

die folgenden Versuche angestellt, welche aber negative Resultate ergaben und sich also den Ergebnissen von Claus durchaus anschliessen: Wir bereiteten — um ein aliphatisches Radical von etwas grösserem Molekulargewicht zu verwenden — das noch unbekannte Keton Octanoylbenzol, $C_7H_{15} \cdot CO \cdot C_6H_5$ [Heptylphenylketon] aus dem Chlorid der Caprylsäure (von Kahlbaum) mit Benzol nach der üblichen Methode. Das neue Keton bildet farblose Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 22° schmelzen und bei 15 mm Druck den Siedepunkt 164° zeigen.

Analyse: Ber. Procente: C 82.30, H 9.80.

Gef. » » 82.60, » 9.75.

Das Keton wurde vollständig in der Kälte oximirt, ganz wie es oben beschrieben, und lieferte so nur ein Oxim, welches Nadeln vom Schmp. 50° bildet, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 6.39.

Gef. » » 6.65.

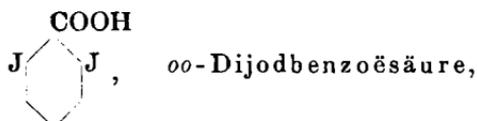
Die sorgfältigste Untersuchung liess keine Spur eines Isomeren darin erkennen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

347. H. Kretzer: Zur Kenntniss der Jodosobenzoësäuren.

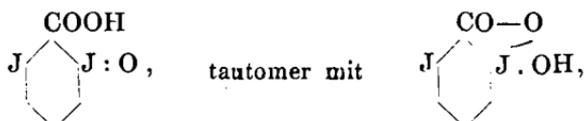
(Eingegangen am 24. Juli.)

Nach den bisherigen Untersuchungen über Esterbildung und Jodososäuren war es von Interesse, die Säure



darzustellen.

Es war zu erwarten, dass dieselbe 1) bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol keinen Ester bilden, 2) trotz der Anwesenheit von zwei orthoständigen Jodatomen bei der Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen würde, um die Jodososäure



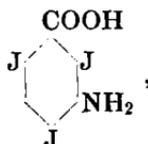
zu bilden.

Aus diesem Grunde beauftragte mich Hr. Geb. Rath Victor Meyer diese Säure darzustellen.

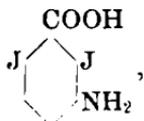
Auf verschiedene Weise angestellte Versuche, diese *oo*-Dijodbenzoësäure zu erhalten, erzielten nur schlechte Resultate, hatten aber schliesslich den Erfolg, eine anders substituirte Säure zu liefern, welche, zu obigen Untersuchungen ebenso geeignet, sich ganz besonders durch die Leichtigkeit ihrer Darstellung und Reinigung empfahl.

Trijod-*m*-amidobenzoësäure.

Als Ausgangsmaterial wurde die käufliche *m*-Amidobenzoësäure gewählt, welche nach den Gesetzen der Substitution bei der Jodirung eine Trijodamidobenzoësäure von folgender Constitution:



im günstigsten Falle eine Dijodsäure:



liefern musste.

Die ersten Versuche, die *m*-Amidobenzoësäure in salzsaurer Lösung mit einer Auflösung von Jod und Jodsäure in Kalilauge zu jodiren, lieferten nur eine schwarze, schmierige Masse. Erst nach einer Reihe von vergleichenden Versuchen wurde eine gut krystallisierende Substanz erhalten, nachdem festgestellt war, dass bei dieser Jodirung nicht nur die nöthige Verdünnung, sondern auch die Temperatur von grösstem Einfluss ist. Auf Grund dieser Erfahrung wurde die Jodirung folgendermaassen ausgeführt:

