

hölzernen, von den eisernen Stützen *F* getragenen Console horizontal aufricht. Das darin befindliche Wasser erleidet in kurzer Zeit Sättigung mit Schwefelwasserstoff und kann dann nach Bedarf durch den mit Glasstabverschluss versehenen Schlauch *E* in gläserne Aufbewahrungsflaschen abgelassen werden. Hat man ein bestimmtes Volumen desselben, beispielsweise 1 L, abgezogen, so giebt man dafür sofort ein gleiches Volumen reinen Wassers in das Gefäß *D* und lässt es von da in den Kasten einfließen, wobei natürlich der Hauptkahn des Entwicklers vorübergehend geschlossen werden muss. So erhält sich der Flüssigkeitsstand im Absorptionskasten stetig auf gleicher Höhe und man hat jeder Zeit einen beträchtlichen Vorrath von Schwefelwasserstoffwasser zur Verfügung, welches so stark mit dem Gase beladen ist, dass es beim Schwenken der Aufbewahrungsflasche deren Stopfen abwirft. Dasselbe ist ein sehr brauchbares Reagens und erweist sich namentlich für Zwecke der qualitativen Analyse geeigneter als das Gas, denn dieses wird von kleinen Flüssigkeitsmengen, wie sie hier in Betracht kommen, nur sehr mangelhaft aufgenommen.

Die vorbeschriebenen Apparate werden in vorzüglicher Ausführung von der Bleiwaarenfabrik der Königl. Sächs. Hüttenwerke in Halsbrücke bei Freiberg, Sachsen, geliefert, und zwar kostet der Schwefelwasserstoffentwickler mit voller Ausrüstung etwa 200 *M.*, der Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser 75 *M.*

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königlichen Bergacademie,
3. April 1900.

171. L. Vanino und E. Uhlfelder: Ueber organische Peroxyde.

(IV. Mittheilung über organische Peroxyde.)

[Mittb. aus dem chem. Labor. der kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Monochloracetylperoxyd, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Acetylperoxyd, von Brodie¹⁾ entdeckt, von Nef²⁾ näher untersucht und analysirt, explodirt bekanntlich ähnlich dem Chlorstickstoff. Das von Vanino und E. Thiele³⁾ dargestellte Phenylacetylperoxyd dagegen ist vollständig ungefährlich. Es schien uns nun von Interesse, zu ermitteln, ob das Vorhandensein von Halogenen in der Acetyl-

1) Brodie, Ann. d. Chem., Suppl. III, 211.

2) Ann. d. Chem. 298, 287.

3) Vanino und E. Thiele, diese Berichte 29, 1727.

gruppe die Beständigkeit des Peroxydes erhöht oder herabdrückt, und wir versuchten daher die Bildung von Monochlor- und Trichlor-Acetylperoxyd, welche bis jetzt nicht bekannt sind.

Behufs Darstellung benutzten wir das s. Z. von v. Pechmann und Vanino ¹⁾ angegebene Verfahren, welches darin besteht, dass man die Säurechloride bei Gegenwart von Basen mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Bei der Bereitungsweise des Monochloracetylperoxyds hat sich nun gezeigt, dass an Stelle von Natronlauge auch zweckmässig Pyridin oder Natriumacetat ²⁾ Anwendung finden kann, und gerade letzteres Salz hat sich als besonders brauchbar erwiesen, weil es genügend stark alkalisch wirkt, um das Chlorid zu zersetzen, ohne gleichzeitig das entstandene Peroxyd zu zerstören. Eine Hauptbedingung bei der Darstellung des genannten Productes ferner ist gute Kühlung, kräftiges Schütteln oder Rühren und endlich gutes Auswaschen des Niederschlages mit Eiswasser, um ihn von den fest anhaftenden letzten Antheilen der Base vollständig zu befreien. Wir haben in dieser Weise mit meist 20 g Monochloracetylchlorid experimentirt und dieselben mit dem doppelten Quantum der berechneten Menge 3-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt.

Monochloracetylperoxyd krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Gasolin, kann jedoch durch Ausfällen mit Gasolin nicht mehr gewonnen werden.

