

nicht im Stande zu erklären. Es scheint mir wahrscheinlich, dass er von Gelseminin ausgegangen ist und irgend ein krystallisbares Zersetzungssproduct daraus dargestellt hat. Dass die zwei von mir untersuchten Alkaloide nicht Zersetzungssproducte sind, geht daraus hervor, dass die physiologischen Wirkungen denjenigen der Pflanze entsprechen.

Pharmakologisches Institut Strassburg.

330. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber Jodo-benzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Wie schon in der Abhandlung von Askenasy und Victor Meyer (Ueber Jodosobenzoësäure¹⁾) erwähnt wurde, gelang es uns, durch Oxydation dieser Säure mit alkalischer Permanganatlösung die Jodo-benzoësäure darzustellen. Die Beschreibung ihrer Darstellung sowie einiger Derivate dieser Säure sei in den folgenden Zeilen gegeben.

Darstellung der Säure.

10 g Jodosobenzoësäure werden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (4.1 g) und 2000 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g Natron auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt.

Man trennt nun von dem ausgeschiedenen Braunstein, dampft auf 550 ccm ein und säuert die auf 30° C. abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei fällt *o*-Jodbenzoësäure aus, die sofort durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden muss. Verfährt man genau nach diesen Angaben, so scheidet sich — meist langsam — aus diesem Filtrat bei völliger Erkalten die Jodo-benzoësäure in sehr kleinen glänzenden Nadeln in einer Ausbeute von 3.5—4.5 g aus.

Da die drei Säuren, welche nach beendeter Reaction immer vorhanden sind — Jodo-benzoësäure, unveränderte Jodosobenzoësäure und *o*-Jodbenzoësäure — in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur geringe Unterschiede aufweisen, so ist es zur Erlangung einer reinen Jodosäure unbedingt nötig, genau bei der angegebenen Concentration und Temperatur anzusäuern und zu filtriren. Andernfalls erhält man immer Säuregemische, die nicht leicht zu trennen sind.

Trennung der *o* Jod-, Jodoso- und Jodo-benzoësäure.

Nur auf folgende Weise gelang uns diese Trennung: *o*-Jodbenzoësäure lässt sich durch ihre Löslichkeit in Äther von den beiden an-

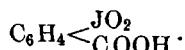
¹⁾ Diese Berichte 26, 1354.

dern Säuren, die darin fast ganz unlöslich sind, trennen. Eine Scheidung der Jodoso- von der Jodbenzoësäure lässt sich auf die leichte Zersetzung des Ammoniaksalzes der ersteren begründen. Dampft man eine ammoniakalische Lösung beider Säuren zur Trockne, so enthält der Rückstand neben jodbenzoësaurem Ammon freie Jodososäure, die durch ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser von dem jodosaueren Ammoniak getrennt wird, welch letzteres durch verdünnte Schwefelsäure reine weisse Jodosäure — bei geeigneter Concentration in guten Kryställchen — abscheidet.

Eigenschaften der Säure.

Je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials erhält man die Säure in weissen bis hellgelben Nadeln, welche sich bei etwa 233° mit scharfem Knall zersetzen. Im Schmelzpunktsrörchen explodirt die Substanz so heftig, dass dieses meist in kleine Splitter zerschlagen wird, während sie auf dem Platinblech in kleineren Mengen nur verpufft. Die Säure färbt sich im Lichte allmäglich röthlich. Sie ist im Gegensatz zur Jodosoverbindung, die ja eine äusserst schwache Säure ist, von stark sauren Eigenschaften. Sie zeichnet sich vor jener durch ihren intensiv sauren Geschmack aus, sowie durch ihre Fähigkeit, Kohlensäure aus ihren Salzen unter heftigem Aufbrausen frei zu machen. Demgemäß erzeugt auch Kohlensäure in der wässrigen Lösung des jodbenzoësauren Baryts keinen Niederschlag, während ja die Jodososäure vollständig abgeschieden wird. Sie ist in Wasser etwas leichter löslich, als die Jodososäure und röhrt Laicus stark.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Die Analyse wurde wie bei der Jodososäure durch Umsetzung mit angesäuerter Jodkaliumlösung, welche auch hier quantitativ in der Kälte verläuft, ausgeführt.

0.1370 g Substanz schieden eine Jodmenge ab, zu deren Titrirung 19.4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung verbraucht wurden.

Analyse: Ber. Procente: activer O 11.43.

Gef. » » » 11.33.

Die hierbei abgeschiedene Jodbenzoësäure (ein kleiner Theil bleibt gelöst und muss durch Ausäthern gewonnen werden) betrug 0.1214 g.

Analyse: Ber. Procente: Jodbenzoësäure 88.57.

Gef. » » 88.61.

Salze der Jodbenzoësäure.

