

tägigem Stehen ein Gemisch von Stickstoffnatrium und Dibenzhydrazidnatrium, indem zunächst gebildetes Benzazid sich wohl unter dem Einfluß des Alkalis mit noch unverändertem Benzhydrazid unter Bildung von Dibenzhydrazid und stickstoffwasserstoffsäurem Salz umgesetzt hat.

Heidelberg. Chemisches Institut der Universität.

**480. C. Willgerodt und Rudolf Gartner: Zur Kenntnis der Derivate des *o*-Jod-*p*-toluidins und der *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure mit ein- und mehrwertigem Jod.**

(Eingegangen am 10. August 1908).

*I. o*-Jod-*p*-toluidin und Derivate.

Darstellung des *o*-Jod-*p*-toluidins,  $C_6H_3(CH_3)^{(1)}(J)^{(2)}(NH_2)^{(4)}$ .

Zu einer Lösung von 110 g Ferrosulfat in 500 g Wasser setzt man 10 g mit etwas Wasser zu einem Brei verriebenes *o*-Jod-*p*-nitrotoluol<sup>1)</sup> und übersättigt das Ganze stark mit Ammoniak. Hierauf wird das Gemisch unter öfterem Umschütteln in einem Kolben, welcher mit einem Bunsenventil versehen ist, 6—8 Stunden auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Der Eisenschlamm ist nach dieser Zeit dichter geworden und hat sich abgesetzt. Man dekantiert und zieht den Schlamm auf einer Nutsche so lange mit siedendem Alkohol aus, bis das Filtrat farblos abläuft; nun destilliert man den Alkohol ab, entfernt das überschüssige Jod mit Alkali, nimmt die organische Substanz mit Äther auf und trocknet die ätherische Lösung mit Kali. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt die Base in Form dunkel gefärbter Nadeln.

Vorteilhafter ist es jedoch, aus der alkoholischen Lösung der Base ihr salzsaures Salz abzuscheiden und aus diesem durch Zersetzung mit Soda oder Ammoniak die Base freizumachen. Aus der anfangs milchigen Flüssigkeit fällt sie in weißen Nadeln aus, die am besten aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. So erhält man die Base in zollangen, weißen Nadeln, die bei 37° schmelzen. Ausbeute 7.5 g. In fast allen organischen Lösungsmitteln löst sie sich mit Leichtigkeit auf; gegen Licht ist sie sehr beständig. Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr schwach ausgeprägt, denn ihre Salze werden schon in der Kälte merklich von Wasser zerlegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3000 [1897].

$C_7H_8NJ$ . Ber. N 6.01, C 36.05, H 3.43, J 54.5.  
Gef. » 5.97, » 35.94, » 3.30. » 54.4.

### Salze des *o*-Jod-*p*-toluidins.

Salzsaures Salz,  $CH_3.C_6H_3J.NH_2.HCl$ . Beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure fällt das Salz krystallinisch aus. Aus stark salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man es in langen, etwas dunkel gefärbten Nadeln.

$C_7H_9JCl$ . Ber. HCl 13.54. Gef. HCl 13.49.

Das schwefelsaure Salz,  $(CH_3.C_6H_3J.NH_2)_2.H_2SO_4$ , wird erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen des Salzes mit Äther. Aus säurehaltigem Wasser gewinnt man es in glänzenden Blättchen.

$(C_7H_8NJ)_2.H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$  17.37. Gef.  $H_2SO_4$  17.34.

Das salpetersaure Salz,  $CH_3.C_6H_3J.NH_2.HNO_3$ . Analog wie das salzsaure Salz dargestellt, krystallisiert das Nitrat in schön ausgebildeten Rhomben. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als die beiden anderen Salze.

$C_7H_8N_2JO_3$ . Ber.  $HNO_3$  21.28. Gef.  $HNO_3$  21.1.

Oxalat,  $(CH_3.C_6H_3J.NH_2)_2.C_2O_4H_2$ . Durch Zusammengießen heißer alkoholischer Lösungen der Base und der Säure und Ausfällen mit Äther wird dieses Salz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in kleinen Rhomben gewonnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $103^\circ$ .

$(C_7H_8NJ)_2.C_2O_4H_2$ . Ber.  $C_2O_4H_2$  16.18. Gef.  $C_2O_4H_2$  16.24.

*o*-Jod-*p*-acettoluid,  $CH_3.C_6H_3J.NH.COCH_3$ . 10 g Jodtoluidin werden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und eine kurze Zeit geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt bald zu einem Krystallkuchen. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, wobei wieder alles in Lösung geht. Hierauf gießt man den Kolbeninhalt in Wasser, saugt den entstehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol erhält man das Acetylderivat in Form weißer, verfilzter Nadeln, die bei  $130^\circ$  schmelzen.

$C_9H_{10}ONJ$ . Ber. N 5.09, J 46.18.

Gef. » 5.11, » 46.04.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird das Jodacettoluid in die *o*-Jod-*p*-acetamido-benzoesäure übergeführt.

