

barer Niederschlag aus, kalt gefällt, liefert sie eine gelatinöse, nicht filtrirbare Masse. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildet Nadeln, die bei 290° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$.

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 69.93, » 4.90.

Diese Säure ist also auch von der aus Formaldehyd und Benzoesäure erhaltenen verschieden, die daher nur als Diphenylmethan-*m*-dicarbonsäure aufgefasst werden kann.

439. C. Willgerodt: Ueber die Existenz der Metajodoso-, der Metajodo- und der *p*-Jodosobenzoësäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Auf Grund experimenteller Forschungen glaubten sich die Herren Victor Meyer und Paul Askenasy¹⁾ zu dem Schlusse berechtigt, »dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer, dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosogruppe zu verwandeln«.

Wenngleich schon zu jener Zeit Arbeiten von mir vorlagen, die einer solchen Ansicht widersprachen und jene Autoren selbst (S. 1366 und 1367 ihrer Abhandlung) die Jodidchloride²⁾ der *m*- und *p*-Jodbenzoësäure, sowie der *m*-Jodtoluylsäure gewannen und die Nitro-*p*-jodosobenzoësäure, sowie die Nitro-*m*-jodosotoluylsäure (1369) darzustellen vermochten, werden sie durch ein so beweisendes Material nicht von der Hinfälligkeit obiger Schlussfolgerung überzeugt, sie suchen dieselbe vielmehr durch Zusätze folgendermaassen zu rechtfertigen und aufrecht zu erhalten:

1. »Dies gilt indessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül sind. Die nitrirte *p*-Jodbenzoësäure lässt sich leicht zu Jodososäure oxydiren.«

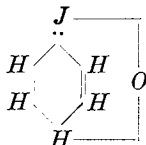
2. »Da nach Willgerodt's Versuchen das Para-Jodtoluol eine Jodosoverbindung giebt, so ist die zuvor erwähnte eigenthümliche Wirkung des Carboxyls in Meta- und Parastellung nicht allen Seitenketten eigenthümlich — der Methylgruppe z. B. nicht.«

¹⁾ Diese Berichte 26, 1366.

²⁾ Jodidchloride sind, bei gewöhnlicher Temperatur Luft und Licht ausgesetzt, immer weit hinfälliger als die dazu gehörigen Jodosoverbindungen; existiren also die ersteren, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich auch die letzteren auf irgend eine Weise darstellen lassen werden.

Ueber die Consequenzen der durch die V. Meyer-P. Askenasy'sche Abhandlung begründeten Hypothese werden wir durch die Schriften V. Meyer's und seiner Schüler belehrt:

1. Hr. V. Meyer wird (diese Berichte 1366 — 1367) in Folge derselben in der Annahme bestärkt, »die Jodosobenzoësäure sei keine Carbonsäure« »Freilich würde diese Auffassung zur Annahme einer verschiedenen Structur der Jodosäuren und Jodosokohlenwasserstoffe führen, falls man nicht dem Jodosobenzol die Formel:



zuschreiben will, deren Analogon ja auch bereits für das Nitrosobenzol vielfach in Erwägung gezogen worden ist.«

2. Hr. Edmund Kloeppel¹⁾ schreibt in einer Abhandlung: »Analog dem von Willgerodt mitgetheilten Verfahren zur Darstellung des Jodosobenzols versuchte ich mittelst des Jodidchlorids der *m*-Jod-*p*-Toluylsäure zu einer Jodosoverbindung zu gelangen. Beim Behandeln mit chemisch reinem Natron spaltet es sich in unterchlorige Säure und *m*-Jod-*p*-Toluylsäure«

»Demnach haben sich für die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure diejenigen Resultate ergeben, welche nach dem Verhalten der beiden Jodbenzoësäuren, welche das Jod nicht in der Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, zu erwarten waren. — Einerseits war es nicht möglich, die *m*-Jod-*p*-Toluylsäure in eine Jodosoverbindung zu verwandeln« etc. etc.

3. Hr. L. S. Allen²⁾ schliesst seine Schrift über Jodoso- und Jodosverbindungen der *m*-Nitro-*p*-Jodbenzoësäure mit folgenden Worten:

»Wie schon erwähnt, lässt sich die *m*-Jodbenzoësäure unter keinen Umständen jodosiren. Weder durch Oxydation, noch auf dem Wege über das Jodidchlorid lässt sich ein activer Körper darstellen. Ebenso verhält sich die *m*-Jod-*o*-Nitrobenzoësäure. Die Behandlung mit rauchender Salpetersäure führte ebenso wenig zu einer Jodosoverbindung, wie die Zersetzung des Jodidchlorids mit Alkalien.«

Da diese Ansichten und Erforschungen V. Meyer's und seiner Schüler — soweit sie sich auf die Bearbeitung der Jodidchloride beziehen — mit den von mir gemachten Erfahrungen auf dem Gebiete der Jodosochemie nicht harmonirten, so fühlte ich mich veranlasst, zunächst die Meta- und Parajodosobenzoësäure darzustellen. Die Re-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1735 u. 1736.