Das Silbersalz wird gewonnen, indem man die Säure in möglichst wenig Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak auf dem

Wasserbade vertreibt und nun die ziemlich concentrirte Lösung mit Silbernitrat fällt. Man erhält das Salz als amorphen weissen Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist und aus heissem Wasser nach dem Erkalten (sehr langsam) in kleinen gelblichen Blättchen, die zu Rosetten zusammentreten, krystallisiert. Das Salz explodirt, im Schmelzpunktstörerchen erhitzt, sehr heftig unter Ausscheidung von Joddämpfen. Die Analyse wurde auf zwei Weisen ausgeführt.

1. Das gewogene Silbersalz wurde mit schwach angesäuertem Jodkaliumlösung behandelt und das ausgeschiedene Jodsilber abfiltrirt. Das Filtrat wurde, da etwas Jodsilber gelöst geblieben war, nach dem Eindampfen drei Mal mit reiner rauchender Salpetersäure abge-raucht, mit Wasser aufgenommen und filtrirt, worauf der zurückbleibende Niederschlag, nachdem er mit heissem Wasser gut ausgewaschen war, mit dem anfangs ausgeschiedenen Jodsilber vereinigt und gewogen wurde.

Analyse: Ber. Procente: Ag 27.91.
Gef. » » 27.13.

Das Silbersalz wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber ausgefällt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 27.91.
Gef. » » 27.21.

Die bei beiden Analysen gefundenen Zahlen stimmen zwar genau untereinander, aber nur mangelhaft auf das wasserfreie Salz, sie würden aber beide genau der Formel $C_6H_4\overset{JO_2}{<}COOAg + \frac{1}{2} aq$ entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 27.27.
Gef. » » 27.13; 27.21.

Das Barytsalz, mittels Baryumcarbonat erhalten, hinterbleibt beim Eindampfen als weisse amorphe Masse.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ba 19.71.
Gef. » » 19.42.

Das Kalksalz gleicht dem Barytsalz.

Das Bleisalz wird durch Fällung als dicker weisser Niederschlag erhalten, ebenso das Quecksilberoxydulsalz.

Mit Kupfer-, Mangan- und Nickelsalzen gibt das Ammoniaksalz keine Niederschläge.

Einwirkung von wässrigem Alkali.

0.5 g Säure wurden mit der gleichen Menge Natron und $2\frac{1}{2}$ ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich weisse Nadeln einer anorganischen Substanz ab, die sich als jodsaurer Natrium erwiesen.

Analyse: Ber. Procente: Na 11.62.

Gef. » » 11.08.

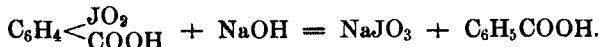
Activ. O (durch Jodtitrirtung ermittelt):

Analyse: Ber. Procente: O 24.24.

Gef. » » 23.03.

Aus der Mutterlauge wurde durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether Benzoësäure isolirt.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Salicylsäure entsteht nicht — ein auffallender Gegensatz zum Verhalten der Jodososäure, welche, obwohl sauerstoffärmer, mit alkoholischem Alkali nicht Benzoësäure, sondern Salicylsäure liefert.

Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure. — Anhydrid der Jodosobenzoësäure.

Zum Zwecke der Darstellung eines Aethers der Jodosäure wurden 0.5 g derselben in 4 ccm Methylalkohol suspendirt und unter Eiskühlung ein langsamer Strom trockner Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Allmählich löst sich die Säure unter Auftreten eines schwachen Chlorgeruchs auf. Nach vollkommener Sättigung mit Salzsäure scheidet sich jedoch wieder ein weisser krystallinischer Körper ab, der mit Eisstückchen in amorphem Zustande vollständig aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann. Derselbe ist unlöslich in kohlensaurem Natron und in verdünnten Alkalien; er scheidet Jod aus Jodkalium ab und reagirt beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Jodososäure.

Zur Analyse wurde er, da er nur sehr schwierig umzukristallisiren ist, mit Sodalösung zerrieben, filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Der Schmelzpunkt des — nicht umkristallirten — Körpers liegt bei 219—220°.

Das durch 0.1969 g Substanz ausgeschiedene Jod verbrauchte 15.9 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung.

Analyse: Ber. für Jodososäureanhydrid.

Procente: activ. O 6.27.

Gef. » » 6.50.

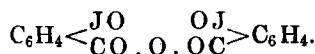
Eine Jodbestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. für Jodososäureanhydrid.

Procente: J 49.80.

Gef. » » 50.59.

Nach Zusammensetzung und Reactionen muss dem Körper folgende Formel zugeschrieben werden:



Einwirkung von Aethylalkohol und Salzsäure.

In der Erwartung, dass bei Ersatz des Methylalkohols durch Aethylalkohol derselbe Körper — das Jodososäureanhydrid — entstünde, wurde dieser Versuch zur Bestätigung unserer Annahme obiger Formel angestellt. Das Reactionsproduct war jedoch ein ganz anderes. Wir erhielten — obgleich möglichst unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde — nach dem Sättigen mit Salzsäure eine Krystallisation von *o*-Jodbenzoësäure. Auch die alkoholische Lösung lieferte bei dem Zersetzen mit Eis nur diese Säure. Es tritt also bei Anwendung von Aethylalkohol offenbar weit leichter Reduction der Jodosäure ein.

