

gruppe  $N::CH-N$  annimmt. Unter dieser Voraussetzung lassen sich jedoch drei verschiedene Formeln construiren. Welche von denselben die richtige ist, hoffe ich durch Methylierung und nachfolgende Spaltung der Base mit Chlor entscheiden zu können.

Der Nachweis, dass die bisher nur als Produkt des thierischen Stoffwechsels beobachteten drei Verbindungen Xanthin, Guanin und Sarkin den Pflanzenbasen Coffein und Theobromin analog constituirt sind, führt zu dem Schlusse, dass alle diese Körper aus ähnlichen Stoffen durch dieselben chemischen Prozesse im Organismus gebildet werden. Vielleicht sind dieselben direkte Spaltungsprodukte der Eiweissstoffe; ich halte es jedoch vorläufig für wahrscheinlicher, dass sie synthetisch aus Harnstoff oder seinen einfachen Derivaten und einem Oxydationsprodukt des Glycerins respektive der Fette durch Wasserabspaltung entstehen.

Durch die oben beschriebene Umwandlung des Xanthins in Coffein ist ferner die Möglichkeit gegeben, diese Base, welche als der wirksamste Bestandtheil zweier wichtiger Genussmittel ein besonderes Interesse hat, aus einem anderen Rohmaterial, dem Guano, zu gewinnen.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Herrn Ludwig Knorr unterstützt worden, wofür ich demselben meinen besten Dank sage.

### 85. K. Birnbaum und H. Reinherz: Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger Säuren aus der Reihe der aromatischen Körper.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Arbeiten, welche einer von uns, zum Theil in Gemeinschaft mit Jul. Gaier<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der einbasischen und zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe ausführte, untersuchten wir die Wirkung des Jods auf die trocknen Silbersalze einiger aromatischen Säuren.

1) Benzoëssäure. Das zu den Versuchen benutzte Silberbenzoat enthielt 46.8 pCt. Silber (die Formel  $C_6H_5COOAg$  verlangt 47.1 pCt.). Jod und Silberbenzoat wirken, wenn sie trocken mit einander innig gemischt sind, erst bei etwa 150° C. auf einander ein. Die Reaktion ist stürmisch und verläuft unter Entwicklung einer kleinen Menge von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 111. — Diese Berichte XIII, 1270.

Kohlensäure. Bei dem ersten Versuche hatten wir auf ein Molekül Silbersalz ein Atom Jod angewandt, so dass das vorhandene Silber gerade ausgereicht haben würde, mit dem Jod zu Jodsilber sich zu vereinigen.

Dabei blieb aber etwa die Hälfte des angewandten Silbersalzes unzersetzt im Rückstande, das Jod musste hier substituierend gewirkt haben.

Es ist das ein sehr bemerkenswerther Unterschied bei der Reaktion zwischen Jod und den Silbersalzen der einbasischen Säuren der Fettsäurereihe einerseits, der aromatischen Reihe andererseits. Im ersteren Falle findet eine Substitution von Wasserstoff durch Jod, so weit Beobachtungen jetzt vorliegen, nicht statt. Das Eintreten von Jod für Wasserstoff unterscheidet natürlich die hier geschilderten Vorgänge vollständig von denen bei der Elektrolyse. Um alles in das Gemisch gebrachte Silberbenzoat durch Jod zu zersetzen, waren zwei Atome Jod auf ein Molekül Silbersalz nothwendig.

Da nun immer bei der Erwärmung eine kleine Menge Jod durch Sublimation der Reaktion entzogen wird, wandten wir einen geringen Ueberschuss von Jod an. Auch unter diesen veränderten Verhältnissen trat die oben erwähnte stürmische Reaktion ein, auch hier wurde die Entwicklung von Kohlensäure beobachtet. Zur Vollendung der Einwirkung erwärmten wir das Gemisch etwa eine Stunde lang auf 160 bis 180° C., bis keine Kohlensäure mehr entwich. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpft. Darin unlöslich blieb allein Jodsilber zurück. Der alkoholischen Lösung wurde durch Schütteln mit Quecksilber das freie Jod entzogen, dann wurde sie eingedampft.

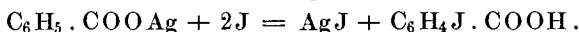
Den Verdampfungsrückstand zogen wir mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat aus. Unter starkem Aufbrausen löste sich der grösste Theil des Rückstandes auf, eine sehr kleine Menge eines Oeles blieb zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte diese Substanz rhombische, durchsichtige, fast farblose Krystalle. Dieselben besaßen einen an Diphenyl erinnernden Geruch, wurden bei 128 — 130° C. flüssig und waren jodhaltig. Die Menge, die wir von dieser Verbindung erhielten, war zu gering, als dass wir dieselbe genauer hätten untersuchen können. Ueber ihre Natur werden vorraussichtlich Versuche Aufschluss geben, die in dem chemischen Laboratorium des hiesigen Polytechnikums ausgeführt werden, um die jodsubstituirten Diphenyle genauer zu studiren.

