

Publication des Hrn. Hesse hätten abwarten sollen, und dies um so mehr, da sich auch die meisten anderen Cotostoffe als Phloroglucin-derivate erwiesen. Trotzdem haben wir unsere Befunde erst nach einem vollen Jahre (28. März 1892) veröffentlicht.

Hr. Hesse hatte sich nicht die Untersuchung der Cotorindenkörper, sondern nur jene des »Hydrocotons«, also des Trimethylphloroglucins vorbehalten, und Niemand kann uns einen Vorwurf daraus machen, wenn wir, ohne erst seine Erlaubniss einzuholen, gefunden und veröffentlicht haben, dass die meisten Cotostoffe Derivate der Methyläther des Phloroglucins sind.

Auf alle anderen Punkte der Antwort des Hrn. Hesse brauchen wir nicht näher einzugehen, namentlich ist es für uns sehr gleichgültig, ob er nur an Sonntagen oder auch an Wochentagen arbeiten kann; ein jeder hat natürlich seine Berufspflichten und muss seine Studien dementsprechend wählen und sich einzurichten wissen. Jedemfalls glauben wir nicht, dass anderweitige Beschäftigungen einem Chemiker das Recht verleihen, die Untersuchung eines allgemein bekannten, jedermann zugänglichen Körpers Jahre lang für sich allein in Anspruch zu nehmen. Wir können wenigstens ein solches Recht Hrn. Hesse nicht zuerkennen.

Zum Schlusse möchten wir den Hrn. Hesse bitten, sich durch den Ton unserer letzten Antwort ihm gegenüber von der weiteren Beschäftigung mit dem sogenannten »Leucotin« durchaus nicht abhalten zu lassen. Dass wir uns in dem erwähnten Aufsatz etwas lebhafter ausgedrückt haben, als wir sonst in polemischen Schriften für üblich und passend halten, hat sich Hr. Hesse nur selber zuzuschreiben. Er möge nur seine Mittheilung in den Annalen nochmals durchlesen und wird darin, und namentlich in dem letzten, cursiv gedruckten Satze, die Berechtigung unseres »Tones« leicht erkennen.

Bologna, den 10. Januar 1894.

76. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber eine neue Klasse jodhaltiger, stickstoffreier organischer Basen.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die merkwürdige Thatsache, dass die Jodosobenzoësäure den sauren Charakter der Jodbenzoësäure fast ganz verloren und etwa den Charakter eines Phenols angenommen hat, deutete an, dass der Gruppe .J:O statt der zu erwartenden sauren vielmehr basische Eigenschaften zukommen. In der That besitzt das carboxylfreie Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$, in sofern basischen Charakter, als es nach Willgerodt's Beobachtung wohl charakterisirte Salze mit Säuren bildet.

Diese Befunde — so überraschend sie auch erscheinen — legten den Gedanken nahe, dass die hypothetische Verbindung $H.J:O$ nicht »unterjodige Säure« genannt werden dürfe, sondern vielmehr eine Base sein müsse. Wir versuchten deshalb, das Jodosobenzol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu verseifen, um es in Phenol und ein Salz der vermutheten Base zu spalten. Verdünnte Schwefelsäure löst das Jodosobenzol unter Bildung eines Salzes auf, aber beim Kochen zeigt sich keine erhebliche Aenderung seiner Reaction. Dampft man nun die Lösung ein und erwärmt sie längere Zeit auf dem Wasserbade, so verliert sie ihre Fähigkeit, aus saurer Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden und enthält nun eine inactive Base von ganz veränderten Eigenschaften. Um diese darzustellen, ist das genannte Verfahren unpraktisch, da es zeitraubend ist und da bei demselben grosse Mengen Monojodbenzol abgespalten werden. Glatt und in kürzester Frist erhält man die Base folgendermassen:

Darstellung.

Die freie Base selbst in wasserfreiem Zustand darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen; sie lag uns immer nur in wässriger Lösung vor, aber die Darstellung ihrer Salze bietet keine Schwierigkeit. Man trägt 5 g Jodosobenzol in ca. 75 g concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung in kleinen Portionen ein. Die Lösung färbt sich schmutziggelblich und enthält keine Spur von schwefelsaurem Jodosobenzol, denn sie scheidet aus Jodkaliumlösung kein Jod mehr aus und es liegt in ihr eine Lösung des schwefelsauren Salzes der neuen Base vor. Unter Eiskühlung verdünnt man nun mit Eisstückchen, wobei, wenn man vorsichtig gearbeitet hat, nur eine geringe harzige Trübung — dem Geruche nach von ausgeschiedenen Jodbenzolen herrührend — eintritt. Lässt man die verdünnte schwefelsaure Lösung etwa 2 Tage stehen, so setzen sich die kleinen Harzmengen an den Glaswänden fest und die Lösung kann klar abgegossen werden. Man verfährt so oder filtrirt und benutzt die wässrige Flüssigkeit zur Darstellung der Halogensalze der Base, indem man sie mit einem Alkalisalz der betreffenden Säure versetzt. So erhält man aus 1 Th. Jodosobenzol 1 Th. des Jodhydrats der Base, d. i. nach der später zu gebenden Gleichung 82.7 pCt. der Theorie.