*o*-Jod-*p*-tolylharnstoff,  $CH_3.C_6H_3J.NH.CO.NH_2$ . 5 g Jodtoluidin werden in 20 g Eisessig gelöst und zu dieser Lösung wird eine Auflösung von 3.5 g cyansaurem Kalium in 10 g Wasser schnell zugegossen. Durch Kühlung mit Wasser mäßigt man die eintretende Erwärmung. Nach einigen Minuten fällt das Reaktionsprodukt krystallinisch aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diesem Wege erhält man den Harnstoff in schön ausgebildeten, meßbaren Rhomben. Er löst sich

schwer in Ather, Chloroform und Benzol; etwas leichter ist er löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194°.

$C_8H_9ON_2J$ . Ber. N 10.14. Gef. N 10.10.

*o*-Jod-*p*-tolyl-nitrosoharnstoff,  $CH_3.C_6H_4.J.N(NO).CO.NH_2$ . *o*-Jod-*p*-tolylharnstoff wird unter schwachem Erwärmen in Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen die dreifache Menge Natriumnitrit in festem Zustande hinzugefügt. Falls Erwärmung eintritt, kühlt man ein wenig ab. Nachdem das Natriumnitrit gelöst ist, filtriert man sofort ab und versetzt die klare Lösung unter tüchtigem Umrühren mit der 3—4-fachen Menge Wasser, wobei das Nitrosoderivat in gelben, krystallinischen Flocken ausfällt. Nach dem Absaugen und Trocknen löst man den Niederschlag in Äther und fügt der Lösung so lange Petroläther zu, bis eine Trübung entsteht. Nach einiger Zeit krystallisieren dann gelbe, glänzende Nadeln aus, die sich an der Luft bald bräunen und zersetzen. Der Jod-*p*-tolylnitrosoharnstoff schmilzt bei 99° unter Zersetzung.

$C_8H_9O_2N_3J$ . Ber. N 13.81. Gef. N 13.68.

Derivate des *o*-Jod-*p*-acettoluids mit mehrwertigem Jod.

*p*-Acettoluid-*o*-jodidchlorid,  $C_6H_4(CH_3)(J^{III}Cl_2).NH.COCH_3$ . Dieses ziemlich beständige Jodidchlorid läßt sich in der Weise darstellen, daß man das *o*-Jod-*p*-acettoluid in Eisessig auflöst, etwas Chloroform hinzufügt und trocknes Chlorgas in die mit Eis gekühlte Lösung einleitet. Das Jodidchlorid scheidet sich nach einiger Zeit in Form gelber Nadeln aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 100°.

$C_9H_{10}ONJCl_2$ . Ber. Cl 20.6. Gef. Cl 20.5.

*o*-Jodoso- und *o*-Jodo-*p*-acettoluid [konnten nach keiner der bekannten Darstellungsmethoden erhalten werden.

Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodiniumhydroxyd und Salze.

Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodiniumhydroxyd,  $C_6H_5.(J^{III}.OH).C_6H_4(CH_3).NH.COCH_3$ . Da weder eine Jodoso-, noch eine Jodoverbindung erhalten werden konnte, so war die Darstellung von Jodiniumbasen nach V. Meyers Methode unmöglich<sup>1)</sup>.

Ich benützte daher das von Willgerodt<sup>2)</sup> angegebene Verfahren mittels Quecksilberdiphenyl. Das Jodidchlorid (1 g) wird mit Quecksilberdiphenyl (1.3 g) und Wasser mit Hilfe einer Turbine verrührt. Es ist gut, sogleich am Anfang einige Tropfen Benzol hinzuzufügen und die Temperatur auf 40—50° zu halten. Nach 4—5 Stunden läßt man vollständig erkalten, filtriert vom Phenylquecksilberchlorid ab

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1592 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 57 [1897]; 31, 915 [1898].

und versetzt die klare Flüssigkeit mit Jodkalium. Das Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodiniumjodid fällt dabei als schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag aus. Um die reine Base zu gewinnen, verreibt man das Jodid mit feuchtem Silberoxyd und Wasser und rührt mit Hilfe einer Turbine einige Stunden. Man erhält auf diese Weise eine stark alkalisch reagierende Lösung der Base.

Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodiniumjodid,  $C_6H_5.(J^{III}.J).C_6H_3(CH_3).NH.COCH_3$ , entsteht als schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag auf Zusatz von Jodkalium zur Basenlösung. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gewinnt man dieses Salz in hellgelb gefärbten Nadeln, die sich an der Luft allmählich dunkel färben und einen Schmelzpunkt von  $145^\circ$  zeigen.

$C_{15}H_{15}ONJ_2$ . Ber. J 53.00. Gef. J 52.55.

Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodiniumbromid,  $C_6H_5.(J^{III}.Br).C_6H_3(CH_3).NH.COCH_3$ . Beim Zusatz von Bromkalium zu der Basenlösung erhält man das Jodiniumbromid als weißen, krystallinischen Niederschlag. Das Salz läßt sich aus Wasser und auch aus Alkohol umkrystallisieren, wobei man es in weißen Säulen erhält, die bei  $159.5-160^\circ$  schmelzen.

