

Ich bemerke noch, dass sich das Gummi aus frischer obergähriger Hefe und Presshefe ganz gleich verhält, sowie ferner, dass die Tollens'sche Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure sowohl bei dem Gummi, als auch bei der aus diesem dargestellten Zuckerlösung gänzlich negativ ausfällt, beide somit frei sind von Kohlenhydraten der Pentose-Reihe.

Der Gehalt der Hefe an Gummi beträgt nach möglichst genau quantitativ ausgeführten Versuchen, bei welchen die Gummilösung sammt der suspendirten Hefe auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, dann ein aliquoter Theil des Filtrats zur Darstellung des Gummis verwandt wurde, im Durchschnitt fast genau 2 pCt. (bei 110° getrocknet) = 6.9 pCt. des Trockenrückstandes, wenn man für die Presshefe 29, pCt. Trockenrückstand zu Grunde legt.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Fällung mit Fehling'scher Lösung sich auch sehr gut zur Isolirung des der Xylose zu Grunde liegenden Xylosans, vermuthlich auch anderer Pentosane eignet; so lässt sich aus den alkalischen Auszügen von Stroh das bisher noch nicht rein dargestellte Xylosan leicht darstellen.

## 91. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Jodoniumbasen.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor Kurzem beschrieben wir eine in Wasser lösliche, stark alkalisch reagirende Base, welcher wir auf Grund der Zusammensetzung ihrer Salze sowie ihres chemischen Verhaltens die Formel  $\text{HO} \cdot \text{J} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \end{matrix}$  ertheilten und welche als ein Substitutionsproduct der hypothetischen Base  $\text{HO} \cdot \text{JH}_2$  aufzufassen ist. Es war von Interesse, zunächst den einfachsten aromatischen Vertreter dieser neuen Klasse von Basen kennen zu lernen, welcher durch die Formel  $\text{HO} \cdot \text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  auszudrücken ist.

Die Darstellung dieser interessanten Base und ihrer Salze, zumal des Jodides,  $\text{J} \cdot \text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , (welches letztere als ein Polymeres des Jodbenzols besonderes Interesse erregt), ist uns gelungen. Der Weg, auf welchem wir zur Erreichung unseres Zieles gelangten, ist ein so eigenthümlicher, dass wir denselben kurz mittheilen wollen.

Durch Entjodung der jodreicheren, sehr leicht darstellbaren Base die gesuchte Verbindung zu erhalten, ist uns bisher nicht gelungen. Dagegen begegnete uns das neue, prächtig krystallisirende Jodid beim Arbeiten mit Jodoso- und Jodoverbindungen sehr häufig,

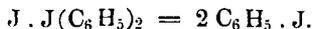
aber immer in so kleinen Mengen, dass zunächst an eine Aufklärung seiner Entstehungsweise nicht zu denken war.

Wir erhielten es zuerst bei den Versuchen, die Base  $\text{HO} \cdot \text{J} \begin{matrix} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ < \text{CH}_3 \end{matrix}$  darzustellen. Da Jodbenzol sich nicht mit Jodmethyl verbindet, so versuchten wir es mit Jodosobenzol, in der Hoffnung, dass ähnlich wie bei der Bildung der *p*-jodirten Base (diese Berichte 27, 427) Abspaltung eines Sauerstoffatoms stattfinden werde. In der That wirkt Jodmethyl sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Jodosobenzol ein, unter massenhafter Abscheidung von Jod, Bildung einer Substanz, welche mit schwefliger Säure Jod abscheidet, vermuthlich Jodsäure, und anderen Producten, die noch nicht näher untersucht sind. Als wir die Masse mit feuchtem Silberoxyd verrieben und filtrirten, erhielten wir eine klare Lösung, welche mit Jodkalium einen krystallinischen Niederschlag des neuen Jodides ergab. Die Menge desselben war nur gering. Wir verrieben nun direct Jodosobenzol mit feuchtem Silberoxyd, filtrirten, und gewannen ein Filtrat, welches mit Jodkalium die gleiche Fällung, ebenfalls in ganz geringer Menge, gab. Demnach war bei unserer ersten Operation die Anwesenheit des Jodmethyls unwesentlich gewesen. Bald zeigte sich aber, dass nicht jedes Präparat von Jodosobenzol die Fällung giebt und wir fanden dann, dass Präparate, die frisch dargestellt waren, keine oder fast keine Fällung gaben, während ein Präparat, das vor ungefähr 2 Monaten bereitet worden war, diese reichlicher gab. Wir constatirten darauf, dass auch frisches Jodosobenzol die Fähigkeit, jene Fällung zu erzeugen, erlangt, wenn man es einige Tage lang, flach ausgebreitet, dem Tageslichte aussetzt, aber in noch weit höherem Maasse, wenn man es 15 Stunden lang auf 60° erwärmt. Erhitzt man höher, so nimmt die Fällbarkeit wieder sehr stark ab.

