

Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (I.)

Von

Fritz Feigl und Erwin Chargaff

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1923)

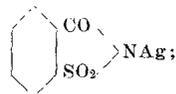
Während über den Zustand des gelösten Jods in organischen Lösungsmitteln eine ausgedehnte Literatur besteht, ist die Zahl der Beobachtungen über eine Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit des Jods durch verschiedene Lösungsmittel sehr gering, wenn von solchen Arbeiten abgesehen wird, bei denen eine Veränderung der außer dem Jod an einer Reaktion beteiligten Stoffe durch das Lösungsmittel die Ursache einer Reaktionsverschiedenheit ist. Dieser Umstand veranlaßte zur Durchführung von Versuchen, bei denen uns folgende Überlegung leitete: In zahlreichen Additionsverbindungen besitzen die Bestandteile eine andere Reaktionsfähigkeit als in unverbundener Form; darin ist häufig die Ursache einer Spezifität von Reaktionen gelegen, die in Nachweis und Bestimmungsmethoden der analytischen Chemie eine praktische Anwendung findet. Als Additionsverbindungen sind nun zweifellos auch jene Solvate zu betrachten, die den Lösungen des Jods in organischen Flüssigkeiten eine braune Farbe verleihen; sie enthalten das Jod durch die Nebervalenzwirkung bestimmter Atome in komplex gebundener Form zum Unterschied von den violetten Jodlösungen, in denen das Jod als unverbundene Jodmoleküle vorliegt. Diese Verschiedenheit im Zustand des gelösten Jods läßt erwarten, daß analog wie bei anderen Komplexverbindungen mehr oder weniger weitgehende Unterschiede auch in der Reaktionsfähigkeit von braunen und violetten Jodlösungen bestehen müßten.

In einer Beziehung zu vorstehenden Erwägungen fanden wir in der chemischen Literatur außer einer Notiz von L. Carcano¹ über eine Verschiedenheit in der Einwirkung von violetten und braunen Jodlösungen auf die menschliche Haut, lediglich eine bemerkenswerte Untersuchung von B. M. Margosches und W. Hinner², wonach Fette aus violetten Jodlösungen nur etwa die Hälfte des Jods aufnehmen, das der Hüblschen Jodzahl entspricht, während sie braunen Jodlösungen die von dieser Kennzahl geforderte Jodmenge entziehen.

¹ C. 1908, (1), 1076.

² C. 1924, (1), 2648.

Für unsere Versuche wählten wir zunächst das Studium der Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin,



bestimmend hiefür war die große Bildungstendenz von AgJ (welche auch die Entstehung eines bisher noch nicht dargestellten Disaccharins in Aussicht stellte), ferner der Wunsch, die Einwirkung von Jod auf eine in organischen Lösungen unlösliche Substanz zu bewerkstelligen, um einer etwaigen Veränderung der Bezugsverbindung auszuweichen.

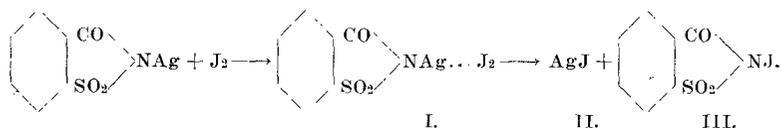
Das bisherige Ergebnis der Versuche, welche fortgesetzt werden, ist folgendes: Die braunen Lösungen von Jod in Äther, Alkohol, Dioxan, Cyclohexanol und Cyclohexen wirken auf Ag-Saccharin unter quantitativer Bildung von AgJ. Von den violetten Lösungen des Jods in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther verhalten sich die beiden erstgenannten wie Äther, Dioxan usw., während die violetten Lösungen in CS_2 , CCl_4 und Petroläther mit Ag-Saccharin nur zu einem geringen Betrage AgJ bilden. Diese auffälligen Unterschiede ergeben sich aus der Analyse der Produkte, die bei der Einwirkung der betreffenden Jodlösungen auf Silbersaccharin unter vergleichbaren Bedingungen entstehen. Bemerkenswerte Unterschiede sind aber auch auf viel einfachere Weise festzustellen. In allen Fällen, bei denen durch die Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin AgJ entsteht, ist das unverbrauchte Jod durch Waschen mit dem betreffenden Lösungsmittel sehr schnell entfernbar. Hingegen bedarf es dort, wo keine AgJ-Bildung erfolgt, einer stunden-, ja tagelangen Extraktion, um jodfreie Filtrate zu erhalten.

