

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

einer Jodisophtalsäure: $\text{J} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ 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 $\text{J} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ 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.



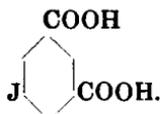
Zur Darstellung der *m*-Jodisophtalsäure ging ich von der 1, 3, 5-Nitroisophtalsäure Fittig's aus. Dieselbe wurde durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in die entsprechende Amidosäure verwandelt.

10 g dieser Säure wurden alsdann in 200 g salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit 10 pCt. Natriumnitritlösung diazotirt und darauf allmählich eine Lösung von 30 g Jodkalium in 75 g Wasser hinzugefügt. Der entstehende röthlich-gelbe Niederschlag wurde durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade noch vermehrt, dann abgesogen und getrocknet. Die so erhaltene rohe Säure wurde durch mehrstündiges Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten in mikroskopischen glänzenden Nadelchen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, der bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser versetzt wurde, zeigte die Säure einen scharfen Schmelzpunkt von 288—289°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich dagegen in heissem Wasser und fast unlöslich in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. Procente: J 43.49.

Gef. > > 43.04.

Der Säure kommt nach ihrer Darstellung, Ersatz der Amidogruppe durch Jod, die folgende Constitution zu:



Das neutrale Silbersalz wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat erhalten und bildet einen amorphen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ag 42.68.

Gef. > > 42.35.

Oxyation der *m*-Jodisophtalsäure mit übermangansaurem Kali.

0.5 g der Säure wurde mit 15 ccm einer 2.5procentigen Kaliumpermanganatlösung und 2 ccm einer 10procentigen Schwefelsäurelösung aufgeköcht, darauf mit 15 ccm heissem Wasser versetzt und nochmals zum Sieden erhitzt.

Die nach dem Erkalten der vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Lösung sich ausscheidende kleine Menge eines weissen Niederschlages wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit Jodkaliumlösung ver-

setzt. Es trat keine Abscheidung von Jod ein; der Schmelzpunkt der wiedergewonnenen Säure war der der Jodisophtalsäure. Der grösste Theil der Säure war mithin verbrannt, eine kleine Menge war unverändert zurückerhalten worden.

Einwirkung von Salpetersäure.

2 g Jodisophtalsäure wurden in 20 ccm rauchender, heisser Salpetersäure gelöst und die Lösung in Eiswasser gegossen. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen. Er wirkte auf Jodkalium nicht ein. Es lag also die gewünschte Jodoso-Verbindung nicht vor, wohl aber, wie die Stickstoffbestimmung ergab, eine

Nitrojodisophtalsäure.

Analyse: Ber. Procente: N 4.15.

Gef. » » 4.01.

Die Säure krystallisirt aus heissem Eisessig, den man bis zu beginnender Trübung mit Wasser versetzt, in feinen, gelblichen Nadeln.

Das Jodidchlorid der Jodisophtalsäure

bildet sich beim Uebergiessen der Säure mit Chloroform und Einleiten von trockenem Chlor. Die Säure geht bald in Lösung und das gebildete Jodidchlorid bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte als gelbe, amorphe Masse zurück. Dieselbe zersetzt sich nach kurzer Zeit.

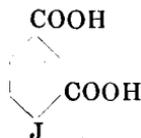
Analyse: Ber. Procente: Cl 19.56.

Gef. » » 18.73.

Um nun das gebildete Jodidchlorid auf seine Fähigkeit, Jodoso-säure zu bilden, zu untersuchen, verrieb ich ca. 0.5 g desselben mit concentrirter, chemisch reiner Natronlösung, liess dasselbe einige Stunden mit derselben stehen und erwärmte zum Schluss. Nach dem Erkalten säuerte ich die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und erhielt einen weissen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und tüchtigen Auswaschen auf Jodkalium weder in der Kälte noch in der Wärme einwirkte. Der Niederschlag erwies sich als reine *m*-Jodisophtalsäure.

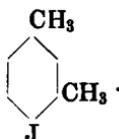
o-Jodisophtalsäure.