²⁾ Diese Berichte 26, 1744.

sultate meiner Arbeiten sind die, dass sich beide Säuren mit der grössten Leichtigkeit aus den entsprechenden Jodidchloriden erhalten lassen.

1. Metajodosobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO)$ (1 : 3).

Darstellung 1. Die einfachste und bequemste Darstellung der *m*-Jodosobenzoësäure ist die, dass man ihr Jodidchlorid¹⁾ mit Wasser übergiesst, verreibt und darauf zu der stark sauer reagirenden Flüssigkeit so lange unter Umrühren eine sehr verdünnte Natronlauge hinzutröpfelt, bis eben alkalische Reaction und vollständige Lösung der festen Substanz eintritt; schon in diesem Moment ist die Umsetzung vollzogen und beim vorsichtigen Ansäuern der gelben, klaren Lösung fällt die *m*-Jodosobenzoësäure, die mit etwas *m*-Jodbenzoësäure verunreinigt ist, aus; dieselbe wurde an der Luft getrocknet und darauf, um die ihr anhängende *m*-Jodbenzoësäure zu entziehen, mit Alkohol ausgekocht. Eine *m*-Jodosobenzoësäure, die nur einmal mit Alkohol aufgeköcht war, lieferte beim Titriren 5.5 und 5.7 pCt., eine fein verriebene und zweimal mit Alkohol ausgekochte Säure dagegen lieferte 6.07 statt 6.06 pCt. Sauerstoff. — Beim Reduciren der *m*-Jodosobenzoësäure mit angesäuerter wässriger Jodkaliumlösung wurde *m*-Jodbenzoësäure vom Schmp. 180—181° zurückgewonnen.

Darstellung 2. Die *m*-Jodosobenzoësäure lässt sich auch in der Weise gewinnen, dass man das ihr zugehörige Jodidchlorid mit Wasser umsetzt. Diese Darstellungsart der neuen Säure ist indessen sehr langwierig; sie gelingt aber, wenn man das über der festen Verbindung stehende Wasser von Zeit zu Zeit entfernt und durch neues ersetzt, eine Arbeit, die so lange fortzusetzen ist, bis die Abwässer keine Reaction mit salpetersaurem Silber mehr geben.

Was die Eigenschaften der *m*-Jodosobenzoësäure anbetrifft, so ist darüber Folgendes mitzutheilen: Die reinste von mir erzielte *m*-Jodosobenzoësäure ist hellgelb und in dieser Beziehung kaum vom Jodosobenzol zu unterscheiden, sie ist auch amorph und hat einen so intensiven »Jodosogeruch«, dass derselbe Demjenigen, der diese Klasse von Verbindungen kennt, durchaus nicht entgehen kann. Netzt man den Zeigefinger mit Alkohol und streut darauf auf denselben etwas *m*-Jodosobenzoësäure und verreibt letztere mit dem Daumen und Zeigefinger bis der Alkohol vollständig verfliegen ist, so riechen die Finger stundenlang nach Jodosoverbindung. Eine solche Probe liefert uns den raschesten und einfachsten Beweis dafür, ob eine wirkliche Jodosoverbindung, welche die Gruppe $\leftarrow JO$ enthält, vorliegt oder nicht. Nebengruppen vermögen den Jodosogeruch in manchen Fällen

1) Die *m*-Jodidchloridbenzoësäure bildet sich leicht, wenn man die *m*-Jodbenzoësäure in Eisessig auflöst und in solcher Lösung chlorirt.

wohl zu modificiren, sie scheinen ihn aber nicht gänzlich verwischen zu können.