$C_{15}H_{15}ONJBr$ . Ber. Br + J 47.91. Gef. Br + J 48.03.

Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodinium-pyrochromat,

$[C_6H_5.(J^{III}).C_6H_3(CH_3).NH.COCH_3]_2Cr_2O_7$ .

Das Pyrochromat fällt nach und nach in gelben Nadeln, wenn man eine Lösung von Kaliumbichromat in die Basenlösung eintröpfelt. Nach dem Trocknen im Exsiccator erscheint es rötlichbraun; bei  $80^\circ$  beginnt es sich bereits zu zersetzen.

$C_{30}H_{30}O_9N_2J_2Cr_2$ . Ber. Cr 11.33. Gef. Cr 11.26.

Phenyl-*p*-acetaminotolyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid,  $[C_6H_5.(J^{III}.Cl).C_6H_3(CH_3).NH.COCH_3]_2PtCl_4$ . Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung der Base liefert auf Zusatz von Platinchlorid einen schwach gelb gefärbten Niederschlag. Wird er in wäßrigem Alkohol aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Platindoppelsalz in sehr kleinen, gelben Kryställchen ab. Bei  $110^\circ$  beginnt es sich zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei  $125^\circ$ .

$C_{30}H_{30}O_2N_2J_2Pt$ . Ber. Pt 16.47. Gef. Pt 16.56.

## II. *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure und Derivate.

### Darstellung der Säure.

Die *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure wurde dargestellt durch Oxydation des *o*-Jod-*p*-nitrotoluols mit Salpetersäure im Einschlußrohr. Die besten Resultate wurden durch folgende Arbeitsweise erzielt:

2—3 g *o*-Jod-*p*-nitrotoluol werden mit 30—40 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.28 im Rohr auf  $110-115^\circ$  während 6—8 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit großen, gelblichen Nadeln der entstandenen

Säure angefüllt. Eine Jodausscheidung läßt sich bei der Oxydation nicht gänzlich vermeiden, wie auch die Konzentration der Salpetersäure und die Temperatur beim Erhitzen geändert werden mag. Der Inhalt der Bombenröhre wird in Wasser gegossen, abgesaugt und durch Lösen in verdünnter Lauge in ein Salz verwandelt. Das ausgeschiedene Jod wird durch Zusatz von schwefliger Säure entfernt und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure die Nitrojodbenzoesäure ausgefällt.

Man erhält sie sofort krystallinisch und rein. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, stellt sie centimeterlange, schwach gelbgefärbte Nadeln dar, die bei  $142^{\circ}$  schmelzen.

$C_7H_9O_4N.J.$  Ber. C 28.67, H 1.37, N 4.78, J 43.29.

Gef. » 28.88, » 1.51, » 4.86, » 43.16.

Die *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure ist eine ziemlich starke Säure, die sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht auflöst; etwas schwerer ist sie in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure geht sie in die *o*-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure über, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig in die *o*-Jod-*p*-amido-benzoesäure, die — wie schon bemerkt — durch Oxydation des *o*-Jod-*p*-acetylloids und Abspaltung des Acetylrestes dargestellt werden kann.

Silbersalz,  $NO_2.C_6H_3J.CO_2Ag$ . Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit wäßriger Silbernitratlösung fällt das Salz als weißer Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, weiße Nadeln liefert, die sich an der Luft, besonders in nassem Zustande, schnell bräunen.

$C_7H_9O_4NJAg.$  Ber. Ag 26.98. Gef. Ag 27.05.

Das Bariumsalz,  $(NO_2.C_6H_3J.CO_2)_2Ba + H_2O$ , wird dargestellt durch Kochen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat und Einengen des Filtrats bis fast zur Trockne. Es scheidet sich alsdann das Salz mit einem Molekül Krystalwasser ab.

a) Wasserbestimmung:

$C_{14}H_8N_2O_9J_2Ba.$  Ber.  $H_2O$  2.43. Gef.  $H_2O$  2.46.

b) Bariumbestimmung des entwässerten Salzes:

$C_{14}H_6O_8J_2N_2Ba.$  Ber. Ba 19.05. Gef. Ba 19.00.

Methylester,  $NO_2.C_6H_3J.CO_2CH_3$ . Zur Gewinnung des Esters kocht man die Säure mit Methylalkohol, der 4 % Chlorwasserstoff enthält, 2 Stdn. am Rückflußkühler. Darauf destilliert man den größten Teil des Alkohols ab und gießt die zurückbleibende Lösung in Wasser, wobei sich der Ester in Flocken abscheidet. Aus Alkohol krystallisiert er in langen Nadeln vom Schmp.  $89^{\circ}$ .

$C_8H_6O_4NJ.$  Ber. J 41.36. Gef. J 41.29.

Der Äthylester,  $NO_2.C_6H_3J.CO_2C_2H_5$ , ist durch 2-stündiges Kochen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen cem konzentrierter

Schwefelsäure dargestellt worden. Der Äthylester bildet große, stark glänzende Säulen, die bei 44° schmelzen.

