

Diese wohl sicher zu hohen Zahlen sind vielleicht auf ein nicht völlig reines Salz zurückzuführen.

Da nun für  $\text{NaNO}_2$  gefunden wurde:  $\mu_\infty = 115.5$  ergibt sich für das Anion  $\text{NO}_2$ :  $a' = 115.5 - 49 = 66.5$ ; hieraus für salpetrige Säure:  $\mu_\infty = a' + a' = 66.5 + 325 = 391.5$ .

Die Leitfähigkeit der salpetrigen Säure selbst wurde bestimmt durch Messung des Systems:  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HNO}_2$ . Diese Bestimmungen waren freilich nicht von  $v = 32$  anfangend ausführbar, weil an den Elektroden eine rapide Oxydation der salpetrigen Säure stattfand; bei  $v = 256$  war die Oxydation nur noch ganz schwach bemerklich, und bei  $v = 512$  blieb die Leitfähigkeit schon längere Zeit völlig constant. Es wurden daher Messungen in der Verdünnung 512, 1024, 1536 ausgeführt, wie folgt.

Für jede Verdünnung wurden die erforderlichen Lösungen von Natriumnitrit und Salzsäure (die genau die Ostwald'schen Leitfähigkeits-Werthe ergaben) besonders hergestellt, auf  $25^\circ$  vorgewärmt, äquivalente Mengen in einen Glaskolben pipettirt, gemischt und sofort im Widerstandsgefäß gemessen. Nach Abzug des  $\text{NaCl}$ -Werthes wurde gefunden:

$\text{HNO}_2$ bei $25^\circ$ ; $\mu_\infty = 391.5$					
$v$	$\mu_1$	$k_1$	$\mu_2$	$k_2$	
512	151.2	0.00047	150.1	0.00046	} $K = 0.045$
1024	190.5	0.00045	187.5	0.00043	
1536	217.0	0.00045	—	—	

Controllversuche durch Messung des Systems:  $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$ , gelangen nicht, da bei der langsamen Umsetzung eine theilweise Oxydation der salpetrigen Säure unvermeidlich war.

## 76. Eugen Bamberger und Adolf Hill: Directe Oxydation von Jodarylen.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nachdem das neue, von Caro entdeckte Oxydationsmittel<sup>1)</sup> zur unmittelbaren Verwandlung des Anilins in  $\beta$ -Phenylhydroxylamin vortreffliche Dienste geleistet hatte<sup>2)</sup>, ist seine Anwendbarkeit — mit freundlicher Einwilligung des Hrn. Hofrath Caro — nach verschiedenen Richtungen im hiesigen Laboratorium studirt worden. So hat

<sup>1)</sup> Ztschr. für angew. Chem. 1898, 845.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1675.

der Eine von uns z. B. festgestellt, dass damit aliphatische Aminbasen zu den entsprechenden Oximen oxydirt werden können:



eine Reaction, bei welcher wahrscheinlich die zugehörigen  $\beta$ -Alkylhydroxylamine als Zwischenphasen passirt werden; auf diesem Wege lässt sich Methylamin in Formoxim, Benzylamin in (*syn*- und *anti*-) Benzaldoxim überführen. Neben den Aldoximen entstehen noch andere Oxydationsproducte, deren Untersuchung im Gange ist<sup>1)</sup>.

Auch aromatischen Jodverbindungen gegenüber erwies sich das neue Mittel als ein Reagens von spezifischer Wirksamkeit; im Gegensatz zu Wasserstoffsperoxyd, zu Persulfaten und anderen Oxydationsmitteln vermag es jodirte Kohlenwasserstoffe direct in die zugehörigen Jodverbindungen umzuwandeln. Der Process



vollzieht sich unter so einfachen Umständen und in quantitativ so befriedigender Weise, dass man das Jodobenzol in Zukunft wohl meist nach diesem neuen Verfahren darstellen wird. Bisher ist dasselbe bekanntlich nach Willgerodt's Vorschrift aus Jodosobenzol hergestellt worden, welches, für sich oder mit Wasser erhitzt, in Jod- und Jodo-Benzol zerfällt; zur Bereitung des erforderlichen Jodosobenzols zersetzte man das Phenyljodidchlorid mit Natronlauge.

Mit Hülfe des nämlichen Oxydationsmittels haben wir auch die drei Jodtoluole in die entsprechenden Jodotoluole übergeführt.

#### *Jodobenzol aus Jodbenzol.*

Die Oxydationslösung — aus 56 g Kaliumpersulfat, 60 g concentrirter Schwefelsäure und 90 g Eis hergestellt — enthielt, wie die Titration mit Mohr'schem Salz<sup>2)</sup> erwies, in 100 ccm 2.06 g activen Sauerstoff. 13.1 g Jodbenzol zeigten sich, nachdem sie 2 $\frac{1}{2}$  Stunden mit 99 ccm dieser Flüssigkeit auf der Maschine durchgeschüttelt waren, nahezu vollständig in einen dicken, glänzenden Nadelbrei von Jodobenzol verwandelt. Das mit Wasser ausgewaschene und im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknete Rohproduct enthielt 98.97 $\frac{1}{2}$ pCt. Jodobenzol, denn:

1. 0.2896 g machten soviel Jod aus Jodkalium frei, als 48.37 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat entspricht (0.03869 g O).

