	Berechnet nach		Gerding fand		
	$C_{20}H_{11}O_{15}$	$C_{20}H_{10}O_{14}$	I.	II.	III.
C	47,80	49,61	49,28	49,92	49,84
H	4,38	4,13	4,62	4,62	4,62.

Das Physodin würde dann, ebenso wie die Usninsäure, die Kohlenstoff- und Wasserstoffmoleculé in dem Verhältnifs von 2 : 1 enthalten.

Greifswald, 25. August 1860.

Ueber Dijodessigsäure; von W. H. Perkin und B. F. Duppa *).

In einer früheren Mittheilung **) haben wir die Bildung und die Eigenschaften der Jodessigsäure beschrieben; wie man sich erinnert, wurde diese durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jodkalium auf bromessigsäures Aethyl erhalten, wobei jodessigsäures Aethyl entsteht, das wiederum mit Barytwasser behandelt wurde und jodessigsäures Baryum lieferte, das seinerseits mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Wir haben seitdem gefunden, dafs bei entsprechender Behandlung des dibromessigsäuren Aethyls Dijodessigsäure entsteht. Wir wollen hier zunächst angeben, in welcher Weise wir diese interessante Säure aus dem dijodessigsäuren Aethyl darstellten, dessen Beschreibung wir weiter unten geben.

Das dijodessigsäure Aethyl wird am besten in der Art zersetzt, dafs man es in einer Flasche mit einer kleinen

*) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 1.

**) Diese Annalen CXII, 125.

Quantität Kalkmilch schüttelt, welche letztere man in kleinen Portionen so lange zusetzt, bis der Geruch jener Aetherart nicht länger bemerkbar ist oder bei der Prüfung einer kleinen Menge der Flüssigkeit kein brennender Geschmack mehr empfunden wird. Das Gemenge von Kalkhydrat und der Lösung des neuen Salzes wird filtrirt und das auf dem Filter Bleibende erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gut ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr bei gelindem Erhitzen mit einem Tropfen saurer salpetersaurer Silberlösung Jodsilber ausscheidet. Die diiodessigsäures Calcium, Kalkhydrat und Alkohol enthaltende Lösung wird dann bei sehr gelinder Wärme eingedampft, bis sie eben zu krystallisiren beginnt. Diefs geschieht, um den vorhandenen Alkohol sich vollständig verflüchtigen zu lassen, welcher sonst die Ausscheidung der Säure beeinträchtigt und ausserdem die Zersetzung derselben begünstigt. Sollten sich in der Flüssigkeit schon einige Krystalle gebildet haben, so sind sie durch Zusatz von etwas Wasser wieder in Lösung zu bringen. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wird so viel verdünnte Salzsäure gesetzt (concentrirte Salzsäure zersetzt und löst auch die aus dem Kalksalz freiwerdende Säure), dafs gerade die Dijodessigsäure frei gemacht wird. Diefs wird daran erkannt, dafs bei weiterem Zusatz von etwas Säure zu einem Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglas keine weitere Trübung erfolgt. Die milchige Flüssigkeit läfst man nun ruhig stehen, wo die Säure sich als undeutliche Krystallmasse ausscheidet. An dem Boden des Gefäßes findet man gewöhnlich eine grofse Menge der Säure in der Form eines schweren gelben Oeles, welches nach einiger Zeit zu einer Masse von grofsen undurchsichtigen schwefelgelben Rhomboëdern erstarrt. Die Krystalle werden wiederholt mit etwas kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Die in dieser Weise dargestellte Säure ist eine schöne schwefelgelbe krystallinische Substanz von schwach saurem und hintennach metallischem Geschmack. Sie wirkt nicht so wie die entsprechende Bromverbindung auf die Haut. Sie ist nur wenig löslich in Wasser. Werden Krystalle der Säure an freier Luft liegen gelassen, so verschwinden sie allmählig, da die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigt. Oeffnet man eine Krystalle der Säure enthaltende Flasche, so macht sich ein schwacher, an Jod erinnernder Geruch bemerkbar. Erhitzt man die Säure auf Platinblech, so schmilzt sie, verflüchtigt sich theilweise und schwärzt sich unter reichlicher Entwicklung von Joddämpfen.

Alle von uns bis jetzt untersuchten Salze dieser Säure sind schwach gelblich, alle krystallinisch und luftbeständig, mit Ausnahme des Kalium- und des Natriumsalzes, welche zerfließlich sind.

Dijodessigsäures Calcium krystallisirt in seideartigen Nadeln von gelber Farbe; auf Platinblech erhitzt läßt es Jod entweichen.

Dijodessigsäures Baryum krystallisirt in großen blafs-gelben Rhomboëdern; es ist mäfsig löslich in Wasser und giebt beim Erhitzen Jod aus. Das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab 5,85 pC. C und 0,57 pC. H, entsprechend der Formel $\text{Ba, C}_4(\text{HJ}_2)\text{O}_4$, nach welcher sich 6,32 pC. C und 0,26 pC. H berechnen.