Die *m*-Jodosobenzoësäure explodirt mit Verpuffung, aber ohne Knall, zwischen 175—180°; eine Säure, die nicht mit Alkohol gereinigt worden war, explodirte schon bei 165°. Uebergiesst man die fein gepulverte Verbindung mit Wasser und trägt in dasselbe Schnitzelchen von blauem Lackmuspapier ein, so werden dieselben nach und nach geröthet, aber selbst nach mehreren Tagen noch nicht gebleicht (Unterschied zwischen *m*- und *p*-Jodosobenzoësäure). Trägt man die Säure in Alkohol, den man mit einigen Stückchen blauen Lackmuspapiers versehen hat, ein, dann wird letzteres schon binnen kurzer Zeit vollständig roth gefärbt. Dennoch muss die *m*-Jodosobenzoësäure als eine schwache Säure angesprochen werden. Mit einer kalten Kaliumcarbonatlösung übergossen, löst sie sich langsam ohne sichtbare Kohlensäureentwicklung auf; die Lösungen der Aetzalkalien nehmen die Verbindung rasch und leicht schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Um diese Säure auf ihre Beständigkeit in alkalischer Lösung zu prüfen, wurde ein kleiner Theil derselben mit verdünnter Natronlauge aufgeköcht und darauf noch 5 Minuten im Dampfschrank weiter erhitzt. Die gelbe Lösung änderte sich bei dem Erwärmen scheinbar nicht und nach dem Ansäuern derselben mit Eisessig veranlasste sie bei Zusatz von Jodkalium eine starke Jodausscheidung. Auch gegen Alkohol ist die *m*-Jodosobenzoësäure recht beständig, so dass man sie mit demselben aufkochen darf, ohne sie wesentlich umzusetzen; erwärmt man sie indessen stundenlang mit diesem Agens, so wird sie vollständig zu *m*-Jodbenzoësäure reducirt und der Alkohol wird dabei zum Theil zu Aldehyd oxydirt. Beim Kochen mit Wasser bedarf die *m*-Jodosobenzoësäure einer langen Zeit bis zu ihrer völligen Umsetzung.

Dass Spuren dieser Säure in Alkohol und Aether löslich sind, vermag man leicht mit Hülfe der von mir entdeckten Jodkaliumreaction auf Jodosokörper nachzuweisen. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers übergiesse man die geringen Rückstände mit Wasser und trage in dasselbe je ein Stückchen Jodkalium ein: beide Ausscheidungen veranlassen sofort starke Gelbfärbung der wässrigen Jodkaliumlösung. Ganz anders verhalten sich die weissen, krystallinischen Massen, die hinterbleiben, wenn man die wässrige Lösung, erhalten durch Kochen der *m*-Jodobenzoësäure mit Wasser, eindunstet; werden diese mit einer wässrigen Jodkaliumlösung übergossen und verrieben, so tritt nur schwache Gelbfärbung ein, die durch Zusatz von Eisessig verstärkt wird (Reaction von Jodverbindungen). Heisse, wässrige Lösungen reagiren stark sauer, weil sie *m*-Jod- und *m*-Jodobenzoësäure enthalten; beim Zusatz von Jodkalium tritt deshalb auch sofort eine starke Jodausscheidung ein.

In Chloroform und Benzol ist die *m*-Jodosobenzoësäure vollständig unlöslich, die minutiösen, kaum wahrnehmbaren Rückstände, die nach dem Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleiben, reagiren nicht auf Jodkalium. Eisessig dagegen nimmt diese Säure beim Kochen vollständig auf und beim Verdunsten desselben hinterbleibt eine hellgelbe, amorphe Verbindung zurück, die sich in mancher Beziehung ganz anders als das Ausgangsmaterial verhält; dieselbe explodirt nicht mehr beim Erhitzen, sondern sie zersetzt sich unter heftigem Aufschäumen. Kurz nach der Darstellung dieser Substanz lag ihr Zersetzungspunkt gegen 200° , einige Tage später blähte sie sich schon bei 185° auf und zersetzte sich dann vollständig unter starkem Aufschäumen bei 190° . Ich war anfangs des Glaubens, dass in der neuen Verbindung ein Acetat vorlag, gegen diese Annahme spricht aber die Thatsache, dass sie, mit Wasser übergossen, keine saure Reaction veranlasst und auch keine Essigsäure beim Kochen mit Wasser abgiebt. Acetate der Jodosverbindungen zersetzen sich mit Wasser und beim Destilliren geht die Essigsäure rasch über. Da nun der erhaltene Körper gerade so wie die *m*-Jodosobenzoësäure aus wässrigen Jodkaliumlösungen Jod frei macht, so ist es höchst wahrscheinlich, dass derselbe das Anhydrid der Säure repräsentirt.

Uebergiesst man die *m*-Jodosobenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt keine Explosion ein, wie dies beim Jodosobenzol der Fall ist, sondern sie löst sich langsam und ruhig mit dunkelgelber Farbe auf; verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so wird nur eine geringe gelbe Fällung erhalten, aber aus der verdünnten schwefelsauren Lösung lassen sich mit Hilfe von Jodkalium grössere Mengen eines ebenfalls gelblich erscheinenden Körpers gewinnen.