Auch Jodbenzol liefert, in der gleichen Weise behandelt, dasselbe Jodid, jedoch in erheblich geringerer Ausbeute als das Jodosobenzol.

Anscheinend gleichartig, wie mit Jodosobenzol, verläuft die Umsetzung auch mit *p*-Jodosotoluol. Die Reaction scheint also eine allgemeine zu sein.

Eigenschaften.

Die Salze der Base zeigen mit denen des Bleis und Silbers, noch mehr jedoch mit denen des Thalliums Aehnlichkeit. Das Sulfat ist leicht, das Nitrat schwieriger löslich, das Jodid ein gelblicher unlöslicher Niederschlag, das Bromid ein sehr schwach gelblicher und das Chlorid ein weisser Niederschlag; die beiden letzteren etwas löslicher als das Jodid. Mit Kaliumbichromat erhält man einen feurig-gelben Niederschlag des chromsauren Salzes.

Die wässrige Lösung der freien Base reagirt stark alkalisch und wird am besten aus dem Jodid durch tüchtiges Schütteln desselben mit feuchtem Silberoxyd erhalten. Auch aus der Lösung des Sulfats kann sie mit Barytwasser erhalten werden, doch ist die Lösung alsdann sehr verdünnt. Sie giebt durch Fällung mit den Halogenalkalisalzen dieselben Niederschläge wie die schwefelsaure Lösung, nur in reinerer Form.

Das Jodhydrat,

ein gelber, flockiger Niederschlag schmilzt bei 144° und zersetzt sich dabei zu Mono- und Dijodbenzol. — Um eine Spur beigemengtes Jod zu entfernen, wird das Jodhydrat, falls es nicht hellgelb ausfällt, längere Zeit mit wässriger schwefliger Säure stehen gelassen, alsdann ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

Gef. Procente: J 70.85, 70.94, 71.03.

Da der Körper nicht krystallisirt, so wurde um seine Einheitlichkeit festzustellen, einmal (a) die schwefelsaure Lösung der Base und zweitens (b) die wässrige Lösung der freien Base in je 3 Fractionen mit Jodkalium ausgefällt. Die einzelnen Fractionen ergaben den gleichen Jodgehalt:

	I. Fraction	III. Fraction.
Gef. Procente: a)	J 71.29,	J 71.12.
» » b)	» 70.62,	» 70.97.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen der Substanz gelingen wegen ihres hohen Jodgehalts und ihrer Schwerverbrennlichkeit nur bei Anwendung einer Mischung von Bleichromat und Kaliumbichromat unter Vorlegung einer langen Silberschicht.

Um eine völlig scharfe Wasserstoffbestimmung zu erhalten, führten wir eine Bestimmung dieses Elementes allein nach der zwar umständlichen, aber äusserst genauen, von V. Meyer und Treadwell (diese Berichte 14, 1465) ausgearbeiteten Methode aus — mit 0.8622 g Substanz im Luftstrome — und fanden so

$$H = 1.68 \text{ pCt.}$$

Hiernach kommt dem Körper die Formel $C_{12}H_9J_3$ zu, für welche sich berechnet:

Ber. Procente: C 26.97, H 1.69, J 71.35.
 Gef. » » 26.60, » 1.68, » 70.98.

Immerhin lässt sich, bei dem hohen Moleculargewicht der Substanz und den Schwierigkeiten der Verbrennung, durch die Analyse ein Mehr oder Weniger von 2 Wasserstoffatomen nicht absolut sicher feststellen. Entscheidend für die angegebene Formel aber ist das Verhalten des Jodhydrats bei

der trocknen Destillation.

Hierbei zerfällt es, wie erwähnt, in Mono- und Dijodbenzol nach der Gleichung:



Die Zersetzung wurde qualitativ und quantitativ verfolgt, um zu prüfen, ob dabei keine Nebenproducte in erheblicher Menge auftreten; denn ihr glatter Verlauf musste für die Formel entscheidend sein.

