

193. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren III¹⁾.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Amide der unterjodigen Säure

(organische Jodstickstoffe).

Die unterjodige Säure ist bisher in freiem Zustande nicht bekannt. Im Handbuch der Chemie von Gmelin ist das Kapitel, welches dieser Säure gewidmet ist, mit einem Fragezeichen versehen. Die Forscher²⁾, welche sich mit dieser Frage beschäftigt haben, führen verschiedene Reactionen an, die in einigen Fällen auf die Bildung von unterjodigsauren Salzen hinweisen.

Es ist auch nicht gelungen, das gemischte Anhydrid der unterjodigen Säure und Essigsäure darzustellen.

Diese Unbekanntschaft der unterjodigen Säure war einerseits sehr störend, andererseits bot aber das Studium der Amide dieser Säure ein besonderes Interesse dar. Als solche Amide erwiesen sich, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung erwähnt, die sogenannten Jodstickstoffe ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NJ}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NJ}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{NJ}$ u. s. w.). Das meiste Interesse von diesen Verbindungen bot das Jodylsuccinimid, $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{NJ}$, das von Bunge³⁾ durch Einwirkung der Silberverbindung, $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{NAg}$, auf eine Lösung von Jod in absolut reinem Aceton gewonnen worden ist. Der so erhaltene Körper besass die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass er, wie Bunge ausführte, sein Jod nur gegen Wasserstoff oder Metalle, nicht aber gegen organische Radicale auszutauschen im Stande war.

Ich stellte das Jodylsuccinimid dar durch Einwirkung von Quecksilber-Succinimid auf eine trockene Lösung von Jod in reinem Essigäther. Der erhaltene Körper entsprach vollkommen der Beschreibung Bunge's.

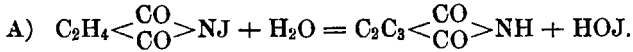
Die wässrige Lösung des Körpers zeigte Reactionen, auf Grund deren man schliessen musste, dass das Jodylsuccinimid beim Behandeln mit Wasser unterjodige Säure abspaltet. Die Lösung besass bleichende Eigenschaften, jodirte Acetanilid (hierbei wurde $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$

¹⁾ Diese Berichte 25, 3619; 26, 423.

²⁾ Köne, Pogg. Ann. 66, 302; Lippmann, Compt. rend. 63, 968; Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84, 385; Jahresb. 1862, 65; Lenssen u. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 86, 216; Berthelot, diese Berichte 10, 900; Lunge u. Schoch, diese Berichte 15, 1883; Deventer u. van 't Hoff, Jahresb. 1888, 469.

³⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 7, 119.

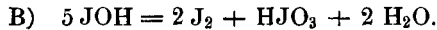
. NH. C₂H₃O erhalten), machte Jod aus Jodkalium und Sauerstoff aus Baryumsuperoxyd frei. Nach Analogie des Chlorylsuccinimids und Bromylsuccinimids musste die Zersetzung mit Wasser ihren Ausdruck finden in der Gleichung:



Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde durch die Reaction mit einer angesäuerten Lösung von Jodkalium bestätigt; ein Mol. Jodylsuccinimid wirkte wie ein Mol. unterjodiger Säure, d. h. machte aus der Lösung 2 Atome Jod frei. Aus den gefundenen Werthen wurde die im Jodylsuccinimid vorhandene Menge Jod berechnet.

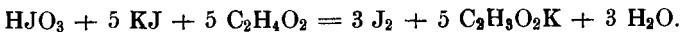
Analyse: Ber. Procente: Jod 56.44.
Gef. » » 57.29.

Wenn das Jodylsuccinimid durch Wasser unter Bildung von unterjodiger Säure zersetzt wird, so müssen seine Lösungen auch die Unbeständigkeit zeigen, die wir den Lösungen der Säure zuzuschreiben genöthigt sind. Nach Analogie der unterchlorigen und unterbromigen Säure steht eine Zersetzung in Jod und Jodsäure zu erwarten, gemäss der Gleichung:



Diese Zersetzung muss unabhängig sein von der Temperatur, vom Licht und von der Concentration.

Alle diese Voraussetzungen bewahrheiteten sich völlig. Die Lösungen von Jodylsuccinimid zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur langsam, unter Abscheidung von Jod. Die Einwirkung von Licht beschleunigt die Zersetzung, Verdünnen mit Wasser verzögert sie. Säuren, z. B. Schwefelsäure, rufen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Ausscheidung von Jod hervor. Dasselbe tritt beim Erwärmen ein; die Lösung wird sehr rasch braun und darauf scheidet sich eine grosse Quantität Jod aus, welches sich bei anhaltendem Erwärmen mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Entfernt man auf diese Weise sämmtliches Jod, so kann man sich überzeugen, dass in der Lösung Jodsäure zurückgeblieben ist. Die Menge der Jodsäure, welche sich aus einer gegebenen Menge Jodylsuccinimid bilden muss, lässt sich aus den Gleichungen A) und B) berechnen. Die Bestimmung lässt sich derart ausführen, dass man die Jodmenge bestimmt, welche die Säure aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung frei macht.