Es explodirt durch Druck oder Schlag mit colossaler Gewalt, verpufft dagegen nur schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Erstere Eigenschaft hat es mit dem Acetylperoxyd gemein, durch letztere unterscheidet sich dasselbe von ihm. Mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erfolgt keine Explosion; mit Aluminium gemischt, detonirt der Körper unter Feuererscheinung; gemengt mit Bleisuperoxyd oder Schwefel, bezw. chloresurem Kalium explodirt es in der heftigsten Weise. Mit Bleisuperoxyd gemischt der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ³⁾ ausgesetzt, erfolgt ebenfalls starke Detonation. Wie Acetylperoxyd ist es ein kräftiges Oxydationsmittel, Jodkaliumstärkepapier wird sofort gebläut und nach kurzer Zeit wieder entfärbt, in Folge weiterer Oxydation zu Jodsäure. Silber wird geschwärzt. Es ist unbeständig und erleidet selbst im Exsiccator eine allmähliche Zersetzung, wobei sich ein starker Ozongeruch bemerkbar macht. Trotz dieser Unbeständigkeit gelang es, eine kleine Menge im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz zu bringen und den Chlorgehalt nach Carius zu bestimmen.

¹⁾ H. v. Pechmann und L. Vanino, diese Berichte 27, 1510.

²⁾ Vanino und E. Thiele, diese Berichte 29, 1724.

³⁾ Vanino und Hauser, Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd. Diese Berichte 33, 625.

0.1541 g Sbst.: 0.2371 g AgCl.

$C_4H_4Cl_2O_4$. Ber. Cl 37.96. Gef. Cl 37.96.

Von einer Elementaranalyse musste wegen der starken, explosiven Wirkung der Substanz abgesehen werden, doch liess sich der Schmelz- und Zersetzungs-Punkt ermitteln. Es schmilzt ruhig bei 36° und zersetzt sich unter Gasentwicklung erst bei ca. 85° ohne Explosionserscheinung.

In ganz entsprechender Weise wie das Monochloracetylchlorid behandelten wir das Trichloracetylchlorid mit Wasserstoffsperoxyd und Natriumacetat. Das Trichloracetylperoxyd entstand jedoch nur in so geringer Menge und zersetzt sich so äusserst rasch, sodass keine eingehenderen Untersuchungen vorgenommen werden konnten. Dass jedoch ein solches vorlag, zeigte sich deutlich am Ozongeruch, sowie an der Fähigkeit, auf dem Platinblech zu verpuffen. Durch Schlag oder Reiben mit einem harten Gegenstand konnte jedoch keine explosionsartige Zersetzung wahrgenommen werden.

m-Nitrobenzoylperoxyd, $NO_2.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4.NO_2$.

Die Darstellung dieser Nitroverbindung wurde zuerst von Brodie¹⁾ beschrieben. Er trug zu diesem Zwecke in der Kälte Benzoylsperoxyd in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.505 ein. Vanino²⁾ zeigte vor einigen Jahren, dass sich die Reaction auf dem Wasserbade ohne Gefahr zur Ausführung bringen lässt. Die neuerdings angestellten Versuche ergaben, dass die Umsetzung des Benzoylsperoxyds in Nitrobenzoylsperoxyd sich auch in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung vollzieht. Bemerkenswerth ist dabei der Umstand, dass die Salpetersäure die heftige Reaction der Schwefelsäure auf Benzoylsperoxyd sehr beeinflusst. Während nämlich concentrirte Schwefelsäure Benzoylsperoxyd unter explosionsartiger Reaction zersetzt, löst sich das Superoxyd in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur allmählich auf. In letzterem Falle bildet sich, wie in den beiden anderen³⁾, Metanitrobenzoylsperoxyd, da daraus beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge Metanitrobenzoesäure entsteht. Dasselbe Product wird erhalten, wie übrigens vorauszusehen war, durch Behandeln von Metanitrobenzoylchlorid mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung. Bei dieser neuen Darstellungsweise arbeitet man am besten in einer Lösung von Aceton und gieast dieselbe unter stetem Umrühren in die doppelte Menge des berechneten und mit Natronlauge bzw. Pyridin versetzten Wasserstoffsperoxydes. Ausbeute gegen 50 pCt. Die

¹⁾ Brodie, Ann. d. Chem., Suppl. III, 209.

²⁾ Vanino, diese Berichte 30, 2004.

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 298, 237.