$C_9H_9O_4NJ$ . Ber. J 39.54. Gef. J 39.49.

*o*-Jod-*p*-nitro-benzoylchlorid,  $NO_2.C_6H_4.J.CO.Cl$ . 5 g fein gepulverte *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure und 3.6 g Phosphorpentachlorid werden in einem Fraktionierkolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis die bald flüssig gewordene, hellgelbe Substanz sich etwas dunkler färbt. Dann destilliert man zunächst unter vermindertem Druck das Phosphoroxychlorid ab und darauf das Jodnitrobenzoylchlorid, welches unter 18 mm Druck bei 196° übergeht und in der Vorlage zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieses Säurechlorid bildet, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Nadeln; es besitzt keinen stechenden Geruch; durch kaltes Wasser wird es langsam, durch heißes schneller zersetzt.

$C_7H_5O_3NClJ$ . Ber. N 4.5. Gef. N 4.35.

Amid,  $NO_2.C_6H_4.J.CO.NH_2$ . Die Überführung des Säurechlorids in das Amid wurde mit fein gepulvertem Ammoniumcarbonat bewerkstelligt, indem das Chlorid auf einem Wasserbade so lange mit überschüssigem Carbonat erwärmt wurde, bis der Geruch des Chlorids gänzlich verschwunden war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt und dann das ungelöst gebliebene Amid aus Alkohol umkrystallisiert, wobei rhombische Krystalle von gelblicher Farbe erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 205° lag.

$C_7H_5O_3N_2$ . Ber. J 43.49. Gef. J 43.4.

*o*-Jod-*p*-nitro-benzophenon,  $NO_2.C_6H_4.J.CO.C_6H_5$ . Dieses Keton wird aus dem Säurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid unter Zusatz von kleinen Mengen wasserfreien Ligroins gewonnen. Trotz mehrfach vorgenommener Variation ließ sich eine teilweise Verharzung nicht vermeiden; die Ausbente an reinem Keton wird dadurch wesentlich herabgesetzt. Die besten Resultate erhielten wir bei folgender Arbeitsweise:

5 g feingepulvertes, in einen trocknen Kolben eingetragenes Aluminiumchlorid werden mit 10 ccm wasserfreiem Ligroin versetzt und der Kolben darauf mit einem Rückflußkühler verbunden. Sobald dies geschehen ist, wird in verschiedenen Zügen eine Lösung von 5 g *o*-Jod-*p*-nitrobenzoylchlorid in 8 g Benzol hinzugegeben. Mit einem neuen Zusatz ist stets so lange zu warten, bis die Reaktion nachgelassen hat. Nachdem die Reagenzien vollständig vereinigt sind, erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde, bis die Chlorwasserstoffentwicklung gering geworden ist. Hierauf wird das Ligroin abdestilliert und die zurückgebliebene dunkle, zähe Masse vorsichtig durch Wasser zersetzt und dann nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine halbe Stunde mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Erkalten wird der im Kolben verbleibende Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und mit verdünnter Natronlauge behandelt. Läßt man nach der Verdunstung des Äthers den in Alkohol gelösten Rückstand einige Zeit stehen, so scheidet sich an den Wandungen des Gefäßes eine körnige Substanz aus, von der die klare Flüssigkeit abgossen

und mit Wasser versetzt wird. Aus der milchig gewordenen Lösung scheidet sich dann das Keton ab.

Dieses wird nochmals in verdünntem Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, zu Büscheln zusammengesetzten Nadeln auskrystallisiert, die bei 90—91° schmelzen.

$C_{13}H_9O_3N_2J$ . Ber. N 3.97, J 35.95.

Gef. » 3.90, » 35.80.

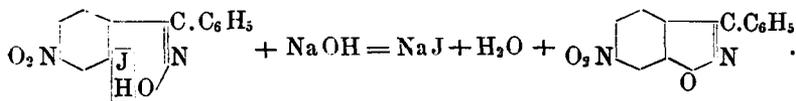
Oxim,  $NO_2.C_6H_5J.C(N.OH).C_6H_5$ , konnte nicht auf dem gewöhnlichen Wege mit salzsaurem Hydroxylamin und Lauge aus dem Keton dargestellt werden, weil dieses durch Behandlung mit gedachten Reagenzien leicht in das später zu beschreibende Nitrophenylindoxazen übergeht.

Das Keton würde deshalb, um zum Oxim zu gelangen, mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und wenig absolutem Alkohol 6 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Der Inhalt der Bombe wurde in Wasser gegossen, wobei sich weiße Flocken abschieden, die abfiltriert und auf Ton getrocknet wurden. Da immer noch etwas Keton zurückgeblieben war, so wurde der Niederschlag mit verdünnter Natronlauge in der Kälte verrieben, wobei das Oxim sich mit gelber Farbe löste. Das Keton wurde abfiltriert, das Oxim durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet kleine Säulen, die bei 161—161.5° schmelzen.

$C_{13}H_9O_3N_2J$ . Ber. N 7.62. Gef. N 7.55.