Auch rauchende Salpetersäure bringt die *m*-Jodosobenzoësäure nicht zur Explosion, sondern sie löst dieselbe ebenfalls langsam und mit gelber Farbe auf.

Kocht man die *m*-Jodosobenzoësäure mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sie sich in derselben auf; beim Erkalten schieden sich aus der erhaltenen Lösung theils amorphe, theils krystallinische graue Massen aus, die auf Jodkaliumlösungen nicht mehr einwirkten.

2. Metajodobenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO_2)$ (1 : 3).

Die *m*-Jodobenzoësäure ist leicht nach der einen von mir angegebenen allgemeinen Darstellungsweise der Jodo- aus den Jodosverbindungen erhältlich; kocht man eine nicht zu grosse Menge der *m*-Jodosobenzoësäure drei Stunden mit Wasser, so löst sie sich nach und nach, wenn auch sehr schwierig, unter Umsetzung vollständig auf. Dampft man die wässrige Lösung zur Trockne ein, so restirt eine weissgelbe Masse, die aus *m*-Jodo- und *m*-Jodobenzoësäure besteht.

Beide Säuren lassen sich durch Kochen des Rückstandes mit Eisessig sehr leicht von einander trennen: die *m*-Jodbenzoëssäure geht dabei vollständig in Lösung, während die *m*-Jodobenzoëssäure gereinigt zurückbleibt. — Die so gewonnene *m*-Jodobenzoëssäure bildete kleine, gelbliche, unter dem Mikroskop farblos und durchsichtig erscheinende Säulen; sie explodirt bei 243° mit starkem Knall. In kochendem Wasser löst sich die *m*-Jodobenzoëssäure äusserst schwer auf; solche Lösungen reagiren sauer und liefern beim Verdampfen des Wassers prachtvollere, wasserhelle Stäbchen. Die wässrigen Lösungen der Jodosäure geben, wenn sie mit Jodkalium versetzt werden, anfangs nur eine schwache Gelbfärbung, die sich indessen mit der Zeit verstärkt; durch Zusatz von Eisessig zu dem Lösungsgemisch lässt sich sofort eine intensivere Gelbfärbung hervorrufen (charakteristische Reaction der Jodverbindungen). Kochender Eisessig nimmt die *m*-Jodobenzoëssäure in so geringen Mengen auf, dass es mir nicht möglich war, sie daraus umzukrystallisiren; auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist sie so gut wie unlöslich, denn nach dem Verdampfen dieser zur Lösung angewandten Mittel hinterblieb fast kein wahrnehmbarer Rückstand. In kalter Natronlauge löst sich diese Säure schon in der Kälte auf; übergiesst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so geht sie, ohne zu explodiren, mit gelber Farbe in Lösung.

Beim Titriren der bei 243° explodirenden *m*-Jodobenzoëssäure wurden 11.5 pCt. statt 11.42 pCt. Sauerstoff gefunden.

3. Parajodosobenzoëssäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO)(1:4)$.

Als Ausgangsmaterial für die vorstehende Verbindung wurde die *p*-Amidobenzoëssäure benutzt; dieselbe lässt sich über die schwefelsaure Diazosäure sehr leicht in die *p*-Jodbenzoëssäure überführen. Es wurden zu diesem Zwecke 18 g *p*-Amidobenzoëssäure in 100 g engl. Schwefelsäure, verdünnt mit 70 g Wasser, eingetragen; in den auf diese Weise erhaltenen steifen Krystallbrei, der von innen und aussen durch Eis gekühlt wurde, wurde eine eiskalte Lösung von Kaliumnitrit (11 g des Salzes, gelöst in 11 g Wasser) langsam und unter fortwährendem Umrühren eingetröpfelt; schliesslich wurde der durch vorstehende Operationen entstandene schwefelsaure Diazokörper mit einer Lösung von 40 g Jodkalium in 40 g Wasser langsam umgesetzt, und die Reactionsproducte 15 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die feste Ausscheidung abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute von der auf dem vorgeschriebenen Wege erhaltenen rohen *p*-Jodbenzoëssäure war sehr befriedigend. Das gewonnene Material hatte eine rothbraune Farbe und liess sich durch einfaches Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol nicht vollständig reinigen, wohl aber dadurch, dass alkoholische oder auch Eisessiglösungen desselben mit Thierkohle gekocht wurden. Verwandelt man die fast gänzlich

entfärbte Säure in das Jodidchlorid und kocht dieses mit Alkohol, so wird die ursprüngliche Verbindung unter Chlorentwicklung und Aldehydbildung zurückgebildet: nach kurzem Erhitzen vermag man in der That mit Wasser aus der alkoholischen Lösung blendend weisse *p*-Jodbenzoësäure vom Schmp. 265—266° auszufällen.