Zuerst überzeugten wir uns durch Vornahme der Zersetzung in einem geschlossenen Raume, dass bei derselben keine Gase auftreten. — Dann wurden die Zersetzungsproducte mit Aether aufgenommen, mit schwefliger Säure zur Entfernung von etwas Jod geschüttelt, der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Bei 170—190° ging ein Oel über (Jodbenzol siedet bei 188°), welches mit Salpetersäure ein bei 172° schmelzendes Nitroderivat (*p*-Jodnitrobenzol schmilzt bei 171.5°) lieferte; bei 270—290° ein in der Vorlage erstarrender Körper (*p*-Dijodbenzol siedet bei 285°), der nach dem Krystallisiren aus Ligroin bei 129° schmolz, sich also als *p*-Dijodbenzol erwies (Schmp. 129.4°); ausserdem ergab er, wie dieses, beim Lösen in rauchender Salpetersäure unter Verdrängung von 1 Atom Jod *p*-Jodnitrobenzol.

Nun wurde eine abgewogene Menge des Jodhydrats bis zum Schmelzen erhitzt und die entstandenen Zersetzungsproducte mit Aether aufgenommen, mit schwefliger Säure von etwas Jod befreit und der Aether vorsichtig auf dem Wasserbade verdampft. Wir erhielten so 92 pCt. der angewandten Substanz an Mono- und Dijodbenzol, und zwar in molecularer Mischung, denn eine Jodbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für eine Mischung molecularer Mengen von Mono- und Dijodbenzol.

Procente: J 71.35.
 Gef. » » 72.23.

Der minimale Ueberschuss von Jod war zu erwarten, da beim Verdunsten des Aethers ein wenig Mono-, nicht aber Dijodbenzol verdampft.

Ausser diesen Jodbenzolen entsteht bei der Destillation neben einem minimalen kohligen Rückstand nur Jod in unerheblicher Menge. Um die Quantität desselben zu bestimmen, zersetzten wir eine abgewogene Menge der Substanz durch Erhitzen, nahmen mit Schwefelkohlenstoff auf und versetzten unter tüchtigem Umschütteln mit einem

Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ Hyposulfidlösung, welcher nach Ablassen des Schwefelkohlenstoffs mit Jodlösung zurücktitrirt wurde, so ergab sich, dass an Jod abgeschieden wurden: 1.64 pCt. der angewandten Substanz. Hiernach verläuft die Zersetzung des Jodids fast quantitativ.

Käme der Substanz die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel $C_{12}H_{11}O_3$ zu, so müsste ausser den genannten Producten bei der Destillation Wasserstoff oder aber Jodwasserstoff neben Benzol resp. einer grösseren Menge Monojodbenzol, als nachgewiesen wurde, entstehen. Beides ist jedoch nicht der Fall. Enthielte die Substanz umgekehrt 2 Wasserstoffatome weniger, so wäre ein glatter Zerfall in Mono- und Dijodbenzol unmöglich. Hiernach erachten wir die Formel $C_{12}H_9J_3$ als festgestellt.

Das Bromhydrat, $C_{12}H_9J_2Br$,

ein ganz schwach gelblicher Niederschlag schmilzt bei 167—168° unter ähnlicher Zersetzung wie das Jodderivat.

Analyse; Ber. für $C_{12}H_9J_2Br$.

	Procente: Br + J 68.58.	
Gef.	»	» 68.00.
»	»	» 68.33.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_9J_2Cl$,

ist ein weisser flockiger Niederschlag, der, wenn auch schwierig, aus verdünnter Essigsäure krystallisirt. Eigenthümlicherweise erhält man es am besten krystallisirt, wenn man die wässrige Lösung der freien Base unter guter Kühlung mit Acetylchlorid versetzt und den entstandenen Niederschlag des salzsauren Salzes durch Kochen in der darüber stehenden Flüssigkeit löst und daraus sich wieder abscheiden lässt. Es krystallisirt dann in weissen, zu Rosetten geordneten Nadelchen, die bei 200 — 201° unter Zerfall in Halogenbenzole schmelzen. Von diesen Krystallen wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, indem wir sie in Essigsäure lösten, mit Salpetersäure versetzten und das Chlor mit salpetersaurem Silber fällten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9J_2Cl$.

	Procente: Cl 8.03.	
Gef.	»	» 8.29.

Das Nitrat

wurde aus der schwefelsauren Lösung durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure als weisser, halbfester Niederschlag erhalten, der sich beim Durchschütteln der Mischung mit Aether in eine weisse Krystallmasse umwandelte. Dieser Versuch erfordert Sorgfalt und gelingt nicht immer. Es schmilzt unter Zersetzung bei 158—161° und ist in heissem Wasser leicht löslich. Eine Jodbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9J_2NO_3$.

Procente: J 54.16.

Gef. » » 53.53.

Das Sulfat

ist leicht löslich und trocknet zu einer amorphen Masse ein, welche wir deshalb nicht analysirt haben.