Jodobenzol giebt die Fällung ebenfalls, aber in äusserst geringer Menge.

Das auf 60° erhitzte Präparat lieferte eine Ausbeute von mehr als 50 pCt. seines Gewichtes an der neuen Verbindung.

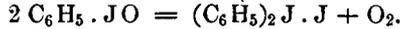
Wir waren nun in der Lage, die Substanz, welche aus kochendem Alkohol gut krystallisirt, zu reinigen und zu analysiren und so die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{J})_n$  festzustellen, sowie zu constatiren, dass der Körper bei der trockenen Destillation nahezu quantitativ in Monojodbenzol zerfällt. Nach den bei der jodreicheren Verbindung gemachten Erfahrungen<sup>1)</sup> konnten wir kaum mehr zweifeln, dass die Constitution und Zersetzung der neuen Substanz durch die Formel auszudrücken sei:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 429.

Wie ist diese merkwürdige Substanz entstanden?

Der nächstliegende Gedanke war, dass sie aus dem erhitzten Jodosobenzol durch Abgabe von Sauerstoff nach der Gleichung gebildet worden sei:



Dann aber musste das neue Jodid schon fertig gebildet in der erhitzten Masse vorhanden sein, und die Behandlung mit Silberoxyd hätte nur bezweckt, die freie Base aus ihrem Jodhydrate abzuscheiden. Dies ist indessen nicht der Fall. Die erhitzte Masse enthält noch keine Spur des neuen Jodides, wie leicht zu beweisen war, indem man dieselbe mit schwefliger Säure behandelt, wodurch Jodosobenzol und Jodobenzol in (in Aether lösliches) Jodbenzol übergehen. Nach dem Ausschütteln der Masse mit Aether blieb kein Niederschlag des neuen (in Aether unlöslichen) Jodides zurück.

Die neue Base wurde also erst durch Behandlung des erhitzten Jodosobenzols mit Silberoxyd, durch eine Art Verseifungsprocess, gebildet und dies legte den Gedanken nahe, dass das Silberoxyd auch durch Kali- oder Natronlauge ersetzt werden könne. In der That, als wir das auf 60° erwärmte Jodosobenzol mit Alkali behandelten, bekamen wir eine Lösung, welche ebenfalls das neue Jodid gab, wenn auch erheblich weniger reichlich, als bei der Behandlung mit Silberoxyd. In der alkalischen Lösung liessen sich reichliche Mengen von Jodsäure nachweisen.

Nun endlich war der Schlüssel zum Verständnisse der Reaction in unserer Hand. Jodosobenzol geht bekanntlich beim Erhitzen auf 95° rasch, bei schwächerem Erhitzen oder längerem Liegen am Lichte sehr langsam in Jodobenzol über.

Die auf 60° erhitzte Masse musste also eine Mischung von Jodoso- und Jodobenzol enthalten, welche mit Silberoxyd überraschender Weise nach folgender Gleichung reagierte:



Damit war eine bequeme Darstellungsweise des Jodides gegeben:

Eine innige Mischung äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol wird mit feuchtem Silberoxyd drei bis vier Stunden lang auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt und filtrirt. Das Filtrat giebt nun mit Jodkalium einen reichlichen Niederschlag des neuen Jodides, dessen Menge 82 pCt. der angewandten Mischung, d. i. 93 pCt. der Theorie, beträgt.

Die bei der Reaction gebildete Jodsäure findet sich zum Theil an Silber gebunden im Rückstande, zum anderen Theile aber als Salz der neuen Base in der Lösung, da das gebildete jodsaure Silber durch die stark alkalische Base theilweise zersetzt wird, unter Rück-

bildung von Silberoxyd und Bildung des Jodats der Base. Die Lösung giebt daher schon beim Versetzen mit schwefliger Säure einen erheblichen Niederschlag des neuen Jodides, indem das Jodat zum Jodid reducirt wird. Der Rest wird durch Jodkalium ausgefällt. Als Silbersalz gewogen, wurden ca. 85 pCt. der theoretischen Jodsäuremenge erhalten.

Das Silberoxyd kann auch durch Bleioxyd ersetzt werden, doch ist die Ausbeute alsdann viel geringer.

Die Anwendung von Kali- oder Natronlauge ist deswegen unzweckmässig, weil Jodoso- und Jodobenzol durch diese zum Theil in anderer Richtung zersetzt werden. Beim mehrstündigen Schütteln der reinen Verbindungen — jede für sich allein — mit Alkali gehen sie in Lösung, und diese giebt dann beim Ansäuern Fällungen, welche wir später zu untersuchen gedenken.

