

86. A. Skrabal: Notiz über eine Verbindung des Oxalsäure-äthylesters mit Trijodkalium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 16. Februar 1917.)

Gelegentlich des Studiums der Verseifung von Estern in Lösungen von Jodid-Jodat ¹⁾ beobachtete ich, daß wäßrige Lösungen von Diäthyl-oxalat mit Jodjodkalium unter Bildung einer Additionsverbindung, die leicht analysenrein erhalten werden kann, reagieren. Versetzt man die frischbereitete wäßrige Lösung des Esters mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so scheiden sich mit der Zeit prachtvolle große Krystalle ab, die durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser gereinigt werden. Überschiebt man den Ester mit Jodjodkaliumlösung, so erhält man kleine Krystalle, die nach dem durch Verseifung bedingten Verschwinden der Esterschicht auf die gleiche Weise behandelt werden. Die Krystalle zeigen Metallglanz, je nach ihrer Größe verschiedene Färbung von goldgelb bis dunkelblau und Polychroismus. Ihrem chemischen Charakter nach entsprechen sie einem Perjodid, indem sie an der Luft langsam unter Abgabe von Jod sich zersetzen.

Zur Bestimmung des aktiven Jods wurde eine Probe in Wasser gebracht, in welchem die Verbindung nur schwer und unter Zersetzung löslich ist, und das freie Jod durch tropfenweise Zufügung von Thio-sulfat bis zur dauernden Entfärbung der als Indicator zugesetzten Stärkelösung titriert. 0.4773 g Substanz verbrauchten auf diese Weise 13.35 ccm Zehntelnormallösung. Hr. Dr. H. Lieb (Institut Prof. Pregl) hat die Mikro-elementaranalyse vorgenommen. Sie stimmt auf die Formel $\text{KJ}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{J}_3\text{K}$.

Ber. C 20.23,

H 2.83,

K 5.49,

Gef. » 20.27, 20.20, 20.01, » 2.72, 2.71, 2.49, » 5.91, 5.99, 6.17,

Ber. J 53.49, akt. J 35.66.

Gef. » 53.31, » 35.51.

Der Bildung, dem Verhalten und der Formel nach erinnert der Körper sowohl an die Verbindungen der Alkohole mit Halogenwasserstoff ²⁾ und mit den Alkoholaten vom Typus $\text{RO} \cdot \text{MgJ}$ ³⁾, als auch an die Verbindungen der Ester mit Säuren ⁴⁾ und mit Alkylmagnesium-

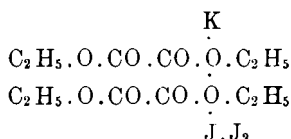
¹⁾ Die Arbeiten werden in den Monatsheften für Chemie erscheinen.

²⁾ A. Faworsky, J. pr. [2] 88, 480 [1913].

³⁾ W. Tschelinzew, *Ж.* 45, 844 [1913].

⁴⁾ J. Kendall und J. E. Booge, Am. Soc. 38, 1712 [1916].

halogeniden¹⁾. Wie in diesen Fällen dürfte auch hier eine Oxoniumverbindung²⁾ vorliegen, für die die Strukturformel:



wahrscheinlich ist. Auch hier ist es ätherartig gebundener Sauerstoff, welcher die Tendenz zur Betätigung von vier Valenzen zeigt.

Es sind Anzeichen vorhanden, daß die Fähigkeit zur Bildung von Oxoniumperjodiden eine allgemeine Eigenschaft der Carbonsäureester ist, und daß die betreffenden Additionsverbindungen nur durch den Grad der Dissoziation unterschiedlich sind. Die Untersuchungen, die auch für die Theorie der Esterifizierung und Verseifung von Belang sind, werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

87. P. Karrer: Über die Brechwurzel-Alkaloide. II.³⁾

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. März 1917.)

Carr und Pyman⁴⁾ hatten durch Oxydation von Emetin mit Ferrichlorid gelbe Salze einer Base gewonnen, die sie als »Rubremetin« bezeichneten und für die sie die Zusammensetzung $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4$, HX ermittelten⁴⁾. Sie faßten diese Verbindungen als Salze einer quaternären Ammoniumbase auf, die zwar nicht durch Soda, wohl aber durch Natronlauge zerlegt würden.

In meiner ersten Mitteilung über die Brechwurzel-Alkaloide hatte ich ein durch Oxydation von Emetin mit Jodlösung erhaltenes gelbes Jodid einer quaternären Base beschrieben, das als Dehydroemetinjodid bezeichnet worden war. Es war jedoch gegen Natronlauge völlig indifferent, ließ sich sogar daraus umkrystallisieren, weshalb es als verschieden von dem Rubremetinjodid der englischen Forscher aufgefaßt werden mußte.

Der nähere Vergleich der beiden Verbindungen hat nun ergeben, daß ein Unterschied nicht besteht, und daß Rubremetin von Carr

¹⁾ G. Stadnikoff, B. 47, 2133 [1914].

²⁾ Vergl. auch F. Henrich, Theorien der organischen Chemie (Braunschweig 1912), 316.

³⁾ I. Mitt., B. 49, 2057 [1916]. ⁴⁾ Soc. 105, 1591 u. ff.