Gehalt der Flüssigkeit betrug demnach $\frac{1}{735}$. — Kühlt man die Kieselflussssäure gut ab, z. B. durch ein Gemisch von roher Salzsäure und Glaubersalz, so steigt der Gehalt an HO_2 leicht auf das Doppelte und darüber. 25 Grm. HO_2 -haltige Flüssigkeit in angedeuteter Weise dargestellt, entfärbten 35 CC. übermangansaures Kali, entsprechend 0,07 Grm. HO_2 . Der Gehalt an HO_2 betrug hiernach $\frac{1}{357}$. — Durch Eintragen von KO_3 in Weinsäure erhält man ebenfalls verhältnißmäßig recht reiche Lösungen an HO_2 , deren Gehalt aber, der freien Weinsäure wegen, nicht durch Uebermangansäure, sondern auf jodometrischem Wege zu bestimmen ist.

Das vorstehende Verfahren, reine und verhältnißmäßig concentrirte HO_2 -haltige Flüssigkeiten darzustellen, dürfte sich, wegen der Leichtigkeit und Schnelligkeit der Darstellung, besonders für Vorlesungsversuche, vielleicht auch für andere Zwecke empfehlen.

Ueber die Einwirkung der Jodsäure auf einige organische Verbindungen;

von Dr. *Hermann Peltzer*.

Zu den folgenden Versuchen über die Einwirkung der Jodsäure auf organische Verbindungen wurde ich durch eine Reaction der Chlorsäure auf Benzol veranlaßt. Letztere wollte ich mit Salpetersäure als Oxydationsmittel des Benzols anwenden, und zwar in der Art, daß ich Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht im Verhältniß von 2 Aequivalenten auf 1 Aequivalent chlorsaures Kalium und mehr denn 1 Aeq. Benzol bei Gegenwart von salpetersaurem Silber einwirken

liefs. Die Reaction tritt bald beim Umschütteln ein und wird anfangs sehr heftig : reichliche Gasentwicklung und starke Temperaturerhöhung findet statt, so dafs Abkühlung nöthig ist. Chlorsilber scheidet sich hierbei zwar ab, aber es wird nicht alles Chlor vom Silber gebunden, sondern das Chlor tritt mit dem Benzol in Wechselwirkung, ja die Gegenwart des Silbers ist sogar überflüssig oder schädlich, da ohne Silber die Reaction auf gleiche Art verläuft und dasselbe Product entsteht. Es ist dieses ein bräunlich gefärbtes Oel, welches fast dasselbe spec. Gewicht wie Wasser hat, und gewürzhaft, bald aber unangenehm reizend riecht. Zur Reindarstellung wurde es mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade im trockenen Kohlensäurestrom vom restirenden Benzol befreit. Es läfst sich nicht unzersetzt destilliren; das Thermometer steigt plötzlich über 250° C. und es destillirt unter Zersetzung der Substanz eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit über, im Rückstande bleibt kohlige Substanz.

Die Analyse führte zu der Formel :

Bei dieser Reaction liefs sich kein intermediäres Oxydationsproduct nachweisen; die Chlorsäure hat hier also, wenn man von der gleichzeitigen Einwirkung der Salpetersäure absieht, chlorirend gewirkt und ihr Sauerstoff verbrennt einen Theil der Substanz zu den letzten Oxydationsproducten, zu Kohlensäure und Wasser. Die Reaction erfolgt nach dem Schema :

Es lag die Vermuthung nahe, dafs die Jodsäure eben so einwirken müsse und dafs so die Bildung vieler bis jetzt noch nicht darstellbarer Jodverbindungen ermöglicht werde, und zwar diefs um so mehr, weil das Auftreten von redu-

cirend wirkendem Jodwasserstoff durch den freiwerdenden Sauerstoff verhindert werden mufs. In der That verläuft bei der Jodsäure die Reaction ebenfalls wesentlich nach dem Schema :

der freiwerdende Sauerstoff wirkt sich auf einen Theil der Substanz und verwandelt diesen, ohne Bildung intermediärer Oxydationsproducte, in Kohlensäure und Wasser. Würde sich vorübergehend Jodwasserstoff bilden, so müfste dieser nach folgender Gleichung zersetzt werden :

Ich gehe jetzt zu einer nur *vorläufigen* Mittheilung und kurzen Beschreibung meiner noch *unvollständigen* Versuche über *).