Die so weitgehenden Unterschiede im Ausmaße der Umsetzung zwischen Silbersaccharin und Jod zu AgJ zeigen, daß die Geschwindigkeit der AgJ-Bildung offenbar vom Lösungsmittel des Jods abhängt. Wir sind der Ansicht, daß die Ursache dieser Abhängigkeit, die mit den Lösungsfarben des Jods konform geht, in der Koordination, bzw. in der Unverbundenheit des Jods liegt, in physikalischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante usw.) der verwendeten Lösungsmittel aber nur insoweit, als diese mit einer Solvatbildung in Beziehung stehen. Einer Erklärung bedarf das abweichende Verhalten der violetten Lösungen von Jod in $CHCl_3$ und C_6H_6 , die sich so wie die braunen Lösungen verhalten. Diesbezüglich sei auf eine vor kurzem erschienene Arbeit von J. Gróh³ verwiesen, wonach benzolischen Jodlösungen gemäß ihrem Extinktionskoeffizienten

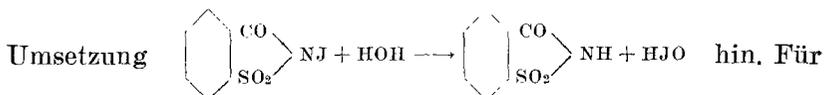
³ Z. A. Ch. 162, 287 (1927); vgl. dazu J. H. Hildebrandt, J. Am. Soc. 42 2180 (1921).

den braunen Jodlösungen nahekommen; damit würde auch das Verhalten benzolischer Jodlösungen gegenüber Silbersaccharin in Einklang zu bringen sein. Bezüglich des Chloroforms liegen von Grö h keine Messungen vor, doch hat P. Wa entig⁴ darauf hingewiesen, daß bei Jodlösungen in CHCl_3 erhebliche Unregelmäßigkeiten auftreten, indem ohne ersichtlichen Grund zuweilen braune Lösungen entstehen.

Die Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin erfolgt allem Anschein nach gemäß folgendem Reaktionsschema:



Die Additionsverbindung I wird bereits durch die hartnäckige Addition von Jod an Silbersaccharin in violetten Lösungen wahrscheinlich gemacht; die Bildung von NJ-Saccharin (III) glauben wir deshalb annehmen zu dürfen, weil eine durch Silbersaccharin unter AgJ-Bildung entfärbte ätherische Jodlösung einerseits beim Eindunsten reines Saccharin hinterläßt, andererseits, mit einer angesäuerten KJ-Lösung geschüttelt, Jod in Freiheit setzt. Diese Beobachtungen weisen auf eine



die Bildung von III spricht überdies der Analogiefall der Entstehung von Jodylsuccinimid $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \text{NJ}$ und HgJ_2 aus Quecksilbersuccinimid und Jod in Essigester nach Th. Selivanow⁵. Es sei hiezu bemerkt, daß nach unseren Versuchen auch ätherische Jodlösungen sich mit Quecksilbersuccinimid zu HgJ_2 umsetzen, während Lösungen von Jod in CS_2 ohne Einwirkung sind.

Einige Versuche über die Umsetzung von Silbersaccharin wurden mit Lösungen von Brom in Äther und CS_2 angestellt; sie ergaben in der Größenordnung unverkennbar das gleiche Bild wie die analogen Jodversuche.

Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen verwendete Silbersaccharin wurde durch Fällung einer Natriumsaccharinlösung mit AgNO_3 bei Siedehitze dargestellt. Der Niederschlag wurde mit H_2O , Aceton und zuletzt mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet; die Präparate waren analysenrein.

⁴ Z. ph. Ch. 68, 524 (1909).

⁵ Ber. 26, 985 (1893).