Jodbenzoësaures Silber und Jodmethyl.

Den Jodosäureäther aus dem Silbersalz darzustellen, gelang ebenfalls nicht. In der Kälte trat eine Einwirkung kaum ein; beim Erhitzen im Rohr in der Wasserbadkanone resultirten nur wenige Tropfen eines angenehm aromatisch riechenden Oeles, das auf Jodkalium nicht reagirte und sich nach dem Verseifen durch die gebildete *o*-Jodbenzoësäure als deren Aether erwies.

Jodosäure und Phosphorpentachlorid.

Bringt man die Säure mit dem Chlorid direct zusammen, so tritt unter Feuererscheinung Verpuffung ein. Es wurde deshalb das Pentachlorid mit Phosphoroxychlorid verdünnt und unter Kühlung die Säure allmählich eingetragen. Nach dem Zersetzen mit Eis erhielten wir neben einer kleinen Menge eines in Soda unlöslichen weissen Körpers — wahrscheinlich Jodososäureanhydrid — nur Jodosobenzoësäure.

Zur Charakterisirung der Jodbenzoësäure mögen noch folgende Reactionen Erwähnung finden:

Bei schwachem Erwärmern giebt dieselbe
mit Anilin in Eisessig eine intensiv rothe, grünlich fluorescirende
Lösung;

mit salzaurem Anilin in wässriger Lösung eine braune
grünlich schillernde Färbung, während sie mit festem salzaurem
Anilin verpufft;

mit vollständig reinem weissem Phenol schon bei niederer
Temperatur eine intensiv carminrothe Schmelze;

mit concentrirter Schwefelsäure eine hellgelbe Lösung, die
beim Kochen Jod ausscheidet, jedoch etwas langsamer, als — wie
unten erwähnt — die Jodososäure.

Nachtrag zur Abhandlung: »Ueber Jodosobenzoësäure«.¹⁾
Schmelzpunkt.

Schon in jener Abhandlung wurde darauf hingewiesen, dass der Schmelzpunkt der Jodososäure für diese nicht charakteristisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1354.

Die Verfasser fanden denselben bei 209° , 211° dann bei 226 und schliesslich bei 233° und sprachen die Ansicht aus, dass keiner dieser Zahlen eine endgültige Bedeutung beizulegen sei. Dies hat sich bestätigt, denn ein neuerdings in grösserem Maassstabe von den Farbwerken in Höchst dargestelltes Präparat zeigt den Schmelzpunkt von 244° . Während des Schmelzens findet, wie immer, Zersetzung statt.

Jodososäure und Isobutylamin.

Da die Jodososäure mit wässrigem Aethylamin unter Bildung von Sallicysäure reagirte, ohne dass ein Jodazokörper entstand, so wurde nochmals ein Versuch zur Gewinnung eines solchen unter Ausschluss von Wasser angestellt. Wasserfreies Isobutylamin wurde in frisch destillirtem Eisessig gelöst und unter Zugabe von Jodososäure einige Zeit zu schwachem Sieden erhitzt. Es entstand hierbei wohl eine ätherlösliche Säure, die sich jedoch als Orthojodbenzoësäure erwies; die Säure hatte also nur oxydirend auf das Amin gewirkt.

Jodososäureanhydrid.

Nachdem wir dieses Anhydrid aus der Jodosäure erhalten hatten, versuchten wir auch, es aus seinem Hydrat zu gewinnen, indem wir wiederum Salzsäuregas bei Gegenwart von Methylalkohol in der Kälte einwirken liessen. Das Erwartete trat ein: wir erhielten einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem aus der Jodosäure erhaltenen war; er schmolz bei $219-220^{\circ}$ und lieferte beim Kochen mit Alkali Jodososäure.

Jodososäure und concentrirte Schwefelsäure.

Die Jodosäure löst sich in der Kälte farblos in Schwefelsäure auf und scheidet beim Kochen leicht grosse Mengen Jod ab.¹⁾

Für diese Untersuchungen wurden uns von der Direction der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., mehrere 100 g Jodosobenzoësäure zur Verfügung gestellt. Es sei uns hier gestattet, unseren herzlichsten Dank für diese Liberalität auszusprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ In der citirten Abhandlung sind einige sinnentstellende Irrthümer zu berichtigten.

Seite 1363 muss hinter »äusserst geringe Substanzmenge« in Klammer » 0.0243 g « eingeschaltet werden.

Seite 1367 ist statt »Homologen der Parajodbenzoësäure«: »Homologen der *m*- und *o*-Jodbenzoësäure« zu setzen; endlich Seite 1369 Zeile 5 statt »Jod-*p*-Nitrobenzoësäure«: »Nitro-*p*-Jodbenzoësäure«.