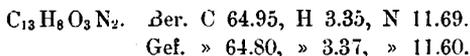
V. Meyer und Cathcart<sup>1)</sup> zeigten, daß beim Kochen des *o*-Brombenzophenon-oxims mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Ringschluß zu Stande kommt, wobei das Phenylindoxazen entsteht. Diese Reaktion erwies sich als eine allgemeine für alle *o*-substituierten Ketone, was der genannte Forscher im Verein mit seinen Schülern durch Bearbeitung der *o*-substituierten Homologen des Benzophenons bewies. Auch in dem vorliegenden Falle geht die Ringbildung schon beim Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge sehr leicht nach folgender Gleichung von statten:



Um das *p*-Nitrophenylindoxazen zu gewinnen, kochten wir je 1 g des Oxims mit 4 g Natriumhydroxyd, gelöst in 8 g Wasser. Schon

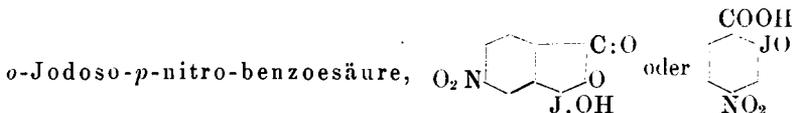
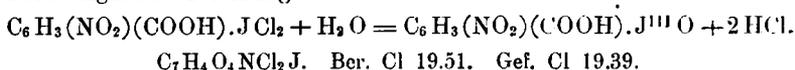
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1798 [1892].

nach einigen Minuten scheidet sich ein Niederschlag ab, der abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Kleine Rhomben, die bei 139° schmelzen.



*o*-Jodoso-*p*-nitro-benzoesäure und ihre Derivate.

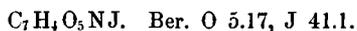
*p*-Nitrobenzoesäure-*o*-jodidchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{J}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ . *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure (0.5) wird in 10 ccm Chloroform gelöst und trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Dichlorid fällt alsdann in Form gelbgefärbter Nadeln aus, die mit Chloroform und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet werden. An der Luft ist das Jodidchlorid ziemlich beständig. Es ist sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; durch Wasser oder Lauge wird es leicht in die Jodososäure verwandelt. Die Umsetzung mit Wasser vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung der Säure wird das Jodidchlorid mit 10-prozentiger Natronlauge versetzt und unter Umrühren bis zur Lösung erwärmt. Zu der entstandenen Salzlösung fügt man die doppelte Menge Wasser und fällt die Jodososäure vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure aus. Zur Entfernung der Jodnitrobenzoesäure, die sich nebenbei in kleinen Mengen bildet, wird der abfiltrierte Niederschlag mit Alkohol kurz aufgeköcht, worin sich nur die Jodnitrobenzoesäure löst. Die restierende Jodososäure wird dann abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Aus viel heißem Wasser krystallisiert die *o*-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure in weißen, verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht konstant, er wechselt je nach der Darstellung der Säure. Ich fand ihn bei 190°, 196° und 201°. Die *o*-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure läßt sich auch in folgender Weise darstellen: 0.5 g *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure werden mit 2 ccm rauchender Salpetersäure solange aufgeköcht, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt. Darauf wird sie in Eiswasser gegossen, die abgeschiedene Säure abgesaugt und — wie oben angegeben — weiter verarbeitet. Die Ausbeute ist jedoch in diesem Falle gering.

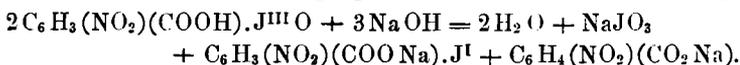


Die *o*-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Eisessig läßt sich davon ein wenig auflösen. Sie ist eine ziemlich starke Säure. In Wasser suspendiert, zersetzt sie kohlen-saure Salze unter Aufbrausen, und durch Kohlensäure wird sie aus ihren Salzlösungen nicht gefällt. Die farblose Säure löst sich in verdünnten Alkalien, sowie auch in Sodalösung mit hellgelber Farbe auf und wird durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure in der Kälte mit gelber Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Jodabscheidung. Mit Anilin und Eisessig erwärmt, gibt sie eine rote Lösung, die bei Zusatz von Wasser grün fluoresciert. Bemerkenswert ist das Verhalten der *o*-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure gegen Ameisen-säure. Kocht man sie nämlich eine kurze Zeit mit Ameisensäure, so krystallisiert sie beim Erkalten — wie durch die nachstehende Analyse bestätigt wird — unverändert in Form von Rosetten aus.



Gef. » 5.10, » 40.96.

