitzen des Säuregemisches und der *o*-Jodbenzoësäure auf höhere Temperatur zu einer völlig jodfreien Säure zu gelangen, missglückten. Erhitzt man längere Zeit auf 220—230°, so entweichen zwar massenhaft Joddämpfe, doch konnte ein einheitliches Product nicht gewonnen werden.

Meine Absicht, die erhaltenen Nitrosäuren zu reduciren, stiess auf Schwierigkeiten, die bisher noch nicht überwunden worden sind. Bei allen Reductionen wurde zugleich Jod herausgenommen. Die Versuche, welche ich selbst nicht weiterführen kann, werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 476. W. Meyerhoffer: Die Knicke der Hydrattheorie.

(Eingegangen am 14. August.)

Schon seit längerer Zeit herrscht ein lebhaft geführter Streit über die Frage, ob jene Kurven, die die Concentration als Function der Gefrierpunktserniedrigung darstellen, continuirlich verlaufen, oder ob sie Knicke aufweisen. Hr. Pickering, der letztere Ansicht mit grosser Beharrlichkeit vertritt, bringt diese Knicke mit dem Entstehen neuer Hydrate innerhalb der Lösung in ursächlichen Zusammenhang. Die Gegner dieser Ansicht bekämpfen ihn meist vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationshypothese. Es ist aber gar nicht nöthig, diese Hypothese zur Entscheidung der obigen Frage heranzuziehen, da sich auch in anderer, von jeder hypothetischen Voraussetzung