Die Einwirkung von organischen Jodlösungen auf gepulvertes Silbersaccharin wurde teils durch Verreiben unter Verdunstung des Lösungsmittels, teils durch Kochen unter Rückflußkühlung vorgenommen; die Produkte wurden hierauf mit den betreffenden Lösungsmitteln bis zur Jodfreiheit des ablaufenden Filtrates gewaschen und unter Lichtabschluß aufbewahrt. In den so gewonnenen Rückständen wurde der Ag-Gehalt gravimetrisch auf folgende Weise bestimmt: Eine eingewogene Probe wurde auf dem Wasserbade mehrere Stunden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ digeriert, das gut gewaschene Ag_2S in warmer HNO_3 (1 : 1) gelöst, von abgeschiedenem Schwefel filtriert, überschüssiges H_2S fortgekocht und nach Verdünnung mit NH_4Cl als AgCl gefällt und gewogen. Eine Vollanalyse der Präparate war nicht erforderlich, da die Ag-Werte für Silbersaccharin (37·22% Ag) und AgJ (45·95% Ag) so weit auseinander liegen, daß schon die gefundenen Ag-Werte für eine Beurteilung der Einwirkung von verschiedenen Jodlösungen ausreichen; in einigen Fällen wurden Kontrollproben durch Bestimmung des Jodgehaltes vorgenommen, die nach Carius erfolgten.

Die Ergebnisse der Versuche, die Umsetzungen in einem heterogenen System darstellen, zeigen, daß dort, wo AgJ -Bildung erfolgt, dieselbe praktisch quantitativ und mit bemerkenswerter Schnelligkeit vor sich geht. Wenn AgJ entstanden war, erfolgte das Auswaschen schnell, andernfalls bedurfte es oft einer 20—36stündigen Extraktion. Auffällig war es, daß Produkte, die nach den Ag-Werten aus AgJ und nur wenig Silbersaccharin bestanden, zum Unterschied von reinem AgJ auch bei wochenlangem Stehen lichtbeständig waren.

I. Reibversuche.

a) Verwendung von Äther.

(Produkte 1—4 stammen aus vier verschiedenen Darstellungen.)

1. Einwage 0 2894 g.
Auswage 0·1740 g AgCl .
Ber. für AgJ : 45·95% Ag.
Gef.: 45·25% Ag.
Einwage 0·1955 g.
Auswage 0·1930 g AgJ (nach Carius).
Ber. für AgJ : 54·05% J.
Gef.: 53·36% J.
2. Einwage 0·2665 g.
Auswage 0·1597 g AgCl .
Gef.: 45·10% Ag.
3. Einwage 0·2388 g.
Auswage 0·1439 g AgCl .
Gef.: 45·35% Ag.

4. Einwage 0·5239 g.
Auswage 0·3168 g AgCl.
Gef.: 45·51% Ag.

Von Produkt 3 wurde eine Einwage von 0·1533 g mit verdünnter HNO_3 gekocht, um unverändertes Silbersaccharin in Lösung zu bringen, durch einen Filtertiegel filtriert und mit verdünnter HNO_3 gewaschen. Es ergab sich eine Gewichtsabnahme von 0·0072 g, welche einen Prozentgehalt von 4·69% Silbersaccharin und einen Gesamtsilberwert von 45·27% Ag berechnen ließ, der mit dem gefundenen Ag-Wert gut übereinstimmt.

Die Reibversuche ergaben Werte, die unbedingt auf Bildung von AgJ hinwiesen, obwohl sie durchwegs etwas zu niedrig waren (—0·7%, —0·85%, —0·6%, —0·44% gegenüber dem theoretischen Ag-Gehalt des AgJ).

b) Verwendung von CS_2 .

Beim Verreiben von Silbersaccharin mit Jod und CS_2 entstanden gelblich-weiße Körper, die bemerkenswert schwer von freiem Jod zu reinigen waren.

1. Einwage 0·1685 g.
Auswage 0·0848 g AgCl.
Ber. für Ag-Saccharin: 37·22% Ag.
Gef.: 37·88% Ag.
Einwage 0·4533 g.
Auswage 0·0442 g AgJ (nach Carius).
Gef.: 5·27% J.
2. Einwage 0·1613 g.
Auswage 0·0819 g AgCl.
Gef.: 38·21% Ag.
3. Einwage 0·1705 g.
Auswage 0·0862 g AgCl.
Gef.: 38·05% Ag.