Aus der Lösung der Natriumsalze wurden die Säuren durch Salzsäure niedergeschlagen und letztere durch Behandlung mit Baryumcarbonat und Wasser in die Baryumsalze übergeführt. Die Lösung der Baryumsalze wurde vorsichtig verdampft und die nach einander erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

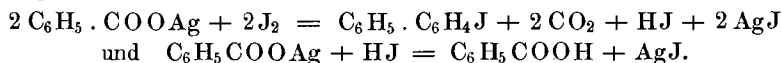
Die erste Krystallisation lieferte ein farbloses Baryumsalz, welches nach dem Trocknen bei 100° 21.8 pCt. Baryum enthielt [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>J . COO)<sub>2</sub>Ba verlangt 21.7 pCt. Baryum]. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure war jodhaltig, schmolz bei 186°. Es ist daher keinem Zweifel unterworfen, dass hier Metajodbenzoësäure gebildet war <sup>1)</sup>.

Die letzte Krystallisation lieferte ein farbloses Salz, welches nach dem Trocknen bei 110° C. 35.7 und 35.8 pCt. Baryum enthielt; Baryumbenzoat verlangt entsprechend der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Ba 36.1 pCt. Baryum. Die isolirte Säure wurde bei 118—119° C. flüssig. Die jodfreie Säure erwies sich also als Benzoësäure.

Bei der Einwirkung von Jod auf Silberbenzoat verlaufen demnach verschiedene Reaktionen. Die Entstehung der Monojodbenzoësäure würde sich am einfachsten nach folgender Gleichung erklären lassen:



Die Entwicklung von Kohlensäure und die Bildung von freier Benzoësäure ist nach den obigen Mittheilungen nicht mit Bestimmtheit zu erklären, höchst wahrscheinlich aber ist es, dass dieselben Produkte folgender Reaktionen sind:



Das nähere Studium der jodirten Diphenyle muss entscheiden, ob die Annahme dieser Reaktionen zulässig ist.

Die Einwirkung von Jod auf Silberbenzoat verläuft ganz analog der der Wechselwirkung zwischen Brom und diesem Silbersalz (Bunge <sup>2)</sup>).

2) Salicylsäure. Das zu den Versuchen benutzte Silbersalicylat enthielt 44.04 pCt. Silber, die Theorie verlangt 44.08 pCt. Jod und Silbersalicylat lassen sich nicht ohne Einwirkung auf einander zusammenschreiben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt beim Reiben des Gemisches plötzlich eine sehr heftige Reaktion ein. Der Versuch wurde daher so ausgeführt, dass die beiden Substanzen zuerst für sich sorgfältig gepulvert und erst dann in die Retorte gefüllt wurden, in der die Reaktion verlaufen sollte. Durch anhaltendes Schütteln des Gefässes wurde das Gemenge möglichst innig gemacht. Nach der Erfahrung, die wir bei dem Silberbenzoat gemacht hatten, wandten wir bei dem Silbersalicylat ebenfalls gleiche Moleküle Silbersalz und Jod an.

Geringe Erwärmung genügte, um die stürmische Reaktion einzuleiten.

<sup>1)</sup> Cunze und Hübner, Ann. Chem. Pharm. 135, 108.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 123.

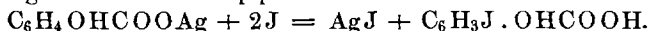
Bei derselben traten nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure auf, andere gasförmige Produkte wurden auch hier nicht beobachtet. Der Reaktionsrückstand wurde behandelt, wie es oben bei der Benzoëssäure beschrieben ist. In absolutem Alkohol unlöslich hinterblieb nur Jodsilber. Der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung löste sich unter Aufbrausen in Natriumcarbonat fast ganz auf, eine sehr kleine Menge eines jodhaltigen, harzartigen Körpers, den wir nicht näher untersuchen konnten, blieb zurück. Aus den Natriumsalzen wurden die Säuren wieder durch Salzsäure gefällt und dann durch Behandlung mit Baryumcarbonat und Wasser in die Baryumsalze übergeführt. Es gelang uns drei verschiedene Baryumsalze durch fraktionirte Krystallisation zu gewinnen. Dieselben gaben bei den Analysen, vor denen sie bei 100° C. getrocknet waren, folgende Resultate:

Das erste Baryum Salz, von welchem nur eine kleine Quantität erhalten wurde, enthielt 14.6 und 14.5 pCt. Baryum. Die aus dem Salze isolirte Säure enthielt 64.94 pCt. Jod, sie war nicht ohne Zersetzung schmelzbar, die Zersetzung begann bei etwa 215° C. Diese Eigenschaften beweisen, dass Dijodsalicylsäure gebildet war. Die Formel  $C_6H_2J_2 \cdot OH \cdot COOH$  verlangt 65.1 pCt. Jod und das Baryum Salz,  $(C_6H_2J_2 \cdot OHCOO)_2Ba$ , enthält 14.9 pCt. Baryum. Nach den Beobachtungen von Lautemann<sup>1)</sup> zersetzt sich Dijodsalicylsäure ohne zu schmelzen bei 212° C.