16 g Jod werden in soviel Kalilauge gelöst, dass die braune Färbung verschwindet, 4 g Jodsäure, in Wasser gelöst, hinzugefügt und auf ein Liter mit Wasser verdünnt. Andererseits löst man 10 g *m*-Amidobenzoësäure unter Zusatz von 200 ccm concentrirter Salzsäure in 2 Litern Wasser unter Erwärmen auf. In diese auf 30° abgekühlte Lösung lässt man unter constantem Umrühren so lange tropfenweise obige Jod-Jodsäurelösung hinzufliessen, bis eine bleibende Trübung der rothbraunen Flüssigkeit erreicht ist. Schon nach einer halben Stunde beginnt die jodirte Säure sich in Form bräunlicher, glänzender Nadeln abzuscheiden. Nach 12-stündigem Stehen filtrirt oder giesst man die Lauge ab und lässt in die wieder auf 30° erwärmte Flüssigkeit von Neuem Jodlösung hinzutropfen bis zur Trübung. Auf diese Weise kann man vier und mehr Krystallausscheidungen erzielen, welches man so lange fortsetzt, bis keine Krystalle mehr ausfallen. Die Ausbeute ist fast quantitativ; das theoretische Quantum Jod ge-

nügt nicht, weil eine nicht unbeträchtliche Menge Jod bei dem Rühren der warmen Flüssigkeit dampfförmig entweicht. Das Rohproduct wird zunächst mit schwefliger Säure gewaschen, in sehr verdünntem Ammoniakwasser gelöst und mit wässriger schwefliger Säure gefällt. Das Präparat ist dann schon so rein, dass es zur Weiterverarbeitung direct verwendbar ist. Zur vollkommenen Reinigung wird die Säure mehrmals in Ammoniakwasser gelöst und wieder gefällt und endlich zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse zeigte, dass sich die Trijodamidobenzoësäure gebildet hatte.

Analyse: Ber. für $C_7H_5O_2NJ_3$	Procente J: 65.29.
» » $C_7H_4O_2NJ_3$	» » 73.78.
Gef.	» » 74.05.

Die Trijodamidobenzoësäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, Aus verdünntem Alkohol erhält man die Säure in farblosen derben Blättchen, während sie aus starkem Alkohol in Form sehr zarter, seidenglänzender Nadeln auskrystallisirt, welche an der Luft eine bläuliche Färbung annehmen. Sie schmilzt bei 196° unter vollkommener Zersetzung.

Trijodchlorbenzoësäure.

Um aus der Trijodamidobenzoësäure die Amidogruppe zu eliminieren, wurden die verschiedenen üblichen Methoden versucht. In den meisten Fällen wurde nur eine braune, theerartige Masse erhalten, welche nicht krystallisirt werden konnte. Endlich wurde auch versucht, die diazotirte Säure in das Hydrazin überzuführen und aus diesem durch Oxydation die amidofreie Säure zu gewinnen. Der Versuch gelang über Erwarten gut. Die ziemlich beständige Diazoverbindung liess sich nach der Methode von V. Meyer und Lecco mit Leichtigkeit in das weisse krystallisirte Hydrazin überführen; letzteres lieferte bei der Oxydation mit Eisenchlorid eine stickstofffreie Säure, welche schon nach zweimaligem Umkrystallisiren reinweisse Nadeln darstellte. Die Methode wurde in der folgenden Weise ausgeführt:

10 g Trijodamidobenzoësäure werden in 50 ccm concentrirter Salzsäure möglichst fein suspendirt und mit einer concentrirten Auflösung von 2 g Natriumnitrit vorsichtig diazotirt. Nach einer halben Stunde fügt man eine mit Eis gekühlte Auflösung von 20 g Zinnchlorür in 12 ccm concentrirter Salzsäure hinzu und lässt mehrere Stunden stehen. Die goldgelbe Farbe der Diazoverbindung ist alsdann vollständig durch die bläulich-weiße des entstandenen Hydrazins verdrängt. Letzteres, in der salzsauren Flüssigkeit nur sehr wenig löslich, wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und abgepresst.