Substanz lässt sich am zweckmässigsten aus Essigester umkrystallisiren, nicht aus Alkohol, welcher überhaupt, wie wir verschiedene Male erfahren mussten, als ein nicht geeignetes Krystallisationsmittel bei Superoxyden bezeichnet werden muss, da er nach längerer Einwirkung eine zersetzende Wirkung auf die Superoxyde ausübt. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit Nef, der ebenfalls Essigester als Krystallisationsmittel benutzte, bei 139° gefunden. Bei einem Versuch, das Chlorid in Alkohol gelöst anzuwenden statt in Acetonlösung, wurde kein Superoxyd erhalten, sondern das Reactionsproduct erwies sich als Metanitrobenzoesäureäthylester, der als solcher durch Schmelzpunkt (46°), Lösungsverhältnisse und Stickstoffbestimmung identificirt wurde.



Ueber den Verlauf der Reaction werden wir uns in kürzester Zeit äussern.

Paranitrobenzoylsuperoxyd.

Paranitrobenzoylchlorid erleidet unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd nur bei Gegenwart von Pyridin eine analoge Umwandlung wie Metanitrobenzoylchlorid in Peroxyd. Bei Anwendung von Natronlauge bildet sich ausschliesslich Paranitrobenzoesäure, und es ist hiermit zum ersten Male bewiesen, dass unter Umständen bei der Darstellung von Superoxyden als Base zweckmässiger Pyridin als Natronlauge angewendet wird. Die Anordnung des Versuches ist im Uebrigen analog wie die bei der Darstellung des Metaproductes.

Das erhaltene Reactionsproduct wurde aus Essigester umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 151° . Es verpufft wie die meisten Peroxyde und ist im Gegensatze zu dem Metaproduct gelb.

Orthobrombenzoylsuperoxyd, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CO.O.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Um Halogensubstitutionsproducte des Benzoylsuperoxyds (Brom- und Jod-Benzoylsuperoxyd) darzustellen, können der Theorie nach zwei Wege eingeschlagen werden. Entweder man sucht genannte Halogene direct in das Superoxyd einzuführen oder man geht von dem schon bekannten Brombenzoylchlorid aus. Einige Versuche nach ersterer Methode, auch bei Gegenwart eines Ueberträgers wie Phosphor, führten nicht zum gewünschten Ziele. Nach unseren Erfahrungen lassen sich kleinere Portionen von Benzoylsuperoxyd gefahrlos in Brom eintragen, bei grösseren Quantitäten tritt heftige Reaction ein. Arbeitet man mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Benzoylsuperoxyd, so verläuft die Reaction ruhig; jedoch erhielten wir bei genannten Versuchen nicht das gewünschte gebromte Superoxyd, sondern das

Reactionsproduct bestand aus Brombenzoësäure bezw. Benzoësäure. Aehnlich wie Brom wirkt Jod. Um nun zu dem gewünschten Bromproduct zu gelangen, empfiehlt es sich, den letzteren, bereits ange deuteten Weg einzuschlagen. Die Darstellung geschieht nach folgendem Verfahren.

50 g Orthobrombenzoylchlorid wurden unter stetem Umrühren mittels eines geeigneten Rührers in ein Gemisch von 200 g auf 0° abgekühltem Wasserstoffsperoxyd und 50 ccm Pyridin¹⁾ allmählich eingetro pft. Das gewünschte Peroxyd scheidet sich bald in körniger Form aus. Wenn alles Chlorid eingetro pft und der Geruch nach demselben verschwunden ist, wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und das Rohproduct auf Thon getrocknet. Zur völligen Reinigung wird Essigester benutzt. Es krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, die bei 114° verpuffen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt.

$C_{14}H_9Br_2O_4$. Ber. C 42.00, H 2.00, Br 40.00.
Gef. » 42.06, » 2.19, » 39.77.

Aus dem Filtrate kann die bei der Reaction als Nebenproduct gebildete Brombenzoësäure leicht durch Ausfällen mit verdünnten Säuren zurückgewonnen werden.

Brombenzoylsperoxyd zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol allmählich unter Bildung von Ester. Die Zersetzung ist deutlich an dem hierbei auftretenden Aldehydgeruch zu erkennen, da der freiwerdende Sauerstoff auf den Alkohol oxydirend einwirkt. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwer löslich in hochsiedendem Ligroïn, unlöslich in Gasolin.

Metabrombenzoylsperoxyd.