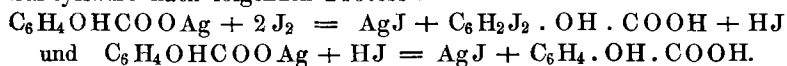
Das zweite Baryum Salz, welches in grösster Menge bei der Reaktion erhalten war, enthielt 19.89 und 19.95 pCt. Baryum. Die daraus abgesetzene Säure enthielt 47.8 pCt. Jod, ihr Schmelzpunkt lag bei 194° C. Es war demnach auch Monojodsalicylsäure entstanden. Die Formel  $C_6H_3J \cdot OH \cdot COOH$  verlangt 48.1 pCt. Jod, das Baryum Salz,  $(C_6H_3J \cdot OHCOO)_2Ba$ , enthält 20.6 pCt. Baryum. Nach Lautemann schmilzt diese Säure bei 196° C.

Aus den letzten Mutterlaugen krystallisirte endlich drittens ein jodfreies Baryum Salz. Dasselbe trat nur in so kleinen Mengen auf, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Es gelang aber, die Säure aus dem Salze abzuscheiden. Dieselbe schmolz bei 148° und zeigte die charakteristische Reaction der Salicylsäure gegen Eisenchlorid. Die Säure bestand also aus nicht ganz reiner Salicylsäure.

Jod wirkt demnach auf Silbersalicylat nach folgenden Reaktionsgleichungen ein: Der Hauptprocess verläuft im Sinne der Gleichung:



Daneben bilden sich kleine Mengen von Dijodsalicylsäure und Salicylsäure nach folgenden Processen:

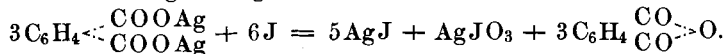


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 120, 299.

Die Entstehung der nur in Spuren auftretenden Kohlensäure dürfte in Zusammenhang stehen mit der Bildung der kleinen Menge des oben erwähnten jodhaltigen harzartigen Körpers, dessen Natur nicht erkannt werden konnte.

3) Phtalsäure. Das verwendete Silbersalz enthielt 56.8 pCt. Silber, die Theorie verlangt 56.9 pCt. Bei dem Silberphtalat genügt zur Zersetzung die Menge Jod, welche ausreicht, um das Silber in Jodsilber zu verwandeln, eine Substitution von Wasserstoff durch Jod tritt hier nicht ein. Bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der Phtalsäure beginnt die Reaktion bei etwa 120° C. und verläuft sehr langsam. Ein gasförmiges Product wurde nicht beobachtet. Das Gemisch lieferte aber beim Erhitzen ein Sublimat von langen Nadeln, welche bei 127° flüssig wurden und sich als aus Phtalsäureanhydrid bestehend erwiesen. Aus dem Reaktionsrückstande, der bei dem Versuche auf nahezu 170° C. erwärmt war, konnte mit Alkohol noch eine kleine Menge dieses Anhydrids gelöst werden, andere organische Substanzen waren nicht gebildet. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand gab an Ammoniak Silberjodat ab, die grösste Menge des Rückstandes bestand aber aus in Ammoniak nicht löslichem Jodsilber.

Jod wirkt demnach auf das Silbersalz der Phtalsäure nach folgender Reaktionsgleichung ein:



Hier verläuft die Reaktion ganz ähnlich, wie bei den Silbersalzen der zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe, nur ist das Endresultat durch die grosse Widerstandskraft des Phtalsäureanhydrids gegen Oxydation wesentlich beeinflusst.

Karlsruhe, im Februar 1882.

### 86. Br. Pawlewski: Ueber die kritischen Temperaturen flüssiger Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz über die kritische Temperatur des Wassers von O. E. Strauss<sup>1)</sup> veranlasst mich die bis dahin erzielten Resultate einer von mir unternommenen ausgedehnteren Untersuchung über die kritische Temperatur flüssiger, namentlich organischer Körper schon jetzt zu veröffentlichen, obgleich diese Arbeit noch nicht abgeschlossen

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt. 1882, No. 1, pag. 2.