In kleinen Portionen wird es dann in eine siedende Auflösung von 30 g Eisenchlorid in ca. 60 ccm Wasser eingetragen und noch so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die abgeschiedene Säure wird mit Wasser ausgewaschen, einmal aus verdünntem Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie sofort in weissen filzigen Nadeln erhalten wird.

Die erhaltene Säure ist stickstofffrei. Die Analyse ergab, dass die NH_2 -Gruppe nicht durch Wasserstoff, sondern durch Chlor ersetzt worden war, sich also eine Trijodchlorbenzoëssäure gebildet hatte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{J}_3\text{ClO}_2$.

Procente: C 15.68, H 0.37.

Gef. » » 15.45, » 1.107.

Bei der Halogenbestimmung nach Carius und Trennung des AgJ vom AgCl nach Jannasch fand ich:

Analyse: Ber. Procente: J 71.29, Cl 6.63.

Gef. » » 71.19, » 6.74.

Die Trijodchlorbenzoëssäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Aus dieser Auflösung wird sie durch wenige Tropfen einer Mineralsäure fast vollkommen wieder abgeschieden. Unter Alkohol schmilzt sie beim Erwärmen leicht zu einer braunen, theerartigen Flüssigkeit, welche sich nur allmählich auflöst. Beim Erkalten krystallisirt sie in lebhaft glänzenden, zarten Blättchen aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 226° .

Esterificationsversuch.

Nach der Methode von E. Fischer wurde Trijodchlorbenzoëssäure der Esterification unterworfen. Dieselbe lieferte nur 1.23 pCt. Ester, war also noch nicht ganz rein.

Die dabei nicht esterificirte, aus dem alkalischen Auszug wieder ausgefällte Säure ergab in gleicher Weise nochmals der Esterification unterworfen nur noch 0.35 pCt.

Hiernach erscheint die in der Einleitung ausgesprochene Erwartung bewiesen, dass eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoëssäure nach der angegebenen Methode nicht esterificirbar ist.

Dijodjodosochlorbenzoëssäure.

Sowohl bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure als auch mit Permanganat in saurer Lösung lieferte die Trijodchlorbenzoëssäure eine active, aus angesäuerter Jodkalilösung Jod abscheidende Säure. Der Sauerstoffgehalt war aber sehr wechselnd, immer geringer, als auch nur einer Jodosogruppe entsprach. Eine Reinigung des Oxydationsproductes durch Umkrystallisiren aus Wasser war nicht zu er-

reichen wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit desselben. Die Trennung der nicht oxydirten von der oxydirten Säure wurde aber leicht auf Grund ihrer sehr verschiedenen Acidität erreicht. Kocht man das Oxydationsgemisch einmal kurz mit Natriumcarbonatlösung auf, so bleibt die Jodososäure fast vollkommen ungelöst, während die nicht oxydirte Säure leicht in Lösung geht und abfiltrirt werden kann. Die restirende Jodososäure besitzt eine fast reinweisse Farbe. Die titrimetrische Bestimmung des activen Sauerstoffs zeigte, dass nur ein Jodatome zur Jodosogruppe oxydirt wird.

Zur Bindung des durch 0.3380 Substanz aus angesäuerter Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods wurden 11.85 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht.

Analyse: Gef. 0.1504 J = 0.00948 O = 2.80 pCt. activen O.
Ber. für $C_7H_2J_3ClO_3$ » 2.91 » » »

Die erhaltene Dijodjodosochlorbenzoësäure besitzt die Eigenschaften der Jodosoverbindungen: sie oxydirt schweflige Säure zu Schwefelsäure, entwickelt mit Salzsäure erwärmt Chlor; im Tiegel erhitzt verpufft sie. Bei der Reduction liefert sie die reine Trijodchlorbenzoësäure zurück, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes der aus der Titirflüssigkeit zurückgewonnenen, reducirten Säure zeigte.