Die Darstellung geschieht nach dem beim Orthobrombenzoylsperoxyd angegebenen Verfahren. Der aus hochsiedendem Ligroïn krystallisirende Körper schmilzt bei 132° unter Zersetzung.

Parabrombenzoylsperoxyd.

Da das Parabrombenzoylchlorid fest ist, so wird es zur Reaction ebenso wie die Nitrobenzoylchloride in Acetonlösung angewandt. Die besten Versuchsbedingungen sind folgende: Das Chlorid wird in einem grossen Ueberschuss von Aceton gelöst und in eine mit Natronlauge alkalisirte Wasserstoffsperoxydlösung eingetragen, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Temperatur nicht über 5° steigt. Krystallisationsmittel ist Essigester oder hochsiedendes Ligroïn. Der Verpuffungspunkt liegt bei 152°. In seinem übrigen Verhalten gleicht der Körper dem Ortho- und Meta-Peroxyd.

¹⁾ Als Alkali kann sowohl Pyridin wie Natronlauge Anwendung finden.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Orthojodbenzoylchlorid in alkalischer Lösung.

In der Erwartung, dass das Orthojodbenzoylchlorid durch Wasserstoffsperoxyd ebenso wie das Brombenzoylchlorid in Superoxyd übergeführt würde, behandelten wir es analog den übrigen, bereits erwähnten Säurechloriden mit Wasserstoffsperoxyd und Alkali. Es gelang uns jedoch nicht, das Jodbenzoylsperoxyd von der Formel $C_6H_4J.CO.O.CO.C_6H_4J$ in reinem Zustande zu isoliren. Trotz der verschiedenartigsten Modificationen der Versuchsanordnung, gelangten wir zu anderen Resultaten. Bei der Einwirkung von Wasserstoffdioxyd und Alkali auf Orthojodbenzoylchlorid erhält man ein Rohproduct, welches sich ganz wie ein Peroxyd verhält. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech, ist sodaunlöslich und giebt die Diphenylaminreaction¹⁾. Die beste Versuchsanordnung ist folgende:

30 g Chlorid werden in Aceton gelöst und unter stetem Rühren allmählich in ein Gemisch von 100 ccm Wasserstoffsperoxyd (Ueberschuss), 100 ccm Wasser und 15 ccm 22-procentiger Natronlauge eingetropt. Die Temperatur wird bei ungefähr 18° gehalten; sie soll nicht unter 15° sinken, da sonst das Säurechlorid unverändert ausfällt, und 20° nicht übersteigen, da in diesem Falle Zersetzung in Säure eintritt. Wenn alles Chlorid eingetropt und der Geruch nach demselben verschwunden ist, wird die körnige, feste Abscheidung sofort abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Die Ausbeute an trockenem Reactionsproduct beträgt 20 g, neben 7 g Jodbenzoesäure vom Schmp. 162°, die aus dem Filtrat durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure zurückgewonnen werden. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt zwischen 68° und 90°. Alle Versuche, dieses Rohproduct durch Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln zu reinigen, misslangen, da es in denselben garnicht oder nur unter Zersetzung löslich ist. In Benzol schien es etwas löslich zu sein, doch trat auch hier in der Wärme Zersetzung ein. Zwecks weiteren Studiums wurde deshalb ein Theil des Rohproductes mit viel Benzol ausgeschüttelt, wobei ein Theil in Lösung ging. Aus dieser Lösung, welche mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit Gasolin versetzt wurde, schied sich allmählich ein Aggregat weisser Krystallnadelchen ab, die bei 178° unter Zersetzung schmolzen, aber nicht mehr verpufften, während sie noch die Diphenylaminreaction gaben. Die Substanz, welche sich gegen alle Solventien unlöslich zeigte, wurde bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt. Die erhaltenen

¹⁾ Der Nachweis der organischen Superoxyde gelingt leicht mit Diphenylamin und concentrirter Schwefelsäure, wobei die bekannte Blaufärbung eintritt. Jedoch wird dieselbe meist bald missfarben.

Zahlen der peinlichst ausgeführten Analysen ergaben, dass kein reines Jodbenzoylsuperoxyd vorlag. Die Zahlen lagen zwischen Jodbenzoylsuperoxyd und Jodosobenzoylsuperoxyd. Durch kochenden Eisessig tritt bei dem Rohproduct sowie bei dem aus Benzol erhaltenen Lösung ein. Versetzt man diese Lösung mit Gasolin bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der sich in Soda löst, aus Wasser umkrystallisiren lässt, den Schmp. 228° zeigt und Zahlen ergab, die auf die Jodosobenzoësäure stimmten.