Mit Essigsäureanhydrid dagegen wird die *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure zurückgebildet. Wird die *o*-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure mit Natronlauge und etwas Alkohol längere Zeit gekocht, so geht sie analog der *p*-Jodoso-*m*-nitrobenzoesäure<sup>1)</sup> in Jodsäure, *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure und *p*-Nitrobenzoesäure über. Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:



Bei Ausführung des vorstehenden Versuches löst man 2 Mol. Jodosäure und 3 Mol. chem. reines Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol auf und kocht 1 Stunde am Rückflußkühler. Die anfangs hellgelbe Lösung nimmt dabei eine rote Farbe an. Versetzt man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure, so fallen *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure und *p*-Nitrobenzoesäure aus, und im Filtrat bleibt jodsaures Natrium, das sich mit Silbernitrat umsetzt und als jodsaures Silber ausfällt. Um die *p*-Nitrobenzoesäure zu gewinnen, verreibt man den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag der ausgefallenen Säuren mit Chloroform, filtriert und wäscht mehrmals mit Chloroform nach. Dabei geht die Jodnitrobenzoesäure in Lösung, aus welcher sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Nadeln, die den richtigen Schmp. 142° zeigen, auskrystallisiert. Auch andere mit dieser Substanz ausgeführte Reaktionen harmonieren mit denen der *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure. Den in Chloroform ungelöst gebliebenen Teil nimmt man in wenig Sodalösung auf, kocht die Lösung kurze Zeit mit Tierkohle, säuert an und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert man den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1743 [1893].

Rückstand aus wenig heißem Wasser um. Die auf diese Weise gewonnene *p*-Nitrobenzoesäure zeigt den bereits bekannten Schmp. 238°. Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure in den Methylester übergeführt, der ebenfalls den richtigen Schmp. von 96° hatte.

Salze der *o*-Jodoso-*p*-nitro-benzoesäure.

Das Natriumsalz,  $C_6H_3(NO_2)(J^{III}O).COONa$ , erhält man durch kurzes Erwärmen der Säure mit  $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge chem. reinen Natrons. Nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Jodososäure verdampft man die Lösung bis zur Trockne. Das so erhaltene Salz stellt braune, zusammengesetzte Blättchen dar.

$C_7H_3O_3NJNa$ . Ber. Na 6.94. Gef. Na 6.75.

Silbersalz,  $C_6H_3(NO_2)(J^{III}O).COOAg$ . Man löst ca. 0.5 g Säure in einigen Tropfen Ammoniak auf und versetzt die klare Lösung mit einer konzentrierten Silbernitratlösung. Das Silbersalz fällt dabei als hellgelber Niederschlag aus, den man abfiltriert und gut mit Wasser auswäscht. Aus heißem Wasser krystallisiert das Salz in kleinen Nadeln, die, auf dem Platinblech erhitzt, unter Jodausscheidung verpuffen.

$C_7H_3O_3NJAg$ . Ber. Ag 25.96. Gef. Ag 25.73.

Bariumsalz,  $[C_6H_3(NO_2)(J^{III}O).COO]_2Ba$ . Man löst die Säure in wenig Ammoniak, vertreibt den Überschuß und fügt tropfenweise eine verdünnte Chlorbariumlösung hinzu. Das Salz fällt sofort als gelber Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, gelbliche Nadeln liefert.

$C_{14}H_6O_{10}N_2J_2Ba$ . Ber. Ba 18.24. Gef. Ba 18.15.

Das Kupfersalz,  $[C_6H_3(NO_2)(J^{III}O)COO]_2Cu$ , fällt bei Zusatz einer konzentrierten Kupfersulfatlösung zur ammoniakalischen Lösung der Säure als hellgrüner, amorpher Niederschlag, der äußerst schwer löslich ist.

$C_{14}H_6O_{10}N_2J_2Cu$ . Ber. Cu 9.35. Gef. Cu 9.40.

Das Bleisalz,  $(C_6H_3(NO_2)(J^{III}O)COO)_2Pb$ , dargestellt durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleiacetat, stellt ein gelbliches Pulver dar.

$C_{14}H_6O_{10}N_2J_2Pb$ . Ber. Pb 25.14. Gef. Pb 25.00.

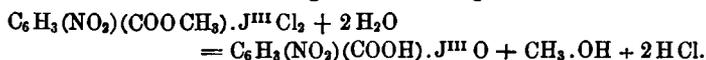
*o*-Jodoso-*p*-nitro-benzoesäure-methylester,  $C_6H_3(NO_2)(J^{III}O)(CO_2CH_3)$ . Durch Behandlung des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl für sich konnte der genannte Ester nicht dargestellt werden, denn in der Kälte fand keine Einwirkung statt; wurde das Gemisch aber erwärmt, so reagierten die Agenzien unter Bildung von *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäuremethylester auf einander. Nach dieser Erfahrung versuchten wir, den Jodnitrobenzoesäureester in Chloroformlösung zu chlorieren und durch Umsetzung mit Soda oder Wasser zu dem gewünschten Jodosoester zu gelangen.