Das durch Einwirkung der Chlorsäure und Salpetersäure auf Benzol entstehende Oel von der Zusammensetzung $\epsilon_{12}H_{10}N\Theta_2Cl$ wird durch Alkalien, kohlensaure Alkalien, Barythydrat leicht zersetzt, jedoch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, ein reines Zersetzungsproduct auf diesem Wege zu erhalten; die Analysen gaben mir keine befriedigenden Resultate; es ist auch noch Stickstoff vorhanden, ob als Verunreinigung, lasse ich dahin gestellt; eine Bestimmung gab nur 1,9 pC. N. Die Einwirkung scheint übrigens sehr weit zu gehen. Wenn man die ursprüngliche Substanz in weingeistiger Lösung mit Barytwasser digerirt, so entsteht neben Chlorbaryum eine braune Fällung, eine Barytverbin-

---

*) Ich thue dieses nur nothgedrungen, weil ich durch mündliche Mittheilung zufällig erfahren habe, daß Prof. Kekulé denselben Gegenstand bearbeitet und auf ähnliche Weise Jodphenyl dargestellt hat. Die Publication desselben ist mir unbekannt, da ich mir die *Berichte der Academie in Brüssel*, worin sie enthalten ist, noch nicht habe verschaffen können.

dung, die theilweise gelöst ist. Durch Fällung des überschüssigen Baryts aus der Lösung mit Kohlensäure, des gebundenen Baryts mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Aether wird eine braune syrupartige Masse ausgezogen, die eigenthümlich riecht und nach längerem Stehen unter der Luftpumpe Krystalle absetzt. Sie giebt keine Reaction auf Phenylalkohol (z. B. die violette Färbung des ätherschwefelsauren Salzes mit Eisenchlorid). Dieselbe syrupartige Masse erhält man durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung, in beiden Fällen aber ist die Ausbeute gering. Eben so wenig wie die Analyse dieser Substanz gab mir die Analyse der Verbindung, die durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus ihr entsteht, ein bestimmtes Resultat. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure und nach der Digestion dieser Lösung auf dem Wasserbade, Erkalten, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Calcium oder Baryum erhält man in Lösung ein Calcium- oder Baryumsalz, die nach dem Eindampfen der Lösung als braune, getrocknet spröde, aber rasch zerfließliche Salze zurückbleiben.

Es scheint sich hier eine interessante Verbindung zu bilden, deren Untersuchung in Folge der geringen Ausbeute und der schwierigen Reindarstellung mit Hindernissen zu kämpfen hat, die ich aber noch zu überwinden hoffe; allem Anschein nach bilden sich nämlich wasserstoffreichere Körper.

Andere Derivate aus der primären Verbindung darzustellen habe ich mit eben so wenigem Erfolge versucht, so z. B. mit Essigsäurehydrat und essigsaurem Natrium; mit Essigsäurehydrat und essigsaurem Silber; oder essigsaurem Blei im Kolben und im zugeschmolzenen Rohr; endlich durch Reduction mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Jodsäure und Benzol. — Die Jodsäure habe ich anfangs direct als freie Säure angewandt, denselben Dienst leistet

aber ein jodsaures Salz, das durch eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das jodsaure Salz stellt man sich am Besten dar, indem man chlorsaures Kalium mit Jod, ziemlich viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure zusammenbringt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction beruht im Wesentlichen auf der Deplacirung des Chlors durch Jod; als bestes Verhältniß nimmt man nahezu gleiche Gewichtstheile Jod und chlorsaures Kalium (etwa 42 : 40); man verdampft zur Trockne, erhitzt wieder mit Wasser und erhält dann durch Einengen und Erkalten der Flüssigkeit die größte Menge des (neutralen und sauren) jodsauren Salzes krystallinisch abgeschieden.

Diese kann man nochmals umkrystallisiren und trocknet sie dann scharf.

Jodphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, entsteht durch längeres Erhitzen von Benzol mit Jodsäure oder einer Mischung von jodsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr, bis in demselben kein Druck mehr entsteht (Verhältniß : 1 Gewichtstheil Benzol und 2 Gewichtstheile Jodsäurehydrat : oder 1 Benzol und 2,5 jodsaures Salz mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure). Das beim Aufblasen des Rohres entweichende Gas ist Kohlensäure.