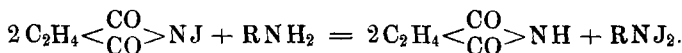


Bei Bestimmung der Jodsäure in einer Lösung, aus welcher das Jod durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt war, fand ich eine Zahl, die der theoretischen sehr nahe kam (gefunden 0.0114 g Jod anstatt 0.0115 g). Diese Bestimmung liefert einen

weiteren Beweis für die Richtigkeit der Gleichung A. Zum selben Resultat führt das Verhalten gegen Alkalien. Bei der Einwirkung von Aetznatron erhielt ich eine Lösung, welche die Eigenschaften besass, die den unterjodigsauren Salzen zugeschrieben werden. Die Lösung besass einen charakteristischen Geruch, lieferte mit Alkohol Jodoform und schied, ungeachtet des Ueberschusses von Natron, Jod aus einer neutralen Jodkaliumlösung aus. Letztere Reaction ist besonders beachtenswerth und ebenso charakteristisch wie die von Wasserstoffsperoxyd auf Jodkalium. Einen Hinweis auf diese Reaction bieten namentlich die Arbeiten von Schönbein. Lenssen und Löwenthal geben direct folgende Gleichung: $KOJ + KJ + H_2O = J_2 + 2KOH$. Auch die Salze der unterchlorigen Säure (Schönbein) und unterbromigen Säure scheiden Jod aus alkalischer Lösung aus¹⁾.

Ausser dem angeführten Zerfall des Jodylsuccinimids in Succinimid und unterjodige Säure erfolgt aber auch die umgekehrte Reaction: $C_2H_4 \cdot C_2O_2 \cdot NH + HOJ = C_2H_4 \cdot C_2O_2 \cdot NJ + H_2O$. Dies geht aus Folgendem hervor: Fügt man zu einer Lösung von Jodylsuccinimid Succinimid hinzu, so wird die Lösung beständiger; bei einem genügenden Ueberschuss an letzterem Körper kann man die Lösung sogar kochen, ohne dass Zersetzung eintritt. Man muss daher annehmen, dass das Jodylsuccinimid in der Lösung fortwährend zerfällt and gleich wieder neu gebildet wird. In dieser Hinsicht verhält sich das Jodylsuccinimid völlig wie ein Säureamid.

Mit Aminen geht das Jodylsuccinimid die für Säureamide charakteristische Reaction ein:



Der zweite Körper, den ich untersucht habe, ist das Jodylacetamid, $CH \cdot CO \cdot NHJ$. Ich habe es zuerst erhalten durch Einwirkung von Quecksilberacetamid auf eine Lösung von Jod in chemisch reinem Essigäther. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur verdunstet, wobei sich neben Quecksilberjodid die weissen Nadeln des Jodylacetamids ausschieden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren wurde die Substanz rein erhalten. Wegen ihrer Unbeständigkeit war die Ausbeute an völlig reiner Substanz nur eine geringe. In völlig reinem Zustande lässt sich das Jodylacetamid in der Dunkelheit auf-

¹⁾ Dieser Reaction bediente ich mich, um nachzuweisen, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr$, $C_2H_4 \cdot C_2O_2 \cdot NCl$ u. s. w. die Salze der unterchlorigen und unterbromigen Säure entstehen. $(C_3H_7)_2NBr(Cl)$ scheidet ebenfalls Jod aus einer neutralen Lösung von Jodkalium aus. Augenscheinlich bilden sich bei der Einwirkung von Wasser die Salze $(C_3H_7)_2NH$. $HBrO$ resp. $(C_3H_7)_2NH \cdot HClO$.

bewahren. Wasser zersetzt das Jodylacetamid schon bei Zimmertemperatur sofort unter reichlicher Ausscheidung von Jod. Die Zersetzung geht selbst dann noch vor sich, wenn man das Wasser zum Gefrieren bringt. Die durch das ausgeschiedene Jod bewirkte bräunliche Färbung greift auch im Eise um sich. Unter dem Mikroskop beobachtet man um jedes Kryställchen, das in einen Tropfen Wasser gebracht ist, erst eine dünne Schicht einer farblosen Lösung, welche von einem braunen Gürtel umgeben wird. In dem braunen Gürtel treten dann schwarze Pünktchen auf, welche allmählich grösser werden und sich zu Krystallen von Jod ausbilden.

Die hierbei eintretende Zersetzung ist völlig analog der Zersetzung des Jodylsuccinimids; aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium werden zwei Atome Jod freigemacht.

