

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Ueber Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol

Heilbronner, Martin

1897

Einleitung

[urn:nbn:de:bsz:31-280290](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-280290)

Einleitung.

Victor Meyer und W. Wachter¹⁾ hatten die Absicht die o-Jodbenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{J} \\ \text{<} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu nitrieren. Sie erhielten bei dieser Reaktion jedoch statt der zu erwartenden Nitrojodbenzoësäure eine Verbindung, welche vollkommen stickstofffrei war.

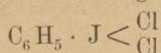
Dieser überraschende Fund erhielt noch ein ganz erhöhtes Interesse durch das merkwürdige Verhalten der neuen Verbindung. Dieselbe erwies sich als eine Säure, bildete atlasglänzende Blättchen von unscharfem Schmelzpunkt und zeigte sich als ein stark oxydierend wirkender Körper, welcher leicht seinen Sauerstoff abgibt und aus Jodkalium quantitativ Jod ausscheidet.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{JO} \\ \text{<} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, und die Entdecker hatten in der Verbindung den ersten Repräsentanten einer neuen Klasse aromatischer jodsubstituierter Carbonsäuren gefunden. Die neue Säure erhielt den Namen Jodosobenzoësäure und für Verbindungen, in denen die Gruppe JO enthalten ist, wurde ganz allgemein der Name Jodosverbindungen vorgeschlagen in Hinsicht auf die Gruppe NO, deren Bezeichnung als Nitrosogruppe allgemein geläufig ist.

Die Jodosobenzoësäure wurde alsdann durch Paul Askenasy²⁾ und V. Meyer genauer untersucht und es gelang,

1) Berl. Ber. 25, 2632. 2) Berl. Ber. 26, 1354.

dieselbe auch auf anderem Wege durch direkte Oxydation der o-Jodbenzoësäure mit Permanganat zu erhalten. Ein dritter Weg zu der Jodosobenzoësäure führte über das Jodidchlorid der o-Jodbenzoësäure, welches beim Behandeln mit Kali in die Jodosobenzoësäure übergeführt werden konnte. Die Jodidchloride gehören einer Klasse aromatischer Verbindungen an, welche 1886 von Willgerodt¹⁾ entdeckt wurden und als deren einfachster Repräsentant die Verbindung



anzusehen ist. Willgerodt untersuchte die Substanz zunächst nicht genauer, durch die Entdeckung V. Meyers jedoch angeregt, unterwarf er seine Verbindung der Einwirkung von Kali und es gelang ihm in der That einen Körper zu erhalten, welcher in die Klasse der von V. Meyer entdeckten Jodosverbindungen gehört. Er erhielt aus dem Jodidchlorid Jodosobenzol der Formel C_6H_5JO entsprechend.

In ganz analoger Weise lieferte das Jodidchlorid der o-Jodbenzoësäure, wie oben gezeigt, beim Behandeln mit Kali Jodosobenzoësäure.

Weiterhin haben C. Hartmann und V. Meyer ein höheres Oxydationsprodukt der Jodosobenzoësäure die Jodobenzoësäure dargestellt und beschrieben. Es zeigte sich, dass die Jodobenzoësäure stark saure Eigenschaften besitzt und mit Natronlauge in Benzoësäure und Jodsäure zerfällt.

Um die Frage experimentell zu prüfen, ob die o-Stellung des Jodatoms unbedingt zum Zustandekommen der Jodosbildung nötig sei, wurden die m- und p-Jodbenzoësäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es zeigte sich bei den letztgenannten Säuren jedoch merkwürdigerweise, dass die Salpetersäure nitrierend wirkt, während Permanganat nicht oxydierend wirkt. Man nahm daher an, dass das Jodbenzol durch den Eintritt einer dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatom in die Jodosgruppe zu verwandeln. Dies gilt in-

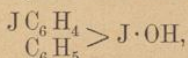
1) Berl. Ber. 19, Ref. 139.

dessen nur mit der Einschränkung, dass nicht weitere negative Gruppen im Molekül vorhanden sind.

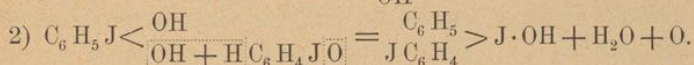
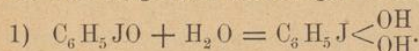
Nun hatte V. Meyer die Absicht, die dem Jodosobenzol zu Grunde liegende anorganische Verbindung



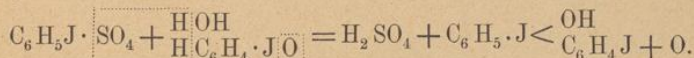
darzustellen. Dem basischen Charakter des Jodosobenzols zu Folge müsste auch diese Verbindung eine Base sein, ganz entgegengesetzt der entsprechenden Chlorverbindung $\text{Cl}\cdot\text{OH}$ (unterchlorige Säure). Zu diesem Zwecke trugen V. Meyer und C. Hartmann¹⁾ in konzentrierte Schwefelsäure Jodosobenzol ein, und erhielten zwar nicht die gesuchte Verbindung, sondern das Sulfat einer jodhaltigen Base von der Konstitution²⁾



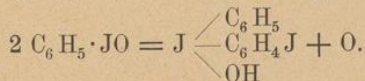
die nach folgenden Gleichungen entsteht:



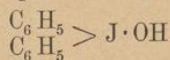
Durch folgende Gleichung wird das thatsächlich in der Lösung vorhandene Sulfat des Jodosobenzols zum Ausdruck gebracht:



Zusammengezogen lautet die Gleichung:



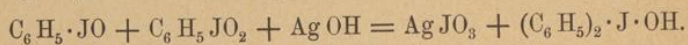
Auf einem anderen Wege konnten sie die dieser Verbindung zu Grunde liegenden Körper von der Formel



1) Berl. Ber. 27, 427, 502, 1592. 28, 97, 99.

2) Berl. Ber. 27, 431.

darstellen. Behandelt man nämlich ein Molekül Jodosobenzol und ein Molekül Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man unter Abspaltung von jodsaurem Silber, Diphenyljodoniumhydrat, wie die Gleichung zeigt:



Diese letzteren Verbindungen leiten sich von dem hypothetischen Körper $\text{H}_2\cdot\text{J}\cdot\text{OH}$ ab, der eine dem Hydroxylamin analoge Zusammensetzung besäße. Geh. Rat Prof. Dr. V. Meyer hatte mich beauftragt diese beiden letzten Reaktionen auf das o-Jodoso- und o-Jodotoluol anzuwenden.

Die Ergebnisse lasse ich folgen.