Darstellungen der p-Jodosobenzoësäure.

1. Die *p*-Jodosobenzoësäure lässt sich aus dem ihr zugehörigen Jodidchlorid¹⁾ nach der gewöhnlichen Methode gewinnen. Wird die soeben dargestellte und kurze Zeit mit Wasser ausgewaschene *p*-Jodidchloridbenzoësäure mit verdünnter Natronlauge aufgelöst und darauf sofort mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert, so erhält man ein Gemisch von *p*-Jodoso- und *p*-Jodbenzoësäure als Fällung, in dem allerdings die letztere überwiegend vorhanden ist. Wäscht man den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltriren mit Alkohol aus, so löst sich die *p*-Jodbenzoësäure auf und die *p*-Jodosobenzoësäure bleibt auf dem Filter zurück; um sie rasch trocken zu erhalten, verdränge man schliesslich den Alkohol durch Aether.

Von Wichtigkeit ist es, zu wissen, dass alkalische Auflösungen der *p*-Jodidchloridbenzoësäure, d. h. Lösungen eines Gemisches von *p*-jodosobenzoësaurem Natrium, unterchlorigsaurem Natrium etc. nach längerem Stehen — und zwar schon nach 15 Stunden — beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nur noch *p*-Jodbenzoësäure ausschieden. Zum Verständniss dieser letzten Versuche muss noch mitgetheilt werden, dass ein grosser Ueberschuss von etwas concentrirter Natronlauge angewandt worden war. Es ist somit wohl nicht daran zu zweifeln, dass die Ausbeuten an *p*-Jodosobenzoësäure grösser werden, wenn man beim Auflösen des Jodidchlorides sehr verdünnte Lauge verwendet und einen Ueberschuss davon soviel als möglich vermeidet, damit beim Uebersäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine zu grosse Wärme entwickelt wird.

2. Wird *p*-Jodidchloridbenzoësäure mittels einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat aufgelöst, so fällt beim sofortigen Uebersäuern solcher Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie auch mit Eisessig ein Gemisch von *p*-Jod- und *p*-Jodosobenzoësäure aus, in dem die letztere bei weitem überwiegt. Eigenthümlich ist es, dass die *p*-Jodosobenzoësäure, die durch Eisessig ausgefällt worden war, zum Theil gallertartig erschien und beim Trocknen an der Luft wie gallertartige Kieselsäure zusammenschrumpfte. Die Reaction der auf diese Weise dargestellten Säure auf Jodkaliumlösung ist eine starke; ihr Jodosogeruch ist intensiv.

¹⁾ Die *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde durch Chloriren der *p*-Jodbenzoësäure, gelöst in Eisessig, dargestellt.

3. Diejenigen Darstellungsmethoden, nach denen ich die *p*-Jodosobenzoësäure in grösserem Maasse zur weiteren Bearbeitung gewann, sind folgende:

a) *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde mit Wasser übergossen und sehr vorsichtig mit einer sehr verdünnten Natronlauge neutralisirt,

b) *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde mit Wasser übergossen, und die stark sauer reagierende Flüssigkeit unter Umrühren mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung neutralisirt,

c) *p*-Jodidchloridbenzoësäure wurde mit Wasser übergossen und darauf unter Zerreiben und Umrühren mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium-Natriumcarbonat (erhalten durch Umsetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat) neutralisirt.

Bei gedachten Neutralisationen wird das Chlor meist zum grössten Theil durch Sauerstoff ersetzt; die entstehende *p*-Jodosobenzoësäure bleibt dabei fast gänzlich ungelöst. Nach dem Verlauf von einem Tage wurden die festen Massen, die einen lichten Teint angenommen hatten, abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen bis neutrale Reaction nachgewiesen wurde. Es ist nämlich zu constatiren, dass die Flüssigkeiten nach dem Stehen fast immer wieder saure Reaction annehmen — nur mit Natronlauge kann die Neutralisation so getroffen werden, dass sie bleibend ist.

4. Auch durch Umsetzung mit Wasser lässt sich die *p*-Jodidchloridbenzoësäure in die Jodosoverbindung umwandeln; man erhält allerdings auf diesem Wege keine grosse Ausbeute, aber doch ein recht reines Product. Bei der Vollziehung vorstehenden Processes wurde die Jodidchloridbenzoësäure verrieben, auf ein Filter gebracht und mit Wasser übergossen; nachdem dies geschehen, wurde fortwährend Wasser in den Trichter eingeleitet; Zufluss und Abfluss des Wassers wurden regulirt. Die Behandlung des Jodidchlorides mit Wasser ist so lange fortzusetzen bis das Abwasser keine Chlorreaction mehr giebt.