Begreiflicher Weise findet sich die neue Base auch in kleiner Menge bei der Darstellung des Jodosobenzols<sup>1)</sup> in dem alkalischen Filtrat und kann aus diesem mit Jodkalium gefällt werden. Beispielsweise wurden bei der Verarbeitung von 35 g Benzoljodidchlorid zu Jodosobenzol aus dem alkalischen Filtrat 2.5 g des Jodids,  $C_{12}H_{10}J_2$ , erhalten. Uebrigens scheiden die alkalischen Laugen der Jodosobenzolbereitung schon beim längeren Stehen weisse Krystalle ab, welche nichts anderes sind, als das unten beschriebene Chlorhydrat der neuen Base.

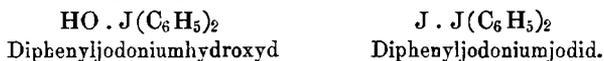
Was die Benennung der neuen Verbindungen anbelangt, so sei Folgendes bemerkt: Das neue Jodid steht zum Jodobenzol in demselben Verhältnisse, wie Trimethylsulfoniumjodid zum Schwefelmethyl, wie Tetramethylammoniumjodid zum Trimethylamin.

$N(CH_3)_3$	$HO \cdot N(CH_3)_4$
Trimethylamin	Tetramethylammoniumhydroxyd
$S(CH_3)_2$	$HO \cdot S(CH_3)_3$
Schwefelmethyl	Trimethylsulfoniumhydroxyd <sup>2)</sup>
$J \cdot C_6H_5$	$HO \cdot J(C_6H_5)_2$
Jodobenzol	Diphenyljodoniumhydroxyd

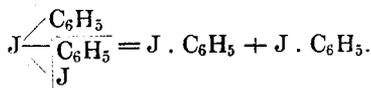
<sup>1)</sup> Hier sei auch erwähnt, dass die Darstellung des Jodosobenzols durch Anwendung einer Schüttelmaschine bedeutend erleichtert und beschleunigt wird. 35 g Jodidchlorid, die mit Natronlauge bei öfterem Umrühren und Zerdrücken im Mörser  $\frac{1}{2}$ —1 Tag zur vollständigen Umsetzung benöthigen, waren bei Anwendung einer Schüttelmaschine in 1 Stunde vollkommen umgewandelt. Es ist selbstverständlich, dass das Jodidchlorid durch Verreiben mit Natronlauge erst in innige Berührung mit dieser gebracht werden muss.

<sup>2)</sup> Es scheint angemessen, alle den Ammoniumbasen analogen Verbindungen durch die Endung »onium« auszudrücken und die wenig zweckmässige Bezeichnung »Sulfinbasen« in »Sulfoniumbasen« umzuändern.

Wir benennen daher die hypothetische Muttersubstanz der ganzen Reihe, die Verbindung  $\text{HO} \cdot \text{JH}_2$  Jodoniumhydroxyd (entsprechend dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd  $\text{HO} \cdot \text{NH}_4$ ) und bezeichnen das neue Jodid und Hydroxyd als:



Die Spaltung in Jodbenzol verläuft völlig analog derjenigen des Tetramethylammoniumjodides



Während aber beim Stickstoff die Dissociationsproducte sich beim Erkalten wieder vereinigen, ist solches im vorliegenden Falle natürlich gänzlich ausgeschlossen. Offenbar befinden sich in den Jodoniumverbindungen die Atome in einem Zustande starker Spannung, wie denn auch die Zersetzung des Jodids in Jodbenzol mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden ist.

Alle thatsächlichen und theoretischen Beziehungen des neuen Gebietes sind damit völlig aufgeklärt. Erstaunlich bleibt nur noch die Thatsache, dass:

1. das Jod sich als ein eminent basenbildendes Element erweist;
2. dass eine Verbindung, welche nur aus Hydroxyl und den, sonst negativ wirkenden, Radicalen Jod und Phenyl besteht, die Eigenschaften einer alkalischen Base besitzt;
3. dass das Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der »Ammonium«- und »Sulfonium«-Basen nicht theilnimmt, vorzugsweise befähigt erscheint, Jodoniumbasen zu erzeugen;
4. dass die neuen Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit den Abkömmlingen gewisser schwerer Metalle, zumal des Thalliums, zeigen, wie am Schlusse dieser Abhandlung besonders nachgewiesen wird.

