

554. Heinrich Abbes: Ueber Jodterephthalsäure und Jodoso-terephthalsäure.

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem vorangegangene Untersuchungen von Victor Meyer und seinen Schülern über Jodbenzoësäuren und Jodtoluylsäure gezeigt hatten, dass bei diesen Verbindungen die Bildung der Jodosogruppe nur bei benachbarter Stellung des Carboxyls zum Jod sich ohne Weiteres vollzieht, war es von Interesse, auch das Verhalten der Jodterephthalsäure zu prüfen. In der Jodterephthalsäure ist nur die Orthostellung zwischen dem Jodatome und einer der Carboxylgruppen möglich, daher war anzunehmen, dass ihre Oxydation mit derselben Leichtigkeit einen Jodosokörper geben würde, wie die der *o*-Jodbenzoësäure und der *o*-Jod-*p*-Toluylsäure, und diese Voraussetzung wurde durch die Versuche bestätigt.

Jodterephthalsäure.

Dieselbe wurde durch Oxydation des Natriumsalzes der kürzlich im hiesigen Laboratorium von E. Kloeppel¹⁾ dargestellten *m*-Jod-*p*-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat erhalten. 10 g der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure, in einem geringen Ueberschusse von Natron gelöst, entfärbten eine Lösung von 13 g Kaliumpermanganat in 1300 ccm Wasser nach vier- bis fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus dem Filtrat vom Braunstein fiel beim Ansäuern mit Schwefelsäure die Jodterephthalsäure in gelblichen Flocken aus. Nach dem Abfiltriren wurde sie zur Krystallisation in wenig heissem Alkohol gelöst, diesem wurde bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser zugesetzt, beim Erkalten der Lösung schied sich die Säure in feinen gelben Nadeln aus.

Die Jodterephthalsäure ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die rohe Säure zeigt einen Schmelzpunkt von 274° bis 276°; die reine Säure sublimirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(COOH)_2J$.

Procente: J 43.49.

Gef. » » 43.12.

10 g *m*-Jod-*p*-Toluylsäure gaben 8—9 g Jodterephthalsäure.

Das neutrale Natriumsalz: Reine Natronlösung wurde mit einem Ueberschusse der Säure versetzt erwärmt und die Lösung von der nicht gelösten Säure abfiltrirt und eingedampft. Das orangefarbene trockene Salz ist in Wasser leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: Na 13.69.

Gef. » » 13.87.

Das neutrale Baryumsalz liess sich aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalses durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten, in

¹⁾ Diese Berichte 26, 1733.

Form kleiner gelber Nadeln von mattem undurchsichtigem Aeusseren. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: Ba 32.09.
Gef. » » 31.69.

Das neutrale Calciumsalz, in entsprechender Weise wie das vorige erhalten, zeigte gelbliche Krystalle, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Ca 11.96.
Gef. » » 11.75.

Das neutrale Silbersalz war aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalmes durch Fällung mit Silbernitrat nicht zu gewinnen. Der weisse Niederschlag, welcher bei mehrfachen, unter veränderten Bedingungen angestellten Versuchen erhalten wurde, zeigte stets denselben Silbergehalt von 38.05 pCt. gegen 42.69 pCt. des berechneten und scheint eine Mischung des neutralen und sauren Salzes zu sein, die stets in demselben Verhältniss sich bilden. Ein reines neutrales Silbersalz liess sich jedoch aus der Lösung des Natriumsalmes durch Zusatz einer äquivalenten Menge Silbernitrat als eine amorphe Masse fällen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 42.69.
Gef. » » 42.46.

Das neutrale Phenylhydrazinsalz entstand gelegentlich der Reduction von Jodosoterephtalsäure mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin. Lange, gelbe Krystalle, die in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: J 24.99.
Gef. » » 24.45.

Das Salz reducirt Fehling'sche Lösung stark.

Der neutrale Methylester: In eine Lösung von 2 g Jodoterephtalsäure in 10 ccm Methylalkohol wurde bis zur vollständigen Sättigung Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, wobei Ester und nicht veresterte Säure ausfallen. Der Niederschlag wurde mit Aether aufgenommen und durch Ausschütteln der Lösung mit Kalilauge der neutrale Ester von etwa zurückgebliebener Säure und saurem Ester getrennt. Nach dem Verdunsten der mit Potasche getrockneten Aetherlösung verblieben 2 g Rückstand, die aus Wasser in gelblich gefärbten langen Nadeln krystallisirten. Der Ester hat einen aromatischen Geruch und beissenden Geschmack. Schmelzpunkt 77 — 78°.

Analyse: Ber. Procente: J 39.69.
Gef. » » 39.67.

