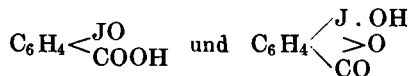


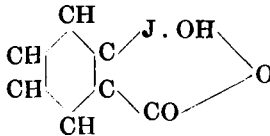
Synthese gänzlich beseitigt<sup>1)</sup>. Selbstverständlich ist damit aber noch keineswegs die weitere Frage gelöst, warum die Natur nicht auch das chemische Spiegelbild zu der bestehenden Flora und Fauna geschaffen hat, da doch ursprünglich die Bedingungen dafür nach unserem Ermessen gleich gewesen sein mussten.

587. **Wilhelm Raum: Ueber eine neue Klasse cyklischer Jodverbindungen der Jodosogruppe aus Jodphenyleessigsäure.** (Eingeg. am 10. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

V. Meyer und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass die *o*-Jodbenzoëssäure durch Oxydationsmittel oder auf dem Wege über ihr Jodidchlorid leicht in *o*-Jodosobenzoëssäure übergeführt wird, welche, wie Meyer und Wachter schon bei der Auffindung der Jodosobenzoëssäure hervorhoben, in den tautomeren Formen



erscheint, gemäss der stets hervortretenden Neigung zur Erzeugung eines fünfgliedrigen Ringes, den die Formel:



noch deutlicher erkennen lässt.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das Verhalten der *o*-Jodphenyleessigsäure,  $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , untersucht, bei welcher möglicher Weise das Entstehen eines Ringes von 6 Gliedern zu erwarten war.

Zum Vergleiche habe ich dann auch die ihr isomere *p*-Säure untersucht.

<sup>1)</sup> Dieselben Ideen habe ich in etwas anderer Form bereits in einer gedruckten Rede »Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie gehalten am 2. August 1894 in den militärärztlichen Bildungsanstalten zu Berlin« entwickelt, bevor die oben erwähnte Abhandlung von Stohmann erschienen und die neueste Auflage von van't Hoff's »Lagerung der Atome im Raum« in meine Hände gelangt waren. Letzterer hat ebenfalls (S. 29) ganz kurz darauf hingewiesen, dass im lebenden Organismus, welcher wesentlich aus activem Material besteht, sozusagen asymmetrische Bildungsverhältnisse vorhanden sind. Meine Darlegung unterscheidet sich von seiner rein theoretischen Deduction dadurch, dass ich unmittelbar an die Erfahrung anknüpfe und deshalb zu einer viel bestimmteren Anschauung gelange.

Darstellung der *o*-Jodphenylelessigsäure.

Diese Säure ist von Mabery und Robinson <sup>1)</sup> erhalten worden. Auch ich gewann dieselbe durch Eintröpfeln von Brom in auf 200° erhitztes *o*-Jodtoluol und weitere Verarbeitung des Bromids.

Ich verwandte indessen einen einfacheren Weg der Reinigung als die genannten Autoren. 100 g *o*-Jodtoluol wurden in einem kleinen Kolben, der mit Rückflussrohr und Tropftrichter versehen war, im Oelbade auf 200° erhitzt, worauf man im Verlaufe von ca. 1/2 Std. die erforderliche Menge Brom zutropfen liess. Das Product wurde gewaschen, von freiem Jod befreit und mit Wasserdampf destillirt. Zuerst ging ein Oel, bald darauf eine Krystallmasse über. Diese wurde in heissem Ligroin gelöst und die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt, wobei sich prächtig weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 54° abschieden. Sie sind reines

*o*-Jodbenzylbromid.

Der Körper greift die Schleimbäute in unerträglicher Weise an. Man muss beim Arbeiten die Hände durch Kautschukhandschuhe schützen, da sonst heftiger Ausschlag eintritt.

Das Jodbenzylbromid wurde nun in das Nitril übergeführt, indem ich es in alkoholischer Lösung mit Cyankalium 4 Std. lang erhitzte. Das Nitril wurde mit rauchender Salzsäure verseift und die erhaltene Säure aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 106—108°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Procente: J 48.54.

Gef. » » 48.47.

Mabery und Robinson geben als Schmelzpunkt 95—96° an. — Die zweite Krystallisation der rohen Säure, welche eine mehr gelbliche Farbe zeigte, wies auch einen Schmelzpunkt unter 100° auf.

Ganz reine *o*-Jodphenylelessigsäure, die ich später durch Zersetzen des Jodidchlorids erhielt, zeigt den Schmelzpunkt 110°.

Zur Umwandlung in Jodosäure musste ich mich des Umweges über das Jodidchlorid bedienen, da die directe Oxydation voraussichtlich die Gruppe  $\cdot CH_2 \cdot COOH$  in Carboxyl verwandelt haben würde.

Das Chlorid wird leicht durch Einleiten von Chlor in die verdünnte Chloroformlösung der Säure erhalten (3 Theile Säure in 20 g Chloroform). Es bildet gelbe Krystalle, deren Titrirung mit Jodkalium 20.9 und 20.93 pCt. actives Chlor ergab. Berechnet: 21.32 pCt.