Das Jodidchlorid fällt nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Einleiten von trockenem Chlorgas in die mit etwas Ligroin versetzte Chloroformlösung des Jodnitrobenzoe-

säureesters, als schwach gelbgefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der schnell abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

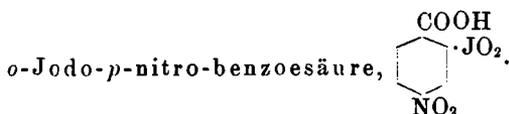
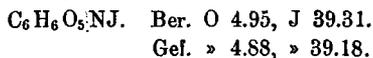


Das trockne Jodidchlorid wurde in einem Porzellanmörser mit verdünnter Natronlauge verrieben, der Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Beim Analysieren erwies es sich als reine Jodoso-nitro-säure. Sodalösung oder auch Wasser, welches an Stelle von Natron angewendet wurde, wirkte also auf das Jodidchlorid im Sinne folgender Gleichung ein:



Als zum Zwecke der Darstellung des Methylesters der Jodono-nitro-benzoessäure dieselbe in Methylalkohol suspendiert und trocknes Salzsäuregas eingeleitet wurde, entstand der Ester der Jodoso-säure, was um so auffälliger ist, als V. Meyer unter sonst gleichen Bedingungen aus der Jodobenzoessäure Jodosobenzoessäureanhydrid erhalten hat<sup>1)</sup>.

Bei der Ausführung des Versuches wurden 0.5 g Jodobenzoessäure in 6 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Eiskühlung ein langsamer Strom trockner Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei löst sich die Säure allmählich unter Auftreten eines schwachen Chlorgeruches auf. Nach vollkommener Sättigung fällt man mit Eisstückchen aus der alkoholischen Lösung einen Körper aus, der unlöslich in kohlen-sauren Salzen und verdünnten Alkalien ist, aus Jodkalium beim Ansäuern Jod ausscheidet und beim Kochen mit Lauge unter Bildung von Jodosonitrobenzoessäure zerfällt. Er läßt sich aus Wasser in kleinen, verfilzten Nadelchen gewinnen, die bei 180—181° schmelzen. Zur Analyse wurde der Körper nochmals mit verdünnter Soda-lösung verrieben, filtriert gut ausgewaschen und getrocknet.



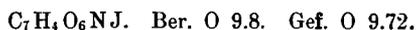
Diese Säure läßt sich durch Oxydation der Jodosäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung gewinnen, wobei es zweckmäßig ist, mit kleinen Mengen zu arbeiten. 0.3 g Jodosäure werden mit 0.18 g Kaliumpermanganat in 7 ccm Wasser und 0.6 g konzentrierter Schwefelsäure in 2 ccm Wasser versetzt und bis zur Entfärbung der Permanganatlösung gekocht. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Jodosäure in weißen Flocken ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung verreibt man die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2632 [1892]; 26, 1728 [1893].

Säure mit Alkohol, filtriert sie ab und wäscht sie mit Äther aus. Schließlich wird sie aus heißem Wasser umkrystallisiert. Durch weitere Versuche stellten wir indessen fest, daß die unten ausgeführte Methode ein viel reineres Produkt und eine bessere Ausbeute liefert.

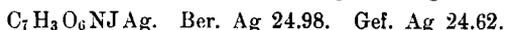
0.5 g der Jodosäure werden mit 10—20 ccm reiner Natriumhypochloritlösung versetzt und bis zur Lösung erwärmt. Unter Zusatz von wenig Eisessig kocht man nun, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist. Nach dem Erkalten versetzt man diese mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Jodosäure, verunreinigt durch etwas Jodnitrosäure, ausfällt. Das Gemisch wird abgesaugt, mit Alkohol verrieben und nach dem Filtrieren mit Äther gut ausgewaschen.

Die Jodosäure krystallisiert aus heißem Wasser in weißen Nadeln, die bei 205° unter schwachem Knall schmelzen. Sie ist eine viel stärkere Säure als die Jodosonitrobenzoesäure, zersetzt schon in der Kälte kohlen saure Salze und zeigt einen sauren Geschmack. In Eisessig und heißem Wasser ist diese Säure ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in Alkohol, Benzol und Äther.



Das Silbersalz,  $C_6H_3(NO_2)(JO_2).COOAg$ , wird gewonnen durch Fällen der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat; es fällt dabei als hellbrauner Niederschlag aus. Aus viel heißem Wasser krystallisiert es in kleinen Nadelchen, die beim Erhitzen heftig explodieren.

0.1266 g Substanz wurden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, zur Trockne eingedampft und mit Salpetersäure aufgenommen, abfiltriert, ausgewaschen, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure das Silberchlorid gefällt. Das Gewicht des Silberchlorids betrug 0.0414 g.



Bleisalz,  $[C_6H_3(NO_2)(JO_2).COO]_2Pb$ . Durch Fällung mit Bleiacetat dargestellt, gewinnt man das Salz als hellgelben, amorphen Niederschlag, der sich äußerst schwer löst und deshalb schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte.



