

21. Victor Meyer: Ueber die Diagnose der *o*-substituirt aromatischen Säuren durch die Jodosoreaction.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Wie von mir und meinen Schülern gezeigt worden ist, nehmen die *o*-Jodcarbonsäuren der aromatischen Reihe leicht ein Sauerstoffatom auf, während die *m*- und *p*-Verbindungen unter gleichen Bedingungen keine analoge Reaction zeigen. Der Werth dieser Thatsache zur raschen Diagnose von *o*-substituirt Säuren ist um so grösser, als durch Vermittlung der Diazoreaction die verschiedenartigst substituirt Säuren leicht mit den Jodverbindungen verknüpft werden können und die Reaction daher auch zur Charakterisirung der übrigen *o*-substituirt Säuren dient.

Willgerodt¹⁾ hat nun vor einiger Zeit die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass unter bestimmten Bedingungen auch die *m*- und *p*-Jodbenzoësäure in Jodosverbindungen übergeführt werden und er kleidet seltsamerweise die Mittheilung dieses Ergebnisses in das Gewand einer erneuten Polemik, auf welche ich wiederum nicht eingehe. Zur Sache muss ich indess bemerken, dass der diagnostische Werth meiner Beobachtung durch die neuen Ermittlungen Willgerodt's in keiner Weise beeinflusst wird.

Die *o*-Jodbenzoësäure zeigt u. a. folgende Uebergänge zur *o*-Jodosbenzoësäure:

1. wenn man dieselbe in rauchender Salpetersäure löst,
2. wenn man sie mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure kocht,
3. wenn man ihr Jodidchlorid energisch mit Alkalien behandelt, z. B. mit einem Ueberschuss 10procentiger Natronlauge kocht, und die Lösung dann ansäuert.

Unter diesen Bedingungen geben die *m*- und *p*-Säure keine Jodosverbindungen. Durch Salpetersäure werden sie nitriert, beim Kochen mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure theils ganz verbrannt, theils unverändert gelassen, ihre Jodidchloride werden bei der angegebenen Behandlung in die Jodbenzoësäuren zurückverwandelt.

Dies gänzlich verschiedene Verhalten der *o*-Säuren einerseits, der *m*- und *p*-Säuren andererseits hat mehrfach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium veranlasst, welche die praktische Verwerthbarkeit der darauf begründeten Diagnose von Neuem bewährten. Um eine jodhaltige aromatische Säure als Orthoverbindung zu charakterisiren genügt es, dieselbe in der angegebenen Art zu behandeln, die erhaltene Säure abzufiltriren, gut auszuwaschen, ihre Activität gegen Jodkaum-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2326.

lösung zu constatiren und quantitativ zu verfolgen. Diese Versuche ergaben zuweilen neue Aufschlüsse über die Natur gewisser Säuren, wie z. B. das Folgende beweist:

In der Literatur ist eine Säure beschrieben, welcher die Formel

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{J} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH} \end{array}$$

einer Jodisophtalsäure: beigelegt wird. Da dieselbe

bei Annahme dieser Structur nach den obigen Methoden eine Jodoso-Verbindung geben sollte, veranlasste ich Hrn. Grahl, dieselbe darzustellen und zu oxydiren. Zu unserer Ueberraschung lieferte sie keine Jodoso-Verbindung.

Wir schlossen daraus, dass ihre Formel nicht richtig sein könne, und bei der näheren Untersuchung fand denn auch Hr. Grahl, dass sie nicht die angenommene Zusammensetzung hat, sondern vielmehr

eine Jod-*m*-Toluylsäure der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{J} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH} \end{array}$$

ist. Durch

weitere Oxydation wurde diese nun in eine Jodisophtalsäure übergeführt, welche die oben angegebene Constitution wirklich besitzt und dementsprechend auch mit der grössten Leichtigkeit durch Oxydation in eine active Säure übergeführt werden konnte.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

22. Albert Grahl: Ueber Jod- und Jodosoisophtalsäure.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Die Untersuchung von Abbes über Jod- und Jodosoterephtalsäure hatten die Gesetzmässigkeit der Jodosobildung in solchen Verbindungen, die das Jod in benachbarter Stellung zum Carboxyl enthalten, wieder bestätigt und es lag mir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer ob, zu prüfen, wie sich solche Jodisophtalsäuren verhalten werden, von welchen die eine Jod neben Carboxyl enthält, die andere nicht.

Eine das Jod vermeintlich in Orthostellung enthaltende Jodisophtalsäure ist bereits von Klingel¹⁾ und von Hammerich²⁾ beschrieben, dagegen war die isomere Jodisophtalsäure, die ich bezüglich der Stellung des Jodatoms zur Carboxylgruppe als *m*-Jodisophtalsäure bezeichnen will, noch nicht dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2701.

²⁾ Diese Berichte 23, 1634.