<sup>1)</sup> Ueber diese Oxydation wird Mittheilung gemacht werden, wenn ihr Studium beendigt ist. Aus Benzylamin scheint neben Benzaldoxim Benzhydroxamsäure zu entstehen; aus diesem Grunde soll auch das Studium der Einwirkung des neuen Reagens auf Oxime in Angriff genommen werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1676.

2. 0.3070 g machten soviel Jod aus Jodkalium frei, als 51.86 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfat entspricht (0.04149 g O).

$C_6H_5JO_2$ . Ber. O 13.56. Gef. O 13.36, 13.48.

Das Jodobenzol krystallisirte aus erkaltendem Wasser in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche — in genauer Uebereinstimmung mit einem nach Willgerodt's Vorschrift<sup>1)</sup> aus Jodosobenzol hergestellten Vergleichspräparat — bei 238° verpufften.

0.1133 g Sbst.: 0.1126 g AgJ.

$C_6H_5JO_2$ . Ber. J 53.80. Gef. J 53.70.

Statt der berechneten 15.15 g wurden insgesamt 13.39 g (d. h. 88.4 pCt. der Theorie) erhalten; der in der wässrigen Lösung verbleibende Antheil liess sich mittels Salzsäure in Form von Phenyljodidchlorid ausfällen.

#### *Parajodotoluol aus Parajodtoluol.*

50 ccm des Reagens — in 1 ccm 0.0212 g wirksamen Sauerstoff enthaltend — wurden mit 7 g Jodtoluol und 20 ccm<sup>2)</sup> Aether zwei bis drei Stunden durcheinander geschüttelt; der alsdann abgeschiedene Krystallbrei war — einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt — rein.

Atlasglänzende, weisse, naphtalinartige Blätter, welche bei 221° verpuffen (Willgerodt<sup>2)</sup> 228°).

Titration: 0.1999 g Sbst.: 31.53 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.0252 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. O 12.80. Gef. O 12.61.

0.0913 g Sbst.: 0.1130 g  $CO_2$ , 0.0241 g  $H_2O$ . — 0.099 g Sbst.: 0.0934 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.24, » 2.93, » 50.9.

#### *Orthojodotoluol aus Orthojodtoluol.*

Bereitungsweise wie vorher angegeben; Zusatz von Aether unterblieb. Auch hier war der Gefässinhalt nach zweistündigem Schütteln zum Krystallbrei erstarrt. Man berücksichtige beim Umkrystallisiren, dass *o*-Jodotoluol in Wasser sehr viel löslicher ist, wie die beiden Isomeren.

Weisse, seideglänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln. Knallpunkt 207° (Willgerodt<sup>2)</sup> 210°).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 358.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 360. Auf die Differenzen im Knallpunkt, welche Willgerodt's und unsere Beobachtungen zeigen, ist kein Gewicht zu legen, da diese Constante, wie wir mehrfach feststellten, erheblich von äusseren Umständen (Kaliber des Röhrchens, Heizgeschwindigkeit u. s. w.) beeinflusst wird.

Titration: 0.1212 g Sbst.: 19.01 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.0152 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. O 12.80. Gef. O 12.55.

0.1097 g Sbst.: 0.1344 g  $CO_2$ , 0.0278 g  $H_2O$ . — 0.1035 g Sbst.: 0.0972 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.41, » 2.82, » 50.78.

#### *Metajodotoluol aus Metajodtoluol.*

Diese bisher unbekannte, dem Jodobenzol sehr ähnliche Jodo-  
verbindung — dargestellt nach Art der Vorhergehenden — krystalli-  
sirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche — je nach den äusseren  
Umständen — zwischen 214 und 221° verpuffen und in kochendem  
Wasser ziemlich schwierig, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Titration: 0.3491 g Sbst.: 55.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.044 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. O 12.80. Gef. O 12.62.

0.0986 g Sbst.: 0.1220 g  $CO_2$ , 0.0272 g  $H_2O$ . — 0.1135 g Sbst.: 0.1070 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.74, » 2.8, » 50.87.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Metajodotoluols mit  
Wasserstoffsperoxyd, so entweicht Sauerstoff unter gleichzeitiger  
Abscheidung einer Emulsion von *m*-Jodtoluol. Diese Art der Ein-  
wirkung der Peroxyds auf Jodverbindungen ist bereits von Will-  
gerodt<sup>1)</sup> beim Jodobenzol beobachtet worden.

Wir beabsichtigen, noch andere organische Haloidverbindungen  
der Einwirkung des neuen Oxydationsmittels zu unterwerfen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 77. Eug. Bamberger und G. Djierdjian:

#### Ueber den Pyrrolaldehyd.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Erkenntniss, dass eine Reihe wichtiger Pflanzenstoffe, wie  
Nicotin, Atropin, Cocaïn und vielleicht auch Chlorophyll, Abkömmlinge  
des Pyrrols sind, hat diesem Körper neuerdings ein erhöhtes  
Interesse zugewendet und den Wunsch nach weiteren Synthesen von  
Abkömmlingen desselben rege gemacht. Bedauerlicher Weise fehlt  
bisher aber gerade diejenige Verbindung, welche als voraussichtlich  
wirksame Handhabe bei synthetischen Versuchen vor Allem erwünscht  
wäre, nämlich der Aldehyd des Pyrrols. In dem Wunsche, diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1311.