### III. Darstellung der *o*-Jod-*p*-amido-benzoesäure.



Wie schon bemerkt wurde, geht das *o*-Jod-*p*-acettoluid bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die *o*-Jod-*p*-acetamidobenzoesäure über. Zur Darstellung wurden 5 g mit Wasser gut verriebenes Jodacettoluid in ein geräumiges Becherglas gespült und mit 600 g Wasser, in welchem 10 g krystallisiertes Magnesiumsulfat aufgelöst

waren, versetzt. Das Magnesiumsulfat bietet den Vorteil, daß sich das im Verlaufe der Reaktion bei der Verwendung von Permanganat sich bildende Alkali zu Alkalisulfat umsetzt, wobei Magnesiumoxyd entsteht, das nicht störend auf die Reaktion einwirkt. Das Becherglas wurde auf ein auf 70—80° erwärmtes Wasserbad gestellt und diese Temperatur die ganze Zeit konstant gehalten; mittels einer Turbine wurde das Reaktionsgemisch tüchtig umgerührt. Nun wurden in kleinen Portionen 14 g pulverisiertes Kaliumpermanganat zugegeben. In 6—8 Stunden war die Oxydation beendet. Es wurde vom abgeschiedenen Braunstein und nicht oxydiertem Acettoluid abfiltriert und die noch schwach rot gefärbte Lösung mit wenig Methylalkohol versetzt, wodurch der Überschuß an Kaliumpermanganat reduziert wird. Nach dem Abfiltrieren wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Acetamidobenzoessäure weiß krystallinisch ausfällt. Aus heißem Wasser krystallisiert die Säure in schönen Nadeln, die bei 213—214° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwerer in Chloroform.

$C_9H_9O_3NJ$ . Ber. N 4.59, J 41.64.  
Gef. » 4.73, » 41.51.

b) *o*-Jod-*p*-amido-benzoessäure,  $C_6H_3J(NH_2).CO_2H$ .

Die Acetamidojodbenzoessäure wird behufs Verseifung mit konzentrierter Salzsäure gekocht und schließlich bis zur Trockne eingedampft. Das gebildete Chlorhydrat wird dann in wenig Wasser gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Beim Einengen krystallisiert die Amidosäure in dunkel gefärbten Krystallen aus. Um sie rein zu erhalten, wird ihre alkoholische Lösung mit Tierkohle erwärmt, filtriert und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure in Nadeln, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen, aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Wasser. An der Luft färbt sie sich leicht braun.

$C_7H_8O_2NJ$ . Ber. C 31.93, H 2.30, N 5.33, J 48.26.  
Gef. » 32.04, » 2.35, » 5.21, » 48.31.

Auch durch Reduktion der *o*-Jod-*p*-nitrobenzoessäure läßt sich die Amidosäure gewinnen. Die Jodnitrosäure wird, da sie in Salzsäure schwer löslich ist, in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Zinnchlorür versetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man aus der heißen Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wird bis auf einen kleinen Teil eingedampft, wobei die Säure ausfällt. Sie schmilzt ebenfalls bei

180° und zeigt die gleichen Eigenschaften, wie die auf anderem Wege erhaltene.

Das salzsaure Salz,  $C_6H_5J(COOH)(NH_2)$ , HCl, krystallisiert aus säurehaltigem Wasser in gut ausgebildeten Säulen, die sich an der Luft schnell bräunen.

$C_7H_5O_2NJ, HCl$ . Ber. HCl 12.17. Gef. HCl 12.01.

Das Silbersalz,  $C_6H_5J(NH_2) \cdot COO Ag$ , bildet einen weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser kleine Nadelchen liefert. Am Licht schwärzt sich das Salz rasch.

$C_7H_5O_2NJ Ag$ . Ber. Ag 29.17. Gef. Ag 28.96.

Methylester,  $C_6H_5J(NH_2)(COO CH_3)$ . Man kocht das salzsaure Salz, in Methylalkohol suspendiert, 2–3 Stunden am Rückflußkühler, bis alles in Lösung gegangen ist, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser und übersättigt mit Sodalösung; es fällt alsdann der Ester krystallinisch aus. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man ihn in Nadeln, die bei 112° schmelzen.

$C_8H_6O_2NJ$ . Ber. N 5.05. Gef. N 4.89.

#### 481. E. H. Riesenfeld: Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd.

(Nach Versuchen des Hrn. Alfred Wesch).

(II. Mitteilung<sup>1)</sup>).

[Mitteil. aus dem Chem. Universitätslabor. (philosoph. Abteil.) Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 3. August 1908).

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chromsäure entsteht zunächst Übersäure, die sich sofort unter Sauerstoffentwicklung zu Chromsalz zersetzt. Die analytische Zusammensetzung dieser Säure konnte nicht direkt bestimmt werden, da sie in freier Form nicht haltbar ist. Daher mußte ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Es wurde die Sauerstoffmenge gemessen, die bei der Einwirkung bekannter Mengen Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure in Freiheit gesetzt wird. Nachdem nachgewiesen war, daß bei der Zersetzung der Perchromate durch saure Wasserstoffsperoxydlösung die gleiche Sauerstoffmenge wie bei der Zersetzung durch Säuren entwickelt wird, daß also der Sauerstoff allein von der Zersetzung der Perchromate herrührt, das Wasserstoffsperoxyd hierbei aber unzersetzt

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, diese Berichte 38, 3578 [1905].