Analysirt wurde sowohl eine *p*-Jodosobenzoësäure, die durch Neutralisation der *p*-Jodidchloridbenzoësäure mit Natronlauge, als auch eine solche, die durch Umsetzung des Jodidchlorides mit Wasser erhalten worden war. Beide Säuren wurden nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft getrocknet, fein zerrieben und mit kaltem Alkohol ausgeschüttelt, um anhängende *p*-Jodbenzoësäure zu entfernen. Beim Titriren der mit Wasser dargestellten Säure wurden alsdann 5.45 pCt., beim Titriren der mit Lauge erzeugten Säure 5.8 pCt. statt 6.06 pCt. Sauerstoff erhalten.

Die *p*-Jodosobenzoësäure ist in reinem Zustande fast weiss und hat nur einen geringen gelben Anflug, sie ist wie das Jodosobenzol amorph und hat einen intensiven Jodosogeruch. Die Säure, die mit

Wasser dargestellt und mit Alkohol ausgezogen war, explodirte bei 210° unter Verpuffung aber ohne Knall, eine zwei Stunden lang mit Wasser ausgekochte Säure explodirt bei 212° ; diejenige Säure dagegen, die mit Natronlösung gewonnen worden war, explodirte schon bei 203 und 205° . Dicht vor ihrer Explosion sind die beiden Jodosobenzoësäuren noch nicht umgesetzt: die *p*-Jodosobenzoësäure wurde bei einer Temperatur von 200° dem Bade noch unversehrt entnommen, dieselbe zeigte beim Uebergiessen mit wässriger Jodkaliumlösung sofort starke Jodosoreaction, und die *m*-Jodosobenzoësäure hatte bei 170° ihre gelbe Farbe noch vollkommen beibehalten.

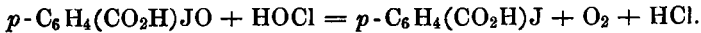
Die *p*-Jodosobenzoësäure ist als solche unlöslich in Chloroform, Benzol und Alkohol und es ist damit constatirt, dass man auch diese Säure mit Alkohol kurze Zeit auskochen darf, um sie von der *p*-Jodbenzoësäure zu befreien; in Aether ist sie etwas löslich: die äusserst geringe, feste Masse, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückgeblieben war, reagirte sofort mit wässriger Jodkaliumlösung. Mit Wasser wurde die *p*-Jodosobenzoësäure zwei Stunden gekocht, um sie in die *p*-Jodosäure überzuführen, aber selbst nach einer so langen Zeit des Erhitzens war der grösste Theil des Ausgangsmaterials unverändert geblieben und hatte noch den Explosionspunkt 212° , überdies zeigte die Substanz die Jodosoreaction. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung schieden sich weisse krystallinische Massen aus, die bei 260° schmolzen; sie bestehen somit sicherlich zum grössesten Theil aus *p*-Jodbenzoësäure, scheinen aber auch geringe Mengen von *p*-Jodobenzoësäure zu enthalten, denn übergiesst man den Körper mit wässriger Jodkaliumlösung, so wird kaum Gelbfärbung erzeugt, dieselbe tritt aber sofort ein, wenn noch Eisessig hinzugefügt wird.

In Eisessig löst sich die *p*-Jodosobenzoësäure erst bei längerem Kochen auf; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine amorphe, fast weisse Masse zurück, die beim Erhitzen bei 165 — 170° stark zusammenschrumpft; bei 205° fängt sie an sich zu bräunen, wird immer dunkler und dunkler und schmilzt schliesslich zwischen 240 — 250° . Uebergiesst man die durch Kochen mit Eisessig erhaltene Masse mit Wasser, so reagirt dasselbe selbst nach längerem Stehen nicht sauer; das blaue Papier wird aber nach und nach entfärbt. Diese Reaction spricht dafür, dass keine essigsäure *p*-Jodosobenzoësäure vorliegen kann; der erhaltene Körper ist höchst wahrscheinlich ein Anhydrid der Säure.

Die *p*-Jodosobenzoësäure löst sich ohne Explosion und ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe ebensowohl in conc. Schwefelsäure als auch in rauchender Salpetersäure auf; versetzt man diese Lösungen mit Wasser, so werden weissgelbe Fällungen erhalten.

Bei der Reduction mit Jodkalium und Essigsäure verwandelt sich die *p*-Jodosobenzoësäure in *p*-Jodbenzoësäure vom Schmp. 265 — 266° .