$C_7H_5O_3J$. Ber. C 31.9, H 1.89, J 48.1.

Gef. » 32.08, » 2.05, » 48.28.

Da diese Säure jedoch in ihrem Verhalten von der bis jetzt bekannten, von V. Meyer und Wachter¹⁾ entdeckten und von Askenasy und V. Meyer²⁾ näher untersuchten Jodosobenzoësäure abweicht, so suchten wir, um die Frage zu entscheiden, ob wirklich eine Jodosobenzoësäure vorliegt, dieselbe durch Oxydation in die schon bekannte Jodobenzoësäure überzuführen. Diese Oxydation gelang glatt nach dem von Hartmann und Meyer³⁾ angegebenen Verfahren, und es konnte die resultirende Jodobenzoësäure leicht als solche identificirt werden.

Zum Vergleiche mit unserer Säure stellten wir Jodosobenzoësäure aus Jodbenzoësäure dar. Die auf solche Weise erhaltene Säure zeigte genau das von Askenasy und Meyer angegebene Verhalten, während die unsrige sich von ihr durch einen anderen Schmelzpunkt, viel grössere Löslichkeit in Wasser, Krystallform und vor Allem durch ihr Verhalten gegenüber Alkalien und Essigsäureanhydrid unterscheidet. Der Schmelzpunkt unserer Säure liegt bei 228° und konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht mehr erhöht werden, während die nach Meyer und Askenasy erhaltene Jodosobenzoësäure zuerst bei 233° und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 238° schmolz. Als charakteristischer Unterschied kann die Verschiedenheit im Schmelzpunkt allerdings nicht angeführt werden, da, wie Askenasy und Meyer⁴⁾ angeben, der Schmelzpunkt ihrer Jodosäure höchst unscharf ist und, je nachdem dieselbe aus einem mehr oder weniger reinen Ausgangsmaterial gewonnen ist, zwischen 209° und 244° differirt, weshalb genannte Forscher anfangs glaubten, zwei isomere Säuren in den Händen zu haben, welche Annahme jedoch sich durch das sonst absolut gleiche Verhalten der hoch- und niedrig-schmelzenden Säuren als hinfällig erwies. Schärfer schon ist der Unterschied in Bezug auf die Krystallform und die Löslichkeit in Wasser. Die Säure vom Schmp. 238° krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, während unsere Säure vom Schmp. 228° aus heissem Wasser, in welchem sie bedeutend leichter löslich ist

1) Diese Berichte 25, 2632.

2) Diese Berichte 26, 1354.

3) Diese Berichte 27, 1600.

4) Diese Berichte 26, 1357, 1721.

als die erstgenannte, in feinen kleinen Nadelchen krystallisirt. In Alkalien löst sich die nach Askenasy und Meyer dargestellte Jodosobenzoëssäure, wie diese Forscher angeben, mit intensiv gelber Farbe, während unsere Säure von Alkalien ohne Farbenänderung aufgenommen wird. Auch beim Erhitzen der Lösung bleibt dieselbe vollkommen farblos. Ein anderer und zwar wesentlicher Unterschied der beiden Säuren liegt in dem verschiedenen Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Die Meyer'sche Säure geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt in ein Acetylderivat über vom Schmp. 167⁰¹⁾. Unsere Säure konnte trotz wiederholter Versuche, die genau nach den Vorschriften von Askenasy und Meyer ausgeführt wurden, bisher nicht in ein solches übergeführt werden, sondern blieb unverändert. Auch bei dem Versuche, die Säure mittels eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure²⁾ zu acetyliren, wurde ebenfalls unveränderte Säure zurückerhalten.