Das entstandene rothe Oel wird mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Aether extrahirt, von diesem durch Destillation im Wasserbade befreit und getrocknet. Es ist ein gelblich-weißes, aber bald sich röthlich färbendes Oel, viel schwerer wie Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol und nicht ganz unlöslich in Wasser, dem es seinen eigenthümlichen Geruch mittheilt. Den Siedepunkt habe ich noch nicht genau bestimmt; bei einem vorläufigen Versuche destillirte es unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung von kohliger Materie; das Thermometer stieg rasch bis gegen 200°C . Nach den Angaben von

Schützenberger, welcher das Jodphenyl zuerst durch Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natrium dargestellt hat (Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1861, S. 349 und für 1862, S. 251), liegt der Siedepunkt bei 185° C. und die gefundene Dampfdichte ist 7,36.

Das Jodphenyl wird von Kalihydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht angegriffen; Natriumamalgam regenerirt aus ihm Benzol; Essigsäurehydrat (in welchem sich Jodphenyl löst) und essigsäures Natrium wirken auch im zugeschmolzenen Rohr nur schwierig ein; auch mit Cyansilber geht die Bildung des Cyanphenyls nur langsam vor sich; es entsteht ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel, das mit Kalihydrat erhitzt unter Ammoniakentwicklung *Benzoësäure* liefert.

Bei der Darstellung des Jodphenyls entsteht auch eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers; unter dem Mikroskop zeigen sich garben- und büschelförmig vereinigte breite Nadeln; es ist dieses vielleicht der in der oben citirten Abhandlung als $C_6H_4J_2$ angegebene Körper.

Naphtalin und Jodsäure. — Die Reaction geht ziemlich leicht bei mäßigem Erhitzen vor sich; es bildet sich eine schwere dicke braune Flüssigkeit und ziemlich viel Kohlensäure. Ein Ueberschuss an Jodsäure ist zur vollständigen Umänderung des Naphtalins nöthig, da sich dieses sonst nicht leicht entfernen läßt. Das Product wird am Besten mit kohlensaurem Natrium und mit Wasser gewaschen, und zuletzt vom Wasser durch Auflösen in Aether und Abheben getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine schwere braune, nach Jod und Naphtalin riechende Flüssigkeit, die der Analyse zufolge größtentheils aus *Jodnaphtyl*, $C_{10}H_7J$, zu bestehen scheint und nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Kali zu einer syrupartigen Masse wird,

falls sie nicht ganz rein ist; ihre vollständige Reinigung ist mir einstweilen noch nicht gelungen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge, Zusatz von Wasser und Salzsäure (zur Zersetzung der Kaliumverbindung des Alkohols) und Extraction mit Aether erhält man kleine, helle Krystallblättchen, die allmählig aus dem unreinen Auszuge krystallisiren und wohl mit der von Griefs als Naphylalkohol $C_{11}H_9O$ angesprochenen Substanz identisch sind. Griefs hat dieselbe aus der aus salpetersaurem Naphthalidin und salpetriger Säure resultirenden Verbindung Salpetersäure-Diazonaphthal ($C_{10}H_6N_2 \cdot NHO_3$) durch Zersetzung mit kochendem Wasser erhalten (Chem. Centralblatt, 1863, S. 126).

Anstatt die Einwirkung der Jodsäure bei erhöhter Temperatur im zugeschmolzenen Rohr vor sich gehen zu lassen, kann man sich der concentrirten Schwefelsäure zur Zersetzung des jodsauren Salzes bedienen und die Reaction im Kolben vornehmen. Sie verläuft bei zweckmäßiger Verdünnung der Schwefelsäure (1 Thl. Wasser, 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure) so ruhig und allmählig, daß man bei fortwährendem Umschütteln mitunter gelinde erwärmen muß. Aus 1 Gewichtstheil Naphtalin und 2 Gewichtstheilen jodsaurem Salz mit viel Schwefelsäure erhält man ein naphtalinfreies und ziemlich reines Jodid, das nur etwas Jod gelöst hat und leicht zurückbehält. Jodphenyl läßt sich eben so darstellen; ja dieser bequemere Weg dürfte überhaupt zu einer ergiebigeren und reineren Darstellung der Jodide führen.