Klingel [diese Berichte 18, 2701] beschreibt eine Jodisophtalsäure, der er die Formel

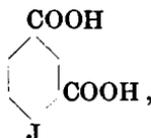


zuschreibt [S. 2704 seiner Abhandlung]. Die Säure soll bei 203—204° schmelzen.

Eine Säure von angeblich der gleichen Constitution erhielt Hammerich [diese Berichte 23, 1634] durch Oxydation des Jod-*m*-xylols der Formel:

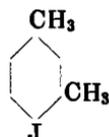


Dieselbe soll bei 215° unter Bräunung schmelzen. Beide Angaben müssen vollkommen irrthümlich sein. Die Klingel'sche Säure habe ich nicht untersucht, wohl aber diejenige Hammerich's, welche sich als eine Jod-*m*-toluylsäure erwies. Der Schmelzpunkt der Jodisophtalsäure,



die ich dann darstellte, liegt bei weitem höher, nämlich bei 285—286°.

Hammerich¹⁾ beschreibt in seiner vorher citirten Abhandlung eine Jodisophtalsäure, die er durch Oxydation des Jodxylols,



mit verdünnter Salpetersäure (1:4) erhielt. Ich versuchte diese für meine Versuche nöthige Jodisophtalsäure nach dem von Hammerich eingeschlagenen Verfahren darzustellen. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Jodxylol von der verdünnten Salpetersäure auch nach mehrtägigem Kochen kaum angegriffen wurde. Erst als die Concentration der Salpetersäure verstärkt wurde, gelang es, eine Oxydation herbeizuführen. Kocht man 10 g Jodxylol mit einer Mischung von 350 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) und 700 g Wasser ca. 36 Stunden unter Rückfluss, so erhält man ca. 5 g einer festen Säure, welche durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Säure gereinigt wurde. Ich versuchte, die rohe Säure in ihr Jodidchlorid überzuführen und erhielt aus dem letzteren durch Verseifen mit einem Ueberschuss von concentrirtem Alkali eine Säure, die nur ganz schwach auf Jodkaliumlösung reagirte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{COOH})_2\text{JO}$.

Procente: act. O 5.13.

Gef. • > > 0.73.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1634.

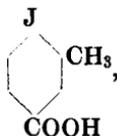
Dieser Umstand legte den Gedanken nahe, dass in der von Hammerich beschriebenen Säure gar keine *o*-Jodisophtalsäure vorliege, da letztere nach den bisher gemachten Beobachtungen befähigt sein musste, unter den angegebenen Bedingungen in eine Jodosäure überzugehen.

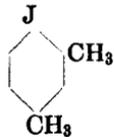
Ich überzeugte mich dann auch bald, dass die erhaltene Säure ein Gemisch von *p*-Jod-*m*-toluylsäure und wenig *o*-Jodisophtalsäure darstellt, dass also die Oxydation sich zum grössten Theil nur auf die eine Methylgruppe des *o*-Jodxylols erstreckt habe.

Analyse: Ber. für $C_6H_3.(CH_3).COOH.J$:	Procente: J	48.48.
» » $C_6H_3.(COOH)_2.J$:	» »	43.49.
Gef.	» »	46.85.

Der von Hammerich für die *o*-Jodisophtalsäure gefundene Schmelzpunkt 215° stimmt also auch vollkommen überein mit demjenigen der reinen *p*-Jod-*m*-toluylsäure, die ich später durch Verseifen des Methylresters erhielt.

Die *p*-Jod-*m*-toluylsäure schmilzt bei $214-215^\circ$ und krystallisirt aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig. Sie besitzt die Constitution:



da sie einerseits aus dem Jodxylol  entsteht, andererseits

nach ihrem Verhalten das Jod nicht neben dem Carboxyl enthält.

Analyse: Ber. für $C_6H_3CH_3.COOHJ$.	Procente: J	48.49.
Gef. » »	» »	47.93.

Das Silbersalz der Jodtoluylsäure wird durch Fällen des Ammoniaksalzes der Säure mit Silbernitrat erhalten. Es bildet eine weisse amorphe Masse.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(CH_3)J.COOAg$.	Procente: Ag	29.26.
Gef. » »	» »	28.84.

Das Baryumsalz der Säure krystallisirt aus siedendem Wasser und bildet farblose Krystalle.