Analyse: Ber. Procente: Jod 68.55.

Gef. » » 69.17, 68.09.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Jodylacetamid zersetzt wird, weist auf die grosse Unbeständigkeit der unterjodigen Säure hin, man könnte sogar annehmen, dass dieselbe in freiem Zustande gar nicht existenzfähig ist, sondern im Entstehungsmoment sofort zerfällt. Diese Annahme ist jedoch nicht gerechtfertigt. Wenn man die Krystalle des Jodylacetamids mit einer grossen Menge Wasser heftig schüttelt, kann man eine völlig farblose Lösung erhalten; hieraus muss der Schluss gezogen werden, dass in sehr verdünnten Lösungen die unterjodige Säure in freiem Zustande existenzfähig ist.

Dies bezieht sich auf die freie Säure und nicht auf ihre Amide. Ich füge hinzu, dass die oben beschriebenen Verbindungen ein äusserst geeignetes Material zum Studium der unterjodigen Säure und ihrer Salze bieten, und ich beabsichtige, mich desselben noch weiter zu bedienen.

Was die übrigen organischen Jodstickstoffe betrifft, so lassen die nun bekannten Reactionen keinen Zweifel darüber zu, dass dieselben zur Klasse der Jodylamide gehören. Raschig¹⁾, der das Jodyldimethylamid und das Dijodylmethylamid einer genauen Untersuchung unterworfen hat, giebt an, dass diese Körper mit Salzsäure Monochlorjod liefern. Diese Reaction lässt sich dadurch erklären, dass zuerst unterjodige Säure entsteht. Nach demselben Autor erfolgt die Zersetzung dieser Körper durch Alkalien nach der Gleichung: $3 \text{CH}_3 \cdot \text{NJ}_2 + 6 \text{KOH} = 3 \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{KJO}_3 + 4 \text{KJ}$. Die hierbei auftretenden 4 Mol. Jodkalium sind ebenso wie die 2 Mol. des jodsäuren Kaliums Producte der Zersetzung von 6 Mol. unterjodigsäuren Salzes.

Es sei noch erwähnt, dass die Jodylamide der Amine durch Wasser unter Abscheidung von Jod zersetzt werden; in Gegenwart

¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 221.

von Säuren, z. B. Schwefelsäure, geht die Zersetzung rascher vor sich, kurz, die Reactionen dieser Körper und der Jodylamide, die aus Amidn der Sauerstoffsäuren erhalten worden sind, sind völlig die gleichen ¹⁾).

Zum Schluss weise ich auf die interessanten Untersuchungen von Otto und Tröger ²⁾ hin. Diese Forscher haben gefunden, dass die Jodanhydride der aromatischen Sulfonsäuren mit Alkalien in folgender Weise reagiren: $3 C_7H_7 \cdot SO_2J + 6 KOH = 3 C_7H_7 \cdot SO_2K + 2 KJ + KJO_3 + 3 H_2O$. In anderen Fällen reagiren sie wie Jodanhydride.

Hieraus ziehen die Autoren den Schluss, dass diese Körper in dem einen Falle reagiren, als ob sie die Constitution $R \cdot SOOJ$, im anderen Falle die Constitution $R \cdot SO \cdot OJ$ besässen. In einem Artikel, der durch meinen ersten Aufsatz hervorgerufen wurde, weisen die Autoren darauf hin, dass diese Körper in einigen Fällen wie Jodylverbindungen ³⁾ reagiren, d. i. wie gemischte Anhydride der unterjodigen Säure.

Besonders interessant ist meiner Meinung nach der Umstand, dass diese Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen so ganz verschieden reagiren. Es steht zu hoffen, dass die weiteren Untersuchungen von Otto und Tröger uns Aufklärung über diesen Punkt verschaffen werden. Meinerseits muss ich jedoch erwähnen, dass ich schon zu Anfang des vorigen Jahres die Untersuchung des sogen. Chloranhydrids der Trichlormethylsulfonsäure, $CCl_3 \cdot SO_2Cl$, abgeschlossen hatte. Diese Arbeit trug ich am 7. Mai 1892 in der Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vor ⁴⁾. Ueber dieses gemischte Anhydrid der unterchlorigen Säure werde ich gleichzeitig mit anderen Verbindungen berichten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

St. Petersburg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ich vermthe, auch auf Grund anderer Ueberlegungen, dass dem Jodisoformanilid von Comstock und Kleeberg (diese Berichte 23, Ref. 659) die Constitution $C_6H_5 \cdot NJ(COH)$ zukommt, und nicht die ihm zugeschriebene $C_6H_5N:CH \cdot OJ$.

²⁾ Otto und Tröger, diese Berichte 24, 154; Otto, Rössing, Tröger, Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 99.

³⁾ Diese Berichte 26, 154.

⁴⁾ Vergl. Chem. Zeit. 1892, 960.