Dijodessigsäures Blei wird am besten dargestellt durch Zusatz einer Lösung von dijodessigsäurem Natrium zu einer Lösung von essigsäurem Blei; beide Lösungen sind sehr verdünnt anzuwenden. Nach wenig Augenblicken wird die Mischung trübe und rasch bildet sich eine erhebliche Menge eines krystallinischen Niederschlages, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist und mit diesem gut ausgewaschen werden mufs. Getrocknet ist dieser Niederschlag blafs-gelb

und unter dem Mikroskop zeigt er sich als aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend. Die Analysen ergaben der Formel $\text{Pb, C}_4(\text{HJ}_2)\text{O}_4$ entsprechende Resultate :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	5,79	5,68	5,71	5,71
Wasserstoff	0,26	0,67	0,43	0,51
Jod	61,24	—	—	—
Sauerstoff	7,72	—	—	—
Blei	24,99	24,53		

Dijodessigsäures Silber erhält man durch Zusatz einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von dijodessigsäurem Natron. Man wendet zweckmäfsig verdünnte Lösungen an, da der Niederschlag sich dann langsamer und besser krystallisirt bildet. Der Niederschlag mufs mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und im leeren Raume getrocknet werden. Er ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich bei mäfsigem Erhitzen auf Platinblech unter schwacher Explosion und Verflüchtigung von 1 Aeq. Jod zersetzt. Beim Kochen spaltet sich dieses Salz rasch zu Jodsilber und Jodglycolsäure. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $\text{Ag, C}_4(\text{HJ}_2)\text{O}_4$:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	5,73	5,82		
Wasserstoff	0,23	0,30		
Jod	60,52	59,98	60,57	
Silber	25,78	25,45	25,78	25,50
Sauerstoff	7,74	—		

Dijodessigsäures Aethyl. — Zur Darstellung dieser Substanz wird zweckmäfsig ein ähnlicher Apparat, wie man ihn zur Darstellung von reinem Tannin anwendet, genommen, in welchem nämlich die Flüssigkeit destillirt und wieder condensirt zurückfliesst; das Jodkalium wird in die weite Röhre und das dibromessigsäure Aethyl nach vorgängigem Mischen

mit seinem dreifachen Volum Alkohol in die Flasche gebracht. Der Apparat wird dann auf ein Wasserbad gebracht und sein Inhalt so lange im Sieden erhalten, bis die ganze Menge des Jodkaliums durch das stete Durchfiltriren des Alkohols aufgelöst ist. Auf 1 Aeq. des dibromessigsuren Aethyls sind 2 Aeq. Jodkalium anzuwenden. Die Flasche wird dann losgemacht, eine gekrümmte Röhre auf sie gesteckt und aus ihrem Inhalt der Alkohol abdestillirt (dafs dieses geschehen ist daran bemerkbar, dafs nun die übergelassene Flüssigkeit sich milchig trübt). Die Flasche wird dann geöffnet und ein Tropfen der in ihr unten befindlichen öligen Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak geprüft, welches die Flüssigkeit sogleich zu dem Amid umwandelt, das bei dem Erhitzen mit etwas Braunstein und Schwefelsäure Jod entwickelt. Sollte der Dampf nicht gut gefärbt und die Krystalle weich sein, so ist dies ein Zeichen, dafs noch etwas dibromessigsaurer Aethyl unzersetzt zurückblieb, und dann ist das Digeriren mit Alkohol nochmals vorzunehmen, bis sich bei der beschriebenen Probe rein aussehende Joddämpfe entwickeln. Wenn die Zersetzung des dibromessigsuren Aethyls als beendet erkannt ist, gießt man den Inhalt der Flasche in ein Probirglas, nimmt die unten befindliche ölige Flüssigkeit mittelst einer Pipette heraus und wäscht sie gut mit Wasser; dann schüttelt man sie mit etwas Quecksilber, wo die von etwas aufgelöstem Jod herrührende dunkle Färbung rasch verschwindet.

So dargestellt ist das dijodessigsaurer Aethyl eine gelbliche Flüssigkeit von heifsend brennendem Geschmack, welche Augen und Nase heftig angreift. Es ist unlöslich, oder doch fast unlöslich, in Wasser; durch Ammoniak wird es rasch zu Dijodacetamid umgewandelt.

Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, da ihr so bestimmtes chemisches Verhalten eine Analyse als unnöthig erscheinen liefs.

Dijodacetamid. — Wie schon erwähnt bildet sich diese Substanz bei dem Zusammenbringen von wässerigem Ammoniak mit der eben beschriebenen Aetherart. Sie ist schwer löslich, von blafsgelber Farbe. Die Analysen ergaben der Formel $C_4(H_3J_2)NO_2$ entsprechende Zahlen :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	7,72	8,25	7,98
Wasserstoff	0,96	1,11	1,18
Jod	81,65	—	—
Stickstoff	4,52	4,68	—
Sauerstoff	5,15	—	—

Da wir bei den Jodbestimmungen beträchtliche Schwierigkeiten fanden, wollen wir noch mittheilen, wie die hier angegebenen Zahlen erhalten wurden.

Nachdem wir alle in den Handbüchern beschriebenen Methoden versucht hatten, kam uns der Gedanke, ob sich nicht vielleicht das Jod aus der Dijodessigsäure durch Wasserstoff im Entstehungszustande möge ausscheiden lassen. Zunächst war eine vollständige Lösung eines Salzes in irgend einer Flüssigkeit ohne Anwendung von Wärme zu erhalten. Wir wählten das Silbersalz, suspendirten es in Wasser und fügten einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu, wo sofort eine klare Lösung entstand. Dann setzten wir etwas metallisches Zink zu, welches das Silber metallisch ausfällte und wobei sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung einer kleinen Menge Jodsilber gelb färbte. Bei sehr kurzem Umrühren wurde dieses zersetzt und die Flüssigkeit ganz klar. Das metallische Zink und Silber wurden dann abfiltrirt und wiederholt mit etwas Wasser gewaschen, dem zum Gelöthalten des Zinkoxyds einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren. Die Flüssigkeit wurde dann in gewöhnlicher Weise mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber zur Ausfällung des Jods behandelt.