Vom Produkt 3 wurde eine Einwage von 0·2226 g wie oben mit HNO_3 behandelt. In Lösung gegangenes Silbersaccharin 0·2001 g, Menge des AgJ 0·0225 g (entspricht 10·1% der Einwage); Gesamtsilberwert 38·1% Ag.

Die erhaltenen Resultate weisen auf das Vorliegen von Silbersaccharin hin, obgleich die Ag-Werte stets etwas zu hoch sind (+0·66%, +0·99%, +0·82%). Die gegenüber den Versuchen sub a) kleinen AgJ-Mengen erklären diese Abweichung.

c) Verwendung von CHCl_3 .

Beim Verreiben von Silbersaccharin und Jod unter CHCl_3 entstanden lichtempfindliche, hellgelbe Körper.

1. Einwage 0·2506 g.
Auswage 0·1531 g AgCl.
Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
Gef.: 45·98% Ag.
2. Einwage 0·3174 g.
Auswage 0·1936 g AgCl.
Gef.: 45·90% Ag.

Die Analysenwerte stimmen also mit den Werten von AgJ völlig überein. Von Produkt 2 wurde eine Einwage von 0·1697 g wie sub a) und b) mit HNO₃ behandelt. In Lösung gingen 0·0073 g Silbersaccharin. Menge des AgJ 0·1624 g (entspricht 95·7% der Einwage); Gesamtsilberwert 45·6% Ag.

d) Verwendung von absolutem Alkohol.

Das Jod wird gierig verbraucht. Die überstehende Flüssigkeit wurde nach etwa 10 Minuten langem Verreiben, wenn auf erneuten Jodzusatz dieses nicht mehr verbraucht wurde, abgeschüttelt. Es hinterblieb ein gelblich-weißer Körper.

Einwage 0·2763 g.
Auswage 0·1659 g AgCl.
Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
Gef.: 45·19% Ag.

II. Kochversuche.

Je 0·7 g Silbersaccharin wurden in zirka 50 cm³ des Lösungsmittels, welches den 3- bis 5fachen Jodüberschuß gelöst enthielt, als der Relation ein Mol Ag-Sacharin: ein Mol J₂ entspricht, durch eine gemessene Zeit (meistens eine Stunde) unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde die über dem Bodenkörper befindliche Lösung abgegossen und dieser mit immer neuem Lösungsmittel, u. zw. das erste Mal immer kurz, die weiteren Male länger am Rückflußkühler erwärmt, bis eine Probe der Waschlüssigkeit mit KJ-Stärke geschüttelt, keine Blaufärbung mehr zeigte. Hierauf wurde der Körper im Exsikkator in der Dunkelheit getrocknet.

a) Verwendung von Äther (C₂H₅)₂O.

1. 12 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2289 g.
Auswage 0·1387 g AgCl.
Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
Gef.: 45·60% Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2081 g.
Auswage 0·1264 g AgCl.
Gef.: 45·71% Ag.

3. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2563 g.
 Auswage 0·1548 g AgCl.
 Gef.: 45·45 % Ag.

4. $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1758 g.
 Auswage 0·1056 g AgCl.
 Gef.: 45·20 % Ag.

Versuche 1—4 zeigen, daß weitgehend AgJ entstanden ist und daß eine viertelstündige oder zwölfstündige Einwirkung keine beträchtlichen Unterschiede bedingt.

b) Verwendung von absolutem Äther.

1. 3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

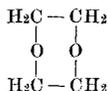
Einwage 0·2507 g.
 Auswage 0·1505 g AgCl.
 Ber. für AgJ; 45·95 % Ag.
 Gef.: 45·19 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2717 g.
 Auswage 0·1624 g AgCl.
 Gef. 44·99 % Ag.

Die Versuche zeigen weitgehende Umsetzung zu AgJ; der Einfluß der Dauer der Einwirkung ist hier etwas beträchtlicher als bei a).

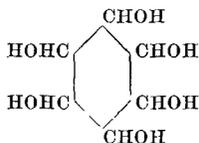
c) Verwendung von Dioxan.



1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1875 g.
 Auswage 0·1135 g AgCl.
 Ber. für AgJ; 45·95 % Ag.
 Gef.: 45·57 % Ag.

d) Verwendung von Cyclohexanol.

