

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

Pharmakologisches Institut Strassburg.

330. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber Jodobenzoessäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Wie schon in der Abhandlung von Askenasy und Victor Meyer »Ueber Jodosobenzoessäure¹⁾« erwähnt wurde, gelang es uns, durch Oxydation dieser Säure mit alkalischer Permanganatlösung die Jodobenzoessäure darzustellen. Die Beschreibung ihrer Darstellung sowie einiger Derivate dieser Säure sei in den folgenden Zeilen gegeben.

Darstellung der Säure.

10 g Jodosobenzoessäure 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-Jodobenzoessäure 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 völligem Erkalten die Jodobenzoessäure 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 — Jodobenzoessäure, unveränderte Jodosobenzoessäure und o-Jodobenzoessäure — in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur geringe Unterschiede aufweisen, so ist es zur Erlangung einer reinen Jodosäure unbedingt nöthig, 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 Jodobenzoessäure.

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

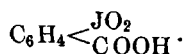
¹⁾ Diese Berichte 26, 1354.

den Säuren, die darin fast ganz unlöslich sind, trennen. Eine Scheidung der Jodoso- von der Jodbenzoëssäure lässt sich auf die leichte Zersetzlichkeit 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 jodosauen Ammoniak getrennt wird, welches 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 Schmelzpunktsröhrchen 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 allmählich 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 röthet Lacomus 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 Jodbenzoëssäure (ein kleiner Theil bleibt gelöst und muss durch Ausäthern gewonnen werden) betrug 0.1214 g.

Analyse: Ber. Procente: Jodbenzoëssäure 88.57.

Gef. » » » 88.61.

Salze der Jodbenzoëssäure.

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, krystallisirt. Das Salz explodirt, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, sehr heftig unter Ausscheidung von Joddämpfen. Die Analyse wurde auf zwei Weisen ausgeführt.

1. Das gewogene Silbersalz wurde mit schwach angesäuerter 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 abgeraucht, 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 $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} JO_2 \\ COOAg \end{smallmatrix} + \frac{1}{2} aq$ 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 giebt das Ammoniaksalz keine Niederschläge.

Einwirkung von wässrigem Alkali.

0.5 g Säure wurden mit der gleichen Menge Natron und 2½ ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich weisse Nadeln einer anorganischen Substanz ab, die sich als jodsaures Natrium erwiesen.

Analyse: Ber. Procente: Na 11.62.

Gef. » » 11.08.

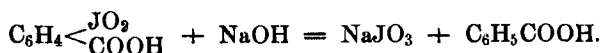
Activ. O (durch Jodtitrirung ermittelt):

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 umzukrystallisiren ist, mit Sodalösung zerrieben, filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Der Schmelzpunkt des — nicht umkrystallisirten — 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.

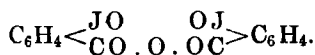
Eine Jodbestimmung nach Carius ergab:

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 — entstände, 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.

Jodobenzoësäures 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 Jodobenzoësäure.

Zur Charakterisirung der Jodobenzoësäure mögen noch folgende Reactionen Erwähnung finden:

Bei schwachem Erwärmen giebt dieselbe

mit Anilin in Eisessig eine intensiv rothe, grünlich fluorescirende Lösung;

mit salzsaurem Anilin in wässriger Lösung eine braune grünlich schillernde Färbung, während sie mit festem salzsauren 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 Jodobenzoësäure«. 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 Salicylsäure reagierte, 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 Orthojodbenzoessäure 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° 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 Jodosobenzoessäure zur Verfügung gestellt. Es sei uns hier gestattet, unseren herzlichsten Dank für diese Liberalität auszusprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorim.

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

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

Seite 1367 ist statt »Homologen der Parajodbenzoessäure«: »Homologen der m- und o-Jodbenzoessäure« zu setzen; endlich Seite 1369 Zeile 5 statt »Jod-p-Nitrobenzoessäure«: »Nitro-p-Jodbenzoessäure«.