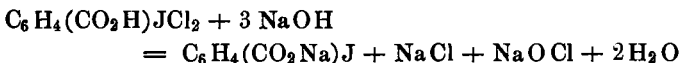
Die *p*-Jodosobenzoëssäure ist nur eine schwache Säure, sie vermag indessen empfindliches Lakmuspapier deutlich zu röthen; in Aetz- und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. — Die *p*-Jodosobenzoëssäure ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel, sie bleicht Lackmus- und Indigolösungen schon in der Kälte. — Diese hervorragende Eigenschaft der Säure ist sehr wahrscheinlich zum Theil der Grund dafür, dass sie bislang nicht dargestellt werden konnte. Sucht man die *p*-Jodosobenzoëssäure über ihr Jodidchlorid zu gewinnen, so dürfte unter Umständen die unterchlorige Säure, deren Auftreten man dabei nicht verhindern kann, die Umsetzung derselben nach folgender Gleichung herbeiführen:



Die Begründung dafür, dass die *p*-Jodosobenzoëssäure nicht in die Erscheinung tritt, wenn man die *p*-Jodbenzoëssäure mit Oxydationsmitteln behandelt, wird man wohl ebenfalls darin zu suchen haben, dass das entstehende Oxydationsproduct durch das oxydirende Agens selbst wieder reducirt wird, z. B.:



Als Beweismaterial für meine Ansicht führe ich die folgenden, von mir ausgeführten Versuche an: 1. Auflösungen der *p*-Jodidchloridbenzoëssäure in sehr verdünnter Natronlauge lieferten bei sofortiger Fällung mit verdünnter Schwefelsäure, wenn die Wärmeentwicklung beim Uebersäuern nicht zu gross wurde, eine grössere oder geringere Ausbeute von *p*-Jodosobenzoëssäure; eine Lösung dagegen, die erst nach längerem Stehen angesäuert ward, schied nur noch *p*-Jodbenzoëssäure aus. 2. Eine Auflösung von *p*-Jodidchloridbenzoëssäure in einer unterchlorigsauren Natriumlösung lieferte selbst bei sofortiger Fällung mit verdünnter Schwefelsäure nur *p*-Jodbenzoëssäure und keinen Jodoskörper. — Als interessantes und merkwürdiges Versuchsergebniss ist noch zu erwähnen, dass eine *p*-Jodosobenzoëssäure, die an der Luft getrocknet worden war und bereits eine Zeit lang gelegen hatte, beim sofortigen Uebersäuern ihrer Lösung in unterchlorigsaurem Natrium mit verdünnter Schwefelsäure zum grössten Theil wieder als solche ausgefällt wurde. — Dieses Ergebniss bestimmt mich, nochmals Versuche anzustellen, um zu eruiern: 1. welche Concentrationen der Laugen und welche sonstigen Bedingungen obwalten müssen, um die *p*-Jodidchloridbenzoëssäure gänzlich nach der Gleichung



umzusetzen, und 2. ob die unterchlorige Säure und ihre Salze wirk-

lich im Stande sind, frisch gebildete *p*-Jodosobenzoësäure zu *p*-Jodbenzoësäure zu reduciren.

Am Schlusse meiner Abhandlung¹⁾ angelangt, unterlasse ich es nicht, einen kurzen vergleichenden Ueberblick über die drei nunmehr bekannt gewordenen Oxydationsproducte der drei isomeren Jodbenzoësäuren zu geben: Es existiren nur 2 Jodosobenzoësäuren, welche die Jodosogruppe \leftarrow JO enthalten, es sind dies die *m*- und *p*-Verbindungen. Diese beiden Säuren reagiren deutlich, wenn auch schwach, sauer und werden nicht nur durch ihren intensiven Geruch, sondern auch dadurch, dass sie sich beim Kochen mit Wasser in Jodo- und Jodsäuren umsetzen, als wahre Jodosoverbindungen gekennzeichnet. — Das *o*-Hydroxyjodbenzoat, d. h. die durch Oxydation der *o*-Jodbenzoësäure entstehende Verbindung ist keine Jodosobenzoësäure, denn sie hat weder Jodosogeruch, noch setzt sie sich beim Kochen mit Wasser in der für Jodosoverbindungen charakteristischen Weise um. Das