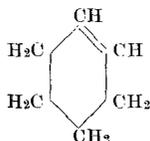


Nach dem Kochen in der Jodlösung hatte sich ein hellgrüner Bodenkörper gebildet, der beim Erhitzen mit frischem Cyclohexanol gelb wurde.

2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2078 g.
 Auswage 0·1245 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
 Gef.: 45·10% Ag.

e) Verwendung von Cyclohexen.



Anfänglich hellgrüner Körper, der sich beim Auswaschen und Trocknen gelb färbt.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2130 g.
 Auswage 0·1185 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
 Gef.: 41·87% Ag.

f) Verwendung von Chloroform CHCl_3 .

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2437 g.
 Auswage 0·1451 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
 Gef.: 44·81% Ag.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt, daß beim Reibversuch vollständigere Umsetzung erzielt wird als beim Kochversuch; immerhin ist auch hier kein Zweifel möglich, daß AgJ entstanden ist.

g) Verwendung von Benzol C_6H_6 .

(Puriss., aber nicht Thiophen-frei.)

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·3180 g.
 Auswage 0·1898 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
 Gef.: 44·92% Ag.

h) Verwendung von Thiophen-freiem Benzol (p.a.).

2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2052 g.
 Auswage 0·1218 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95% Ag.
 Gef.: 44·70% Ag.

i) Verwendung von Schwefelkohlenstoff CS_2 .

1. 3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2146 g.
 Auswage 0·1051 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.
 „ „ Ag-Saccharin 37·22 % Ag.
 Gef.: 36·86 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1969 g.
 Auswage 0·0972 g AgCl.
 Gef.: 37·15 % Ag.

j) Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 .

1. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2020 g.
 Auswage 0·1060 g AgCl.
 Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.
 „ „ Ag-Saccharin: 37·22 % Ag.
 Gef.: 39·49 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1563 g.
 Auswage 0·0815 g AgCl.
 Gef.: 39·24 % Ag.

k) Verwendung von Petroläther.

(Fraktion von 60—70°.)

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2547 g.
 Auswage 0·1246 g AgCl.
 Ber. für Ag-Saccharin: 37·22 % Ag.
 Gef.: 36·82 % Ag.

III. Kochversuch mit J-Lösungen in CS_2 bei Anwesenheit von Wasser.

0·5767 g Ag-Saccharin wurde in einer Lösung von 1·2 g Jod in 50 cm^3 CS_2 , der bei 22° mit H_2O gesättigt worden war, also nach W. Herz⁶ 0·4805 g H_2O enthielt, zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und mit trockenen CS_2 jodfrei gewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde durch einen Filtertiegel filtriert, um die suspendierten Teilchen abzufangen. Diese wurden im Tiegel ebenfalls jodfrei gewaschen und dann mehrmals mit NH_3 digeriert. Die Hauptmenge wurde im Kolben mit NH_3 erwärmt und das zurückgebliebene AgJ durch denselben Tiegel filtriert (I). Das Filtrat wurde mit HNO_3 angesäuert und das in Lösung gegangene Silber mit NH_4Cl ausgefällt (II).

⁶ Ber. 31, 2669 (1898).

Es wurden 0·2776 g AgJ (I) und 0·1103 g AgCl (II, entspricht 0·2231 g Ag-Saccharin) gefunden, d. h. 59·4% der Einwage wurden zur AgJ umgesetzt, 38·7% nicht. Dieser Versuch zeigt, wenngleich nicht das gesamte Ag wiedergefunden wurde, daß die kleinen Mengen von im H₂O gelösten Jod auch bei Anwesenheit eines CS₂-Überschusses unter AgJ-Bildung zur Geltung kommen. CS₂ verhindert demnach die Umsetzung nicht.

IV. Versuche mit Ag-Saccharin und Brom.

0·5 g Ag-Saccharin wurden in einer Lösung von 1·4 g Brom (zehnfacher Überschuß) in 100 cm³ des Lösungsmittels eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Da der entstehende Körper überaus lichtempfindlich ist, wurde die Umsetzung unter Lichtschutz so durchgeführt, daß an Stelle des Wasserbades ein Becherglas verwendet wurde, welches durch KOH und Phenolphthalein rot gefärbtes Wasser enthielt.

a) Verwendung von CS₂.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·3366 g.
Auswage 0·1749 g AgCl.
Ber. für Ag-Saccharin: 37·22% Ag.
Gef. 39·10% Ag.

b) Verwendung von Äther.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2671 g.
Auswage 0·2009 g AgCl.
Ber. für AgBr: 57·4% Ag.
Gef.: 56·61% Ag.