Der saure Methylester: Aus der Kalilösung des vorigen Versuches wurde durch Ansäuern ein Niederschlag erhalten, der nach dem Umkrystallisiren bei 186° schmolz und der sich identisch erwies

mit dem später durch Reduction des sauren Jodosoterephtalsäuremethylesters erhaltenen Körper.

Analyse: Ber. Procente: J 41.50.
Gef. » » 41.57.

Das Jodidchlorid der Jodtereptalsäure verbleibt als gelbe, wachsartige Masse, wenn man Jodtereptalsäure mit Chloroform übergießt und so lange trockenes Chlorgas einleitet, bis alle Säure gelöst ist und dann das Chloroform in der Kälte abdunsten lässt. Es zersetzt sich schnell schon bei Zimmertemperatur.

Jodosoterephtalsäure.

Darstellung durch Oxydation mit Salpetersäure: 10 g fein gepulverte Jodtereptalsäure wurden allmählich ohne zu erwärmen in 100 ccm rauchender Salpetersäure unter Umrühren eingetragen. Nachdem Alles in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Der abfiltrirte gelbliche Niederschlag, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether wiederholt ausgewaschen, schmolz bei 260° unter Gasentwicklung. Er zersetzte Jodkalium schon in der Kälte und erwies sich durch die Analyse als die gewünschte Jodosoterephtalsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(COOH)_2JO$.

Procente: J 41.23.

Gef. » » 40.83.

Act. Sauerstoff: Ber. Procente: 5.19.

Gef. » » 5.02.

Die Ausbeute betrug 88—90 pCt. der theoretischen.

Darstellung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat: Entsprechend der für die Darstellung der Jodosobenzoësäure von P. Askenasy und V. Meyer (diese Berichte 10 1357) gegebenen Vorschrift wurden 2 g Jodtereptalsäure in 30 ccm 12procentiger Schwefelsäure gelöst und 1 g Kaliumpermanganat in 40 ccm Wasser hinzugesetzt. Beim Aufkochen tritt die Entfärbung der Lösung sofort ein. Nach Zusatz von 300 ccm kochenden Wassers wurde vom Braunstein abfiltrirt. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung setzt sich beim Erkalten die Jodososäure zu Boden. Die Ausbeute beträgt nur 40 pCt. der theoretischen.

Darstellung durch Zersetzen des Jodidchlorides der Jodtereptalsäure mit Natronlauge. Das Jodidchlorid wurde mit wenig Natronlauge übergossen, die Flüssigkeit aufgeköcht und angesäuert, wobei die Jodososäure ausfiel.

Das saure Ammoniumsalz der Jodosoterephtalsäure erhält man durch Lösen der Säure in Ammoniak und Abdampfen des Ueberchusses.

Aus concentrirter Lösung krystallisirt es leicht in langen, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: NH_3 5.23.

Gef. » » 4.90.

Das saure Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung ebenfalls gut in Nadeln von schwachgelber Färbung. Es enthält 10.48 pCt. = 2 Mol. Krystallwasser.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

Ber. Procente: Na 6.97.

Gef. » » 7.00.

Das saure Calciumsalz fällt bei Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung des Ammoniumsalzes allmählich aus, in Form einer weissen körnigen Krystallmasse. Dasselbe ist löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem.

Analyse: Ber. Procente: Ca 11.53.

Gef. » » 11.26.

Das saure Baryumsalz aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, bildet kleine gelbe Krystalle, die in heissem Wasser schwer löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Ba 18.27.

Gef. » » 18.76.

Das saure Silbersalz aus dem Natriumsalz mit Silbernitrat erhalten, erscheint als gelbe amorphe Masse.

Analyse: Ber. Procente: Ag 26.02.

Gef. » » 25.85.

Der saure Methylester: 2 g der Jodterephthalsäure wurden mit 20 ccm Methylalkohol übergossen, worauf so lange Salzsäuregas in die Flüssigkeit geleitet wurde, bis alle Säure in Lösung gegangen war und keine Salzsäure mehr absorbirt wurde.

Beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser fiel ein weisser Niederschlag aus, der in Wasser, kaltem Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich war. Aus heissem Alkohol krystallisirte er in weissen, glänzenden Blättchen, die Jodkalium schon in der Kälte zersetzten.

Analyse: Ber. Procente: J 39.44, act. O 4.86.

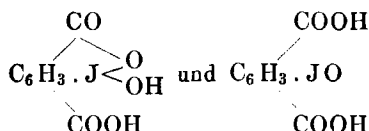
Gef. » » 39.50, » 4.48.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Anilin. Phenylhydrazin wirkt schon in der Kälte reducirend ein auf die Jodosoterephthalsäure unter Stickstoffentwicklung. Bei Anwendung eines Ueberschusses krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung das Phenylhydrazinsalz der Jodoterephthalsäure, welches oben beschrieben ist. Anilin wird von der Jodosoterephthalsäure erst beim Erwärmen auf etwa 80° oxydirt, unter Bildung eines violetten Farbstoffes.