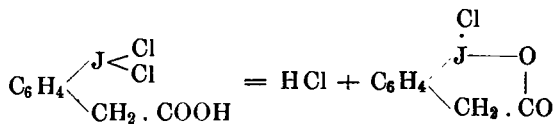
<sup>1)</sup> Mabery und Robinson, Americ. Journ. 4, 102; siehe Beilstein, organ. Chemie II, 845.

Das Chlorid verliert schon in Berührung mit kaltem Wasser seine gelbe Farbe. Verreibt man dasselbe innig mit Wasser und lässt einige Zeit stehen, so erhält man ein weisses Pulver, welches durch Auswaschen und Absaugen auf Thon, Trocknen und Ausziehen mit Aether rein erhalten wird. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $119^{\circ}$  und ist gegen Jodkalium stark activ.

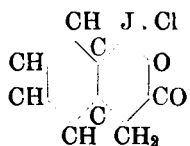
Eine titrimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods lieferte 83.94 und 83.5 pCt. Jod.

Diese Jodausscheidung würde einem Gehalt an activem Sauerstoff von 5.29 und 5.26 pCt. entsprechen. Jodosophenylessigsäure würde jedoch theoretisch 5.76 pCt. activen Sauerstoff enthalten. Für die weiter unten nachgewiesene Formel berechnet sich indessen, in Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen, der Werth 5.4. — Die Substanz weist einen starken Gehalt an Chlor auf.

Die Halogenbestimmungen nach Carius, sowie Chlorbestimmungen durch 12stündiges Stehenlassen einer Substanzprobe mit chlorfreier schwefliger Säure, Abfiltriren von der rückgebildeten Jodphenylessigsäure, Kochen des stark verdünnten Filtrates, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällern mit Silbernitrat haben nun ergeben, dass das Jodidchlorid durch Einwirkung von Wasser 1 Mol. Salzsäure abspaltet und dass dabei folgender Körper entsteht:



oder weiter aufgelöst



Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{ClJ}$ .

Procente: Cl + J 54.8,

Cl 11.97.

Gef. » » 54.95, 55.54, » 11.71, 12.00.

Der neue Körper könnte nach seiner Zusammensetzung auch eine Mischung von Jodidchlorid und Jodphenylessigsäure sein. Dass dies nicht der Fall ist, beweist indessen sein gesammtes Verhalten. Er ist in Aether unlöslich und wurde zur Reinigung damit völlig ausgewaschen, während die genannten beiden Substanzen in Aether sehr leicht löslich sind. Ausserdem erwies er unter dem Mikroskop die Abwesenheit der prachtvoll krystallisirten *o*-Jodphenylessigsäure, welche dem rohen, noch nicht mit Aether gewaschenen Körper in kleiner Menge beigemischt ist.

Es hat sich somit ein Chlorid gebildet, welches die Mitte einnimmt zwischen einer *o*-Jodosverbindung und einem Jodidchlorid. Wie erwartet, enthält dasselbe einen 6gliedrigen Ring. Vertreter dieser neuen Körperklasse sind im hiesigen Laboratorium mehrfach beobachtet worden. Es soll darüber seiner Zeit berichtet werden.

#### Versuche mit *p*-Jodphenyleessigsäure.

Aus dieser Säure habe ich eine analoge Substanz bisher nicht erhalten.

Wird das Jodidchlorid der Säure mit Wasser gekocht, so erhält man reine *p*-Jodphenyleessigsäure zurück, ebenso wenn man das Jodidchlorid in einem Ueberschuss von Natronlauge löst und dann ansäuert. Beim Verreiben mit kaltem Wasser wird das Chlorid nur äusserst langsam angegriffen. — Ein Analogon des neuen Körpers besteht daher in der *p*-Reihe entweder überhaupt nicht, oder es bildet sich weit weniger leicht, als sein Isomeres. — Die Untersuchung — sowohl in der *para*- wie den isomeren Reihen — wird indessen noch fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 588. Cornelius Radziewanowski: Beiträge zur Kenntniss der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids.

[Auszug aus einer, der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei der Synthese mittels Aluminiumchlorids geht immer ein grosser Theil der reagirenden fetten Radicale für die Ausbeute verloren, indem sie sich an den Benzolkern des schon synthetisirten aromatischen Kohlenwasserstoffes anlagern und unerwünschte höhere Homologe bilden. So z. B. erhielt Sempotowski<sup>1)</sup> aus 7 Theilen Aethylbromid und 10.5 Theilen Benzol nur 33 pCt. Aethylbenzol, während der Rest der vorhandenen Aethyle, also 67 pCt., verloren ging.

Beim Verfolgen dieser Reaction sah ich ein, dass man zweierlei Maassregeln in Anwendung bringen muss, um diesem Uebelstande abzuwehren, und zwar: 1. Die Anwendung eines grösseren Ueberschusses des Lösungsmittels, das ist des Benzols; 2. Die Destruction der gebildeten höher siedenden Producte mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung. In dieser Absicht nahm ich zur Darstellung von Aethylbenzol: 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Aethylbromid und 2 kg Benzol,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2662.