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, dagegen in Alkohol leichter löslich. Sie schmilzt bei 206° unter lebhafter Gasentwicklung.

Alle Versuche, durch Aenderung der Darstellungsmethoden eine höher oxydirte Säure, etwa mit 2 Jodosogruppen, zu erhalten, waren ohne Erfolg; es wurde immer nur die oben beschriebene Jodososäure erhalten. Dadurch bestätigte sich auch die zweite oben ausgesprochene Erwartung, dass eine in den beiden Orthostellungen durch Jod substituirte Benzoësäure bei der directen Oxydation nur ein Sauerstoffatom aufnimmt, wie es ja auch die tautomere Form der Jodosobenzoësäure erwarten lässt.

Trijodchlorbenzoësäuredichlorid.

Die Jodidchloride der Säure wurden dargestellt, um eventuell aus diesen durch Einwirkung von Natronlauge eine Säure mit mehreren Jodosogruppen zu erhalten.

In der üblichen Weise wurde die Säure in Chloroform suspendirt und eine halbe Stunde lang ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein hellgelbes Pulver zurück, welches sich bei der Titration als das reine Dichlorid erwies.

Zur Bindung des durch 0.1968 Substanz aus Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods waren 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung erforderlich.

Gef. 0.08255 J = 0.023075 Cl = 11.72 pCt. act. Cl.

Ber. für $C_7H_2J_3ClO_2Cl_2$ = 11.77 » » »

Das erhaltene Trijodchlorbenzoësäuredichlorid ist ein gelbes Pulver, welches schwach nach Chlor riecht und auch nach längerem Aufbewahren noch den angegebenen Gehalt an activem Chlor zeigte. Es schmilzt bei ca. 204° unter Gasentwicklung.

Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid.

Während die beiden ersten Chloratome mit Leichtigkeit schon nach einer halben Stunde von der Säure aufgenommen waren, zeigte es sich, dass dieselbe einer weiteren Chlorirung viel grösseren Widerstand entgegensetzt. Nach fünfständigem Einleiten eines lebhaften Chlorstromes wurde ein Chlorid erhalten, welches aus Jodkalium eine etwa 3 Chloratomen entsprechende Menge Jod in Freiheit setzte. Erst nach 10-stündiger Einwirkung von Chlor erhielt ich das Tetrachlorid, wie die nachstehende Titration zeigt.

Zur Bindung des durch 0.1954 Substanz ausgeschiedenen Jods waren 11.2 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat erforderlich, entsprechend

Gef. 0.03966 Cl = 20.29 pCt. act. Cl.

Ber. für $C_7H_2J_3ClO_2Cl_4$ = 20.99 » » »

Das erhaltene Trijodchlorbenzoësäuretetrachlorid ist etwas dunkler gefärbt als das Dichlorid. Im Gegensatz zu diesem ist es sehr unbeständig; es riecht stark nach Chlor und zeigt schon nach kurzem Aufbewahren eine Abnahme seines Chlorgehaltes. In Uebereinstimmung mit dieser Unbeständigkeit konnte auch aus demselben durch Einwirkung von Natronlauge keine Jodososäure erhalten werden, welche einen grösseren, als einer Jodosogruppe entsprechenden Gehalt an activem Sauerstoff zeigte; im Gegentheil wurde der Sauerstoffgehalt noch etwas geringer befunden. Das Tetrachlorid schmilzt unter Gasentwicklung bei 206°.

Ein Hexachlorid der Säure konnte nicht erhalten werden. Nach 24-stündiger Einwirkung von Chlor auf die in Chlorkohlenstoff suspendirte Säure erhielten wir ein Chlorid, dessen Chlorgehalt nur einem Dichlorid entsprach. Der Chlorkohlenstoff zeigte stark saure Reaction, sodass wohl auf eine theilweise Zersetzung der Säure geschlossen werden darf.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.