Die früher beobachtete Thatsache, dass die Orthostellung zwischen einer Carboxylgruppe und dem Jodatome die Bildung der Jodosogruppe begünstigt, hat die Darstellung der Jodosoterephthalsäure

wiederum bestätigt. Besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass die Salze und Ester der Jodososäure nur einbasisch zu erhalten waren auf demselben Wege, der bei der Jodterephthalsäure stets zwei-basische Salze liefert, eine Erscheinung, die wohl am einfachsten durch Annahme einer intermolecularen Salzbildung zu erklären ist.

Die Jodosoterephtalsäure kann dann, ähnlich der Jodosobenzoë-säure, durch die zwei tautomeren Formeln



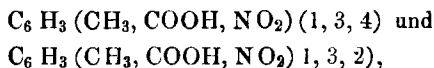
ausgedrückt werden.

A n h a n g.

Ueber Ersatz der Amidogruppe durch Jod.

Während der Ersatz der Amidogruppe durch Jod meist zu den glattesten Reactionen gehört — aus Anthranilsäure erhielt ich fast quantitativ *o*-Jodbenzoësäure — giebt es eine Anzahl von Amido-säuren, bei welchen diese Reaction völlig undurchführbar ist und statt der Jodsäuren nur Oxyssäuren gebildet werden.

So mag hier erwähnt werden, dass eine Reihe von Versuchen, Jodmetatoluyssäuren darzustellen, nicht zum gewünschten Ziele führten. Die Metatoluyssäure giebt nach Jacobsen (diese Berichte 18, 1760) zwei isomere Nitrosäuren:



die durch Reduction in die Amidosäuren übergehen. Da beide Säuren die Amidogruppe in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, so war zu erwarten, dass die entsprechenden Jodsäuren Jodosverbindungen liefern würden.

Aus diesem Grunde habe ich eine Trennung der Isomere zunächst nicht vorgenommen.

Zur Darstellung der Jodmetatoluyssäuren wurde die Mischung der schwefelsauren Salze beider Amidosäuren in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Natriumnitrit sorgfältig diazotirt. Die Zersetzung der Diazolösung mit angesäuerter concentrirter Jodkaliumlösung ergab einen Brei von nadelförmigen Krystallen, die aus Wasser umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 121° bis 157° zeigten. Eine Untersuchung erwies dieselben als vollkommen jodfrei, dagegen gaben sie mit Eisenchlorid die Violetfärbung der Oxyssäuren.

Der Versuch wurde mehrere Male unter veränderten Bedingungen wiederholt, doch gab er auch bei Anwesenheit von Kupferjodür kein anderes Resultat.

Um schliesslich mit Hülfe des trockenen Diazosalzes zum Ziele zu gelangen, wurde nach der von Knoevenagel (diese Berichte 23, 2994) gegebenen Vorschrift 1 g schwefelsaure Amidometatoluylsäure in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit Amylnitrit unter Kühlung diazotirt und das schwefelsaure Diazosalz mit Aether gefällt, an der Luft getrocknet und dann allmählich in eine Jodkaliumlösung eingetragen, wobei die Zersetzung sofort unter Stickstoffentwicklung eintrat. Das Ergebniss war jedoch abermals dasselbe, es entstanden nur Oxy Säuren.

Ein gleiches Verhalten wie die Amido-*m*-toluylsäuren zeigte auch die von Warren de la Rue und Müller (Ann. d. Chem. 121, 91) zuerst beschriebene Amidoterephtalsäure. Ihr schwefelsaures Diazosalz, mit Jodkalium zersetzt, lieferte keine Jod- sondern eine Oxy Säure.

Gelegentlich des Versuches, eine Cyanverbindung der Terephtalsäure darzustellen, hat bereits Ahrens (diese Berichte 19, 1634) auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche die Amidoterephtalsäure bei der Bearbeitung nach der Sandmeyer'schen Vorschrift darbietet.

Den Ursachen jener auffallenden Erscheinung nachzugehen, muss späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium, November 1893.

555. R. Nietzki und Norbert Prinz: Zur Kenntniss der Azimide.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Amidoazimidobenzol.

Behandelt man das zuerst von A. W. Hofmann durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroorthophenylendiamin erhaltene Nitroazimidobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird die Nitrogruppe leicht zur Amidogruppe reducirt. Aus der stark salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sich das Zinndoppelsalz der entstandenen neuen Base in fast farblosen Krystallen aus.