¹⁾ Vorstehende Abhandlung sehe ich mich veranlasst zu veröffentlichen, um die Art des »Niveaus« meiner Arbeiten und »Polemik« auf dem Gebiete der Jodosochemie zu kennzeichnen und das »Niveau« der V. Meyer'schen Kritik zu charakterisiren. — Ich erachte es auch nicht »für überflüssig«, die neueste kurze Polemik, die V. Meyer in diesem Sommer (diese Berichte 27, 1592) gegen mich gerichtet hat, zu beleuchten, weil sie »auf demselben Niveau steht« wie seine früheren mich betreffenden Ausführungen in diesen Berichten. — Zu der von ihm geführten Vertheidigung, der von ihm in unsere Wissenschaft eingeführten Nomenclatur bemerke ich:

1. Gerade weil die von mir als »Jodiniumverbindungen« bezeichneten Körper dadurch entstehen, dass aromatische Alkyljodide, die »einwerthiges« Jod enthalten, in Verbindungen mit »dreiwerthigem« Jod übergeführt werden, dürfen sie nicht Jodoniumverbindungen genannt werden. Ammoniumverbindungen entstehen nicht aus Körpern mit einwerthigem Stickstoff — solche existiren bekanntlich nicht —, sondern sie entstehen aus Verbindungen mit dreiwerthigem Stickstoff, der bei ihrer Umwandlung in fünfwerthigen Stickstoff übergeht. Wie die Ammoniumverbindungen fünfwerthigen Stickstoff, so müssen auch die analog zusammengesetzten Jodoniumverbindungen fünfwerthiges Jod enthalten. Dass Verbindungen wie JY (Alk.) 4 J^I u. s. w. bis jetzt noch nicht existiren, ist doch sicherlich kein Grund dafür, anzunehmen, dass sie nicht dargestellt werden können, und ihren Namen einer Körperklasse beizulegen, der er durchaus nicht zukommt. — Jodidchloride werden erst dargestellt seit dem Jahre 1885, die Jodosobasen entdeckte ich im Jahre 1892, und das Diphenyljodhydroxyd, (H₅C₆)₂JOH, gewann V. Meyer im Jahre 1894, nachdem ich schon 1893 (siehe diese Berichte 26, 360) vorausgesagt hatte, dass eine solche Verbindung einen stark basischen Charakter haben werde.

2. Dass es in der That mein »Geschmack« ist, wirklich erkannte Verbindungen mit den richtigen chemischen Namen zu benennen, und dass es nicht mein Geschmack ist, unrichtige Namen von Körpern als »ehrliche« zu bezeichnen; das Wort »ehrlich« muss in dem bekannten, allgemein gebräuchlichen Sinne beibehalten und angewandt werden.

o-Hydroxyjodbenzoat hat weder entschiedene saure Reaction, noch bleicht es unter gewöhnlichen Bedingungen Lackmus- und Indigolösung. Die beiden wirklichen Jodosobenzoësäuren entfärben Indigolösung schon bei gewöhnlicher Temperatur; beide unterscheiden sich aber dadurch, dass die *p*-Jodosobenzoësäure Lackmuspapier bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit bleicht, während die oxydirende Wirkung der *m*-Jodosobenzoësäure auf Lackmus erst beim Erwärmen oder nach dem Stehen der mit Wasser übergossenen Gemische nach vielen Tagen sichtbar wird.

Einige andere wichtige, zum Theil unterscheidende Eigenschaften der drei vorstehenden Verbindungen wolle man aus folgender Tabelle entnehmen:

Formel	Explpkt.	Farbe	Form
$o\text{-H}_4\text{C}_6\text{.CO}_2\text{.J.OH}$	gegen 250°	weiss	lange, dünne, schmale Lamellen
$m\text{-H}_4\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})(\text{JO})$	gegen 180°	gelblich	amorph
$p\text{-H}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})(\text{JO})$	gegen 210°	weissgelb	amorph.

Freiburg i. Br., den 10. August 1894.

440. E. Knoevenagel: Ueber Derivate des 1, 3-Diketocyclohexans (Dihydroresorcins).

(Eingegangen am 14. August.)

Durch die im letzten Heft dieser Berichte S. 2053 von D. Vorländer gemachte Mittheilung über die Einwirkung von Malonsäureester auf Benzylidenaceton, sowie durch den von A. Michael über denselben Gegenstand für die Sitzung vom 23. Juli angemeldeten Vortrag, sehe ich mich veranlasst, über ähnliche Versuche zu berichten, welche mich in Gemeinschaft mit den Herren H. Vieth, R. Biedermann und O. Manitz schon längere Zeit beschäftigen.

Bereits vor mehr als einem Jahre liess H. Vieth¹⁾ Malonsäureester auf Benzylidenacetessigester bei Gegenwart von Kaliumalkoholat einwirken und erhielt einen Körper von der Zusammensetzung

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Heidelberg 1893.