Aus diesen Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Säuren geht hervor, dass unsere Säure mit der Meyer'schen Säure nicht identisch ist, sondern dass hier ein Isomeres derselben vorliegt. Schon Wachter und Meyer³⁾ hatten mit Rücksicht auf die Schwäche der von ihnen dargestellten Jodosobenzoëssäure die Vermuthung ausgesprochen, dass dieselbe keine Carbonsäure von der Formel $\text{OJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ sei, sondern in der tautomeren Form $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{J(OH)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ vorliege. In dieser Annahme wurden Askenasy und Meyer⁴⁾ bestärkt eben durch die Fähigkeit der Säure, ein Acetylderivat zu geben, und Willgerodt⁵⁾ spricht sich ebenfalls für die tautomere Anhydroformel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{J(OH)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ aus. Ebenso nun, wie die Existenz eines Acetylderivates bei der Meyer'schen Säure für letztere Formel spricht, da bisher noch nie beobachtet wurde, dass Carboxylwasserstoff mittels Essigsäureanhydrid durch den Acetylrest ersetzt wird, berechtigt gerade der Umstand, dass unsere Säure auf keine Weise acetylirt werden konnte, zu der Auffassung, dass in Letzterer eine echte Carbonsäure vorliegt, und dass ihr die Formel $\text{OJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ zukommt, während die Meyer'sche Säure durch die tautomere Form $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{J(OH)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ wiederzugeben ist.

Betreff der Constitution genannter Jodosobenzoëssäure wäre noch der Fall möglich, dass eine Bijodosoverbindung von der Formel $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ vorliegt, welche ein Analogon des

¹⁾ Diese Berichte 26, 1364.

²⁾ Thiele, diese Berichte 31, 1247.

³⁾ Diese Berichte 25, 2634.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1364.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 1803.

Bisnitrosylbenzyls ¹⁾, sowie der von v. Baeyer ²⁾ aufgefundenen Bisnitrosokörper in der Terpengruppe darstellen würde. Nähere Versuche hierüber, insbesondere die Bestimmung des Molekulargewichtes unserer Säure, werden wir demnächst ausführen.

Die Frage, ob die Jodososäure direct durch Zersetzung eines ursprünglich gebildeten Jodosobenzoylperoxyds oder aus intermediärem Jodbenzoylperoxyd unter gleichzeitiger Oxydation desselben zur Jodosoverbindung entstand, ist nach den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung nicht einwandfrei zu entscheiden, da es bisher nicht gelang, das bei der Behandlung des Jodbenzoylchlorids mit Wasserstoffsperoxyd erhaltene Product in analysenreine Form zu bringen. Doch ist es wahrscheinlich, dass in demselben der Hauptsache nach Jodosobenzoylperoxyd, neben Jodbenzoylperoxyd, vorliegt. Hierfür spricht zunächst der Umstand, dass die Jodososäure sowohl aus dem Rohproduct, als auch aus dem oben beschriebenen Körper vom Schmp. 178° beim Kochen mit Eisessig entsteht, und zwar in guter Ausbeute. Denn es ist nicht zu erklären, in welcher Weise der Eisessig eine oxydative Wirkung ausüben könnte, während es leicht verständlich ist, dass das Jodbenzoylchlorid durch Wasserstoffsperoxyd unter gleichzeitiger Oxydation am Jodatome und am Carbonyl in Jodosobenzoylperoxyd verwandelt und dieses dann durch Eisessig zur Säure aufgespalten wird.

Zur näheren Aufklärung des Rohproductes und des aus ihm durch Ausziehen mit Benzol isolirten Körpers vom Schmp. 178°, haben wir sowohl diesen wie das Rohproduct durch Kochen mit Soda zersetzt, und die durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säuren näher untersucht. Die auf diese Weise aus dem Körper vom Schmp. 178° erhaltene Säure erwies sich als Jodosobenzoësäure vom Schmp. 228°, während die aus dem Rohproduct erhaltene Säure nach mehrfacher Reinigung als Jodbenzoësäure identificirt wurde. Dieses Verhalten spricht dafür, dass in dem Rohproduct ein Gemisch von Jodbenzoylperoxyd und Jodosobenzoylperoxyd vorliegt, und der aus dem Benzol-auszug isolirte Körper vom Schmp. 178° mit Jodbenzoylperoxyd verunreinigtes Jodosobenzoylperoxyd ist.

Wir hoffen, bei der weiteren Untersuchung die Natur des Einwirkungsproductes von Wasserstoffsperoxyd auf Jodbenzoylchlorid einwandfrei aufklären zu können.

¹⁾ Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 221 u. f.; Behrend und Niessen, Ann. d. Chem. 269, 298; Behrend und Plattner, Ann. d. Chem. 278, 359, 367.

²⁾ Diese Berichte 28, 641, 1586, 1602; 29, 17, 1080.