Benzoësäure und Jodsäure. — Auf Benzoësäure wirkt die Jodsäure eben so ein, wie auf die beiden Kohlenwasserstoffe; es bildet sich unter starker Kohlensäureentwicklung Jodbenzoësäure, $C_7H_5JO_2$. — Es ist dieß wohl die beste Methode ihrer Darstellung. Griefs hat sie zuerst erhalten durch Zersetzung des Azobenzalanins mit Jodwasserstoff, und ganz

kürzlich haben D. Kunze und H. Hübner (diese Annalen CXXXV, 106) sie einer weiteren Untersuchung unterworfen, von welcher ich in Folge dessen abgesehen habe. Mir scheint das wesentlichste Moment zu sein, daß auf obige Weise die Jodbenzoësäure direct dargestellt werden kann.

Die Benzoësäure wird mit einem Ueberschuß von jodsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (wenigstens 1 Theil Benzoësäure auf 2 Thle. jodsaures Salz) im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, bis kein Druck mehr entsteht (hierzu ist längere Zeit erforderlich; der Druck ist anfangs sehr stark). Die gebildete zusammengebackene gelbliche und rothe Masse wäscht man mit Wasser und etwas schwefliger Säure ab, kocht darauf kurz mit Wasser und gießt dieses noch ziemlich warm ab. Darauf wird der Rückstand mit ganz verdünntem Alkohol ausgewaschen und mit kohlen-saurem Baryum auf dem Wasserbade digerirt, die ganz heifse Lösung abfiltrirt und die erste Krystallisation zur Reindarstellung der Säure benutzt, welche aus der Lösung des Salzes in heifsem Wasser durch Salzsäure in feinen, weissen, äufserst leichten Krystallen gefällt wird und beim Erkalten sich fast vollständig ausscheidet. Diese Methode ist freilich umständlich und mit Verlust verbunden; ich habe sie auch nur befolgt, weil ich sicher gehen und ganz reine Säure zur Analyse darstellen wollte.

Die Analyse des Barytsalzes entsprach der Formel :

freie Säure dem entsprechend zusammengesetzt : $\text{C}_7\text{H}_4\text{J}\left\{\begin{array}{l} \text{H} \end{array}\right\}\Theta.$

Die Eigenschaften der freien Säure, so weit ich sie untersucht habe, stimmen mit den in der oben citirten Abhandlung angegebenen überein; ich gebe nur als Ergänzung an, daß sie sich unter dem Mikroskop als aus warzenförmig ver-

einigten Nadelchen bestehend zeigt; das Baryumsalz stellt kleine glänzende Krystallnadeln dar und das Ammoniumsalz büschelförmig vereinigte platte Nadelchen. Das Ammoniumsalz giebt folgende Reactionen :

Mit salpetersaurem Silber entsteht ein schwerer weißer körniger Niederschlag, der in kochendem Wasser etwas löslich ist: mit essigsauerm Blei ein weißer, beim Kochen leicht löslicher Niederschlag; mit Sublimatlösung entsteht ebenfalls eine weiße, mit Kupfervitriol eine bläuliche Fällung. Der Niederschlag mit Eisenchlorid ist weißlich, mit einem Stich in's Gelbliche und wird beim Erhitzen braun; er könnte vielleicht zur Unterscheidung der Jodbenzoësäure von der Benzoësäure dienen.

Versuche über die Einwirkung der Jodsäure auf Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, habe ich auch begonnen; die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich und bei mäßigem Erwärmen bildet sich ein dunkel gefärbtes jodhaltiges Oel und Harz.

Außerhalb der s. g. aromatischen Gruppe stehende Körper werden wahrscheinlich auf andere Weise angegriffen; ich wollte dieß zunächst bei der Weinsäure und dem Glycerin untersuchen. Würde aus Glycerin ein Substitutionsproduct entstehen, $C_3H_4J \left\{ \begin{smallmatrix} \\ H_3 \end{smallmatrix} \right\} \Theta_3$, so wäre vielleicht eine bequeme Methode zur Darstellung der interessanten, von Carius neuerdings (diese Annalen CXXXIV, 71) dargestellten zuckerähnlichen Körper gefunden worden. Die Zersetzung scheint aber anders zu verlaufen. Es bildet sich unter reichlicher Jodabscheidung eine geringe Menge einer leichten jodhaltigen Flüssigkeit und eine stark sauer reagirende Säure; ob diese nun Glycerinsäure ist oder eine andere, wird die weitere Untersuchung ergeben.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius, 15. August
1865.