Analyse: Ber. für $(C_6H_3[CH_3]JCOO)_2Ba$.	Procente: Ba	20.78.
Gef. » »	» »	20.75.

Das Jodidchlorid bleibt als amorphe gelbe Masse beim Verdunsten der mit Chlorgas gesättigten Chloroformlösung der Säure zurück. Es zersetzt sich leicht.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(CH_3)COOHJCl_2$.

Procente: Cl 21.32.

Gef. » » 20.61.

Die weitere Oxydation der *p*-Jod-*m*-toluylsäure mittels Permanganat führte nun zu der gewünschten *o*-Jodisophtalsäure.

o-Jodisophtalsäure.

10 g reiner *p*-Jod-*m*-toluylsäure wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 15 g Kaliumpermanganat in 1300 g Wasser 5—6 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure als amorphe Masse aus. Rein wurde dieselbe durch Verseifen ihres Dimethylesters erhalten und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 285—286°. Sie ist kaum löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(COOH)_2J$.

Procente: J 43.99.

Gef. » » 43.12.

Das neutrale Silbersalz der Säure bildet einen weissen, amorphen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(COOAg)_2J$.

Procente: Ag 42.69.

Gef. » » 42.18.

Jodosoisophtalsäure.

10 g gepulverte Jodisophtalsäure wurden unter Eiskühlung in 100 g rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung mit Eiswasser zersetzt. Die abgeschiedene Säure wird aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 269° unter Zersetzung schmelzen. In der Kälte wirkt die Säure lebhaft auf Jodkalium ein.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(COOH)_2JO$.

Procente: activ. Sauerstoff: 5.19.

Gef. » » » 5.05.

Ber. Procente: J 41.23.

Gef. » » 40.89.

Das saure Natronsalz der Jodosoisophtalsäure.

Um dasselbe zu erhalten, versetzte ich seine Natronlösung mit einem Ueberschuss von Jodosäure und filtrirte dann von der ungelöst gebliebenen Säure ab. Das Salz scheidet sich beim Eindampfen

aus der concentrirten Lösung in gelblichen Blättchen ab. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 5.17.
Gef. » » 4.83.

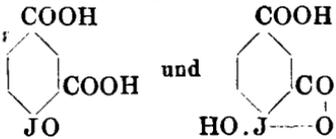
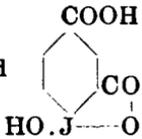
Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für C₆H₃(COOH)(COONa)J.
Procente: Na 6.97.
Gef. » » 6.60.

Das saure Silbersalz wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Fällen mit Silbernitrat als gelbe, amorphe Masse erhalten. Beim Erhitzen verpufft es.

Analyse: Ber. für C₆H₃(COOH)(COO Ag)JO.
Procente: Ag 26.02.
Gef. » » 25.01.

Die Säure verhält sich daher ganz entsprechend der Jodoso-terephthalsäure sowie der *o*-Jodosobenzoësäure vorwiegend als eine einbasische Säure. Wie die *o*-Jodososäuren im Allgemeinen, dürfte

sie durch die (tautomeren) Formeln  und 

auszudrücken sein.

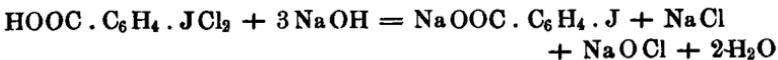
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

23. A. C. Langmuir: Ueber jodirte und jodosirte Benzol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Victor Meyer und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass nur diejenigen jodirten Benzoësäuren, Toluylsäuren, Phtalsäuren etc., welche Jod in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, die Fähigkeit besitzen, durch Oxydation oder beim Kochen ihrer Jodidchloride mit überschüssigem Alkali Jodoso-Körper zu bilden.

Während die *o*-Säuren Jodososäuren geben, bleiben die *m*- und *p*-Säuren bei der Oxydation zum Theil unverändert, während ein anderer Theil ganz verbrannt wird. Ihre Jodidchloride reagiren unter den angegebenen Bedingungen nach der Gleichung



unter Bildung von unterchloriger Säure und Rückbildung der aromatischen Jodsäure.