In CS₂ und Äther gelöstes Brom verhält sich demnach wie Jod in den gleichen Lösungsmitteln.

V. Versuche mit Hg-Succinimid und Jod.

a) Verwendung von CS₂.

Schwer jodfrei zu waschender, schwachrosa gefärbter Körper.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·3074 g.
Auswage 0·1737 g HgS.
Ber. für Hg-Succ.: 50·6% Hg.
Gef.: 48·71% Hg.

b) Verwendung von Äther.

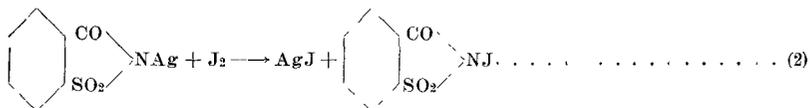
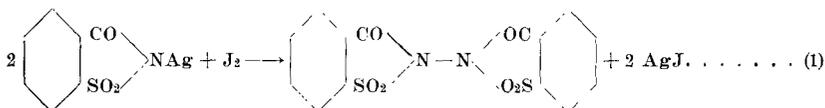
1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·3009 g.
Auswage 0·1572 g HgS.
Ber. für Hg₂J₂: 44·1% Hg.
Gef.: 45·04% Hg.

Zur Hg-Bestimmung wurde der Körper in Na₂S gekocht und aus der Lösung das HgS mit NH₄Cl ausgefällt. Nach diesen Versuchen verhält sich Hg-Succinimid wie Ag-Saccharin gegen Jod in Äther und CS₂; im ersten Falle erfolgt keine Umsetzung, im zweiten Falle bildet sich HgJ₂.

VI. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin.

Als naheliegende Gleichungen für die Umsetzung von Silbersaccharin zu AgJ boten sich die folgenden:



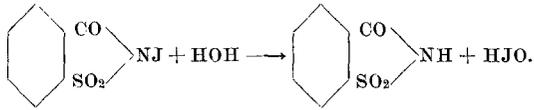
Nach der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Silbersaccharin wurde vom Bodenkörper filtriert, das Filtrat verdampft und das Jod auf dem Wasserbade wegsublimiert. Es blieb ein gelblicher Körper zurück, welcher mehrmals mit heißem Äther extrahiert wurde. Beim Verdampfen desselben hinterblieb eine gelbe Substanz. Diese war ihrem Ver-

halten nach Saccharin $\left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \right] \text{NH}$. Der Körper ist in kaltem

H₂O sehr wenig löslich, reagiert sauer und macht aus Na₂S₂O₃ Schwefel frei. Er ist ebenso wie Saccharin auf dem Sandbade sublimierbar. Wird er in einer starken Eprouvette auf zirka 220° erhitzt, so schmilzt er unter Dunkelfärbung, am oberen Rande kondensieren sich braune Tröpfchen, wobei der Geruch von Benzaldehyd und SO₂ auftritt. (Saccharin verhält sich bei starkem Erhitzen ebenso.) Sein Schmelzpunkt liegt bei 221° (Schmelzpunkt von Saccharin 220°). Sein Mischschmelzpunkt mit Saccharin war 224°.

Somit war das Vorliegen von reinem Saccharin erwiesen; die Gleichung (1) war also auszuschließen. Eine Umsetzung nach Gleichung (2) ließe die Bildung von Saccharin aus der

primär entstehenden Verbindung (III) $\left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \right] \text{NJ}$ gemäß



erklären. Für diese Reaktion spricht der folgende Versuch: Silbersaccharin wurde unter absolutem Äther, der eine zur völligen Jodidbildung nicht hinreichenden Menge Jod gelöst enthielt, so lange verrieben, bis der Äther farblos geworden war. Wurde nun etwas von dieser Flüssigkeit zu einer angesäuerten KJ-Lösung hinzugefügt, so trat reichliche Jodabscheidung ein, was auf das Vorhandensein von HOJ, bzw. bereits gebildeter HJO₂ schließen läßt.