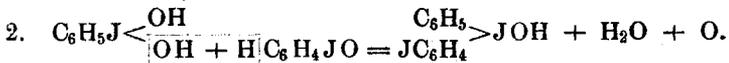
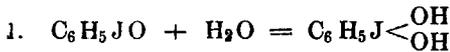
Die freie Base,

aus dem Jodid mittels Silberoxyd erhalten, bildet in wässriger Lösung eine stark alkalisch reagirende Substanz, aus welcher ihre Salze leicht regenerirt werden können. Beim längeren Aufbewahren trübt sie sich und zersetzt sich allmählich. Beim Eindampfen giebt sie wenig *p*-Dijodbenzol und geht zum grössten Theil in eine amorphe klebrige Masse über.

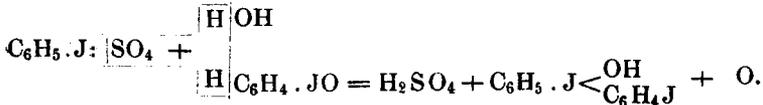
Constitution der Base.

Die empirische Formel des Jodhydrats der Base ist, wie bei diesem ausführlich erörtert wurde: $C_{12}H_9J_3$; der freien Base kommt dann die Zusammensetzung $C_{12}H_9J_2OH$ zu.

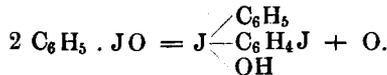
Ihre Bildung aus Jodosobenzol und concentrirter Schwefelsäure lässt einen Schluss auf ihre Constitution zu. Denkt man sich, dass durch die Wirkung der Schwefelsäure zuerst eine Wasseranlagerung an das Jodosobenzol stattfindet und dass das Additionsproduct nun mit einem zweiten Molekül Jodosobenzol unter Abspaltung von Wasser und Sauerstoff reagirt, so erhält man für die freie Base die Formel: $C_6H_5 > J C_6H_4 < J . OH$, nach den Gleichungen:



In etwas anderer Form lässt sich derselbe Gedanke durch folgende Gleichung geben, bei welcher das thatsächlich in der Lösung vorhandene Sulfat des Jodosobenzols zum Ausdruck gebracht ist:



Summarisch lautet die Gleichung:



Freier Sauerstoff entweicht bei der Reaction nicht, wie dadurch festgestellt wurde, dass die Eintragung des Jodosobenzols in die con-

centrirte Schwefelsäure in einem geschlossenen mit Kohlensäure gefüllten Apparat vorgenommen wurde, unter Vorlegung einer mit Kalilauge gefüllten Absorptionsröhre; offenbar wird der Sauerstoff zur Oxydation eines kleinen Theiles der Substanz verbraucht.

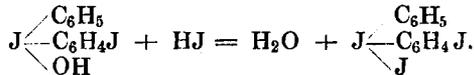
Jodobenzol oder seine Sulfosäure treten, wie die vollständige Inaktivität der schwefelsauren Lösung beweist, hierbei nicht auf.

Nehmen wir die oben wahrscheinlich gemachte Constitutionsformel an, so erscheint die neue Base als ein Abkömmling einer, dem Hydroxylamin analog zusammengesetzten hypothetischen Jodbase:



Dem Hydroxylamin analog erscheint unsere Base, $\text{J} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{J} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$,

indess nur in Bezug auf die Formel, nicht im chemischen Verhalten. Denn ersteres ist eine Aminbase, welche Salze unter directer Addition des Säuremoleküls bildet. Die neuen Basen aber zeigen das Verhalten von Ammoniumbasen und treten mit Säuren zusammen, indem das Hydroxyl der Base unter Wasseraustritt eliminirt wird:



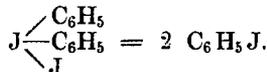
Diese merkwürdige Substanz beabsichtigen wir einer eingehenden Untersuchung nach allen Richtungen hin zu unterwerfen.

Das einfachste Glied der neuen Reihe, die Base, $\text{J} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, deren

Structure sich aus ihrer höchst eigenthümlichen Bildungsweise sicher ergibt, haben wir neuerdings ebenfalls erhalten. Ihrem Jodhydrat — einem Polymeren des Jodobenzols — kommt die

Structure $\text{J} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$ zu, da es, unserem oben beschriebenen Jodid völlig

analog, bei der trocknen Destillation nahezu quantitativ in Monojodobenzol zerfällt:



Auch dies Jodid giebt mit feuchtem Silberoxyd eine in Wasser leicht lösliche Base von stark alkalischer Reaction.

Ueber diese Verbindung, welche als Muttersubstanz der neuen Reihe ein besonderes Interesse verdient, denken wir im nächsten Hefte eingehend zu berichten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.