

366. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Darstellung des Diphenyljodiniumjodids aus dem Jodobenzol.

(Eingegangen am 7. Juli).

1. Das Diphenyljodiniumjodid kann, wie ich bereits neulich mitgeteilt habe¹⁾, durch Kochen des Jodobenzols mit wässrigen Jodkaliumlösungen dargestellt werden. Nach der gegenseitigen Einwirkung dieser Körper auf einander reagiert die bis dahin neutrale wässrige Lösung stark alkalisch und wird jodhaltig. Werden conc. Lösungen des Gemisches nur einige Male aufgekocht, so scheidet sich aus denselben nicht das gelbe Diphenyljodiniumjodid, sondern das demselben entsprechende braune Perjodid oft in solcher Reinheit aus, dass es den Schmp. 140° zeigt. Kocht man das erhaltene Perjodid weiter mit Wasser, so kann man, wenn man diese Operation lange genug fortsetzt, dasselbe in das Diphenyljodiniumjodid und Jod zerlegen, und nach dem Filtriren der kochenden Lösungen scheidet sich alsdann das gelbe Monojodid ab, das meist einen Zersetzungspunkt von ungefähr 180° zeigt.

Diese durch Versuche constatirten Thatfachen sprechen dafür, dass sich nach einander eine ganze Reihe von Umsetzungen vollzieht, die man leicht mit Hülfe der folgenden Gleichungen zu überblicken vermag:

1. $C_6H_5JO_2 + 2KJ + H_2O = C_6H_5JO + 2KOH + J_2$
2. $C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + KOH = (C_6H_5)_2J.OH + KJO_3$
3. $(C_6H_5)_2J.OH + KJ = (C_6H_5)_2J.J + KOH$
4. $(C_6H_5)_2J.J + J_2 = (C_6H_5)_2J.J : J_2$
5. $(C_6H_5)_2J.J : J_2 + \text{kochendes Wasser} = (C_6H_5)_2J.J + J_2.$

In Bezug auf die Ausbeute an Diphenyljodiniumjodid sei bemerkt, dass 62.5 pCt. Rohproduct erhalten worden sind.

2. Darstellung des Diphenyljodiniumjodids aus dem Jodobenzol mit Jodkaliumlösung in Gegenwart von Aetzbaryt.

Löst man Jodobenzol in kalter Aetzbarytlösung auf und kocht die Lösung mit Jodkalium, so scheidet sich oft schon während des Aufkochens, sicherlich aber beim Erkalten der Flüssigkeit ein Gemenge von Diphenyljodiniumjodid und Baryumjodat aus derselben aus, das durch Kochen mit Wasser leicht getrennt werden kann. Das auf diesem Wege erhaltene Jodid zeigte einen Zersetzungspunkt von 183°.

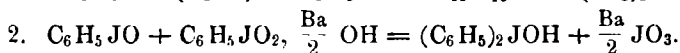
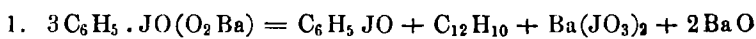
3. Darstellung des Diphenyljodiniumjodids mittels Aetzbarytlösungen.

Schon Christoph Hartmann und Victor Meyer²⁾ haben festgestellt, dass sich erhebliche Mengen einer »Jodoniumbase« bilden,

¹⁾ Diese Berichte 29, 1574.

²⁾ Diese Berichte 27, 1593.

wenn Jodobenzol mehrere Stunden mit Natronlauge geschüttelt wird. Auch beim Behandeln des Jodobenzols mit Barytwasser erhält man Diphenyljodiniumhydroxyd; es scheint dies aber nicht das einzige organische Reactionsproduct zu sein. Stellt man Jodobenzol-Aetzbarytlösungen ruhig hin, so bleiben sie klar und an den Wandungen der Gefässe setzen sich wohl ausgebildete Krystalle von Baryumjodat ab; schüttelt und reibt man aber die frisch bereitete Lösung des Jodobenzols in einem Glase, so scheidet sich Baryumjodat aus der Flüssigkeit ab und trübt dieselbe vollständig. Versetzt man das Filtrat von der festen Verbindung mit Jodkaliumlösung, so fällt kein Diphenyljodiniumjodid aus; die Jodiniumbase vermag man erst nachzuweisen, wenn die Lösung des Jodobenzols längere Zeit gestanden hat. Diese Reactionen, sowie die leichte Löslichkeit des Jodobenzols in alkalisch reagirenden Lösungen von Hydroxyden scheinen mir darauf hinzudeuten, dass das Jodobenzol das Anhydrid einer Benzoljodonsäure repräsentirt, das mit basischen Hydroxyden sehr hinfällige Jodonate zu bilden vermag. Vor der Entstehung des Diphenyljodiniumhydroxyds müssen die Moleküle des Baryumbenzoljodonats in einer solchen Weise auf einander einwirken, dass sich Baryumjodat und nebenbei sehr wahrscheinlich Jodosobenzol und Diphenyl¹⁾ bilden; das Jodosobenzol vermöchte sich dann weiter mit Baryumjodonat zu Diphenyljodiniumhydroxyd und Baryumjodat umzusetzen, wie aus folgenden Gleichungen zu ersehen ist:



Freiburg i. B.

367. Ernst Schmidt: Ueber das Scopolamin.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Im Jahre 1895 theilte O. Hesse in der Apoth.-Ztg. kurz mit, dass das käufliche Scopolaminhydrobromid ein Gemisch der Hydrobromide zweier Basen sei. Die eine derselben soll das längst bekannte Hyoscin, die andere eine damit isomere, Atroscin genannte, sein. Ich habe s. Z. auf diese kurze, mit meinen Beobachtungen durchaus nicht übereinstimmende Notiz nichts erwidert, da O. Hesse weitere Mittheilungen hierüber in Aussicht stellte. Letztere sind in ausführlicherer Gestalt

¹⁾ Barymsuperoxyd konnte in den Lösungen des Jodobenzols niemals nachgewiesen werden; der Geruch nach Diphenyl wurde aber oft wahrgenommen. Die Aufklärung gedachter Umsetzungen behalte ich mir vor.