### Die Darstellung

des Diphenyljodoniumjodids  $\text{J} \cdot \text{J} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$  ist oben schon angedeutet worden. Eine Mischung von Jodosobenzol und Jodobenzol in äquivalenten Mengen wird mit Wasser innig vermengt, mit Silberoxyd auf der Schüttelmaschine 3—4 Stdn. geschüttelt und filtrirt. Da das Filtrat neben freier Base auch deren Jodat enthält, so reducirt man dieses durch schweflige Säure zum Jodid und fällt dann mit Jodkalium das Jodid vollständig aus. Das innige Vermengen der in Wechselwirkung tretenden Substanzen auf der Schüttelmaschine ist von wesentlichem Einfluss

auf die Grösse der Ausbeute. Erhält man bei andauerndem Verreiben der Substanzen nur 40—60 pCt. Ausbeute, so steigert sich diese bei Anwendung einer Schüttelmaschine bis zu 93 pCt. der Theorie.

#### Eigenschaften des Jodids.

Der durch Jodkalium aus der Basenlösung erhaltene weisse Niederschlag des Jodids ist vollkommen krystallinisch und krystallisirt aus Alkohol, in dem er selbst in der Hitze recht schwer löslich ist, beim Erkalten in langen, wenig gelbstichigen Nadeln, die bei 175—176° unter Bildung von Monojodbenzol schmelzen, und welche sich am Lichte intensiv gelb färben. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}J_2$ .

Procente: J 62.25, C 35.30, H 2.45.

Gef. » » 61.99, » 35.44, » 2.41.

Die Wasserstoffbestimmung wurde auch hier nach der Methode von V. Meyer und Treadwell ausgeführt<sup>1)</sup>.

Das Jodid lässt sich auch aus Methylalkohol und aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisiren.

Die Zersetzung des Jodids beim Erhitzen verläuft fast quantitativ unter Bildung von 2 Mol. Jodbenzol. Der Verlauf dieses Experiments ist ein sehr interessanter. Wird nämlich die Zersetzung an einer Stelle der Substanz durch Erhitzen eingeleitet, so pflanzt sie sich ohne weitere Wärmezufuhr unter starker Selbsterhitzung durch die ganze Masse fort. An Zersetzungsproducten erhält man 100 pCt. der angewandten Substanz; diese bestehen fast ausschliesslich aus Jodbenzol, welches durch seinen Siedepunkt sowie durch das bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure entstehende Nitroproduct identificirt wurde. Neben 2 pCt. Jod und ca. 0.5 pCt. kohligen Rückstandes wurden 97.5 pCt. rohes Jodbenzol erhalten und hieraus 92.5 pCt. destillirtes Jodbenzol vom richtigen Siedepunkt. In einem besonderen Versuch stellten wir noch fest, dass bei diesem Zerfall des Jodids sich keine Gase entwickeln. Wir brachten zu diesem Zwecke eine abgewogene Substanzmenge in ein Reagensrohr, zogen zu einer Capillaren aus und schmolzen diese, nachdem das Gefäss auf 0° abgekühlt war, zu. Nun wurde das Jodid erhitzt und die Capillare nach Abkühlung des Apparats auf 0° unter Wasser geöffnet: Es war kein Druck im Gefäss vorhanden.

Der fast quantitative Verlauf dieser Reaction ist also auch hier, wie bei dem im vorigen Heft beschriebenen jodreicheren Gliede der Jodoniumbasen, entscheidend für die Formel ( $C_{12}H_{10}J_2$ ).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1465.

Die freie Base  $\text{HO} \cdot \text{J} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

erhalten aus dem Jodid durch Schütteln desselben mit feuchtem Silberoxyd, ist in wässriger Lösung eine stark alkalisch reagierende Substanz, deren basische Eigenschaften jedoch beträchtlich schwächer sind, als die der Ammoniumbasen. Auch diese Base haben wir — wie das im vorigen Hefte beschriebene Joddiphenyljodoniumhydroxyd — bisher nicht in wasserfreiem Zustand gewinnen können, jedoch ist sie weit beständiger als die jodreichere Verbindung. Ihre wässrige Lösung lässt sich in verdünntem Zustande tagelang unverändert aufbewahren; auch lässt sie sich unter theilweiser Zersetzung eindampfen, wobei ein stark alkalischer Syrup zurückbleibt, der die Base in concentrirtem Zustand enthält, denn er löst sich in Wasser wieder auf und giebt alle die Niederschläge, welche die ursprüngliche Lösung gab und welche hier beschrieben werden sollen:

Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JCl}$ ,

fällt als krystalliner Niederschlag (etwas löslicher als Chlorblei) jedoch erst nach einiger Zeit aus der Basenlösung aus und kann aus heissem Wasser in flachen weissen Nadeln erhalten werden. Der Körper hat keinen Schmelzpunkt; er zersetzt sich bei ca.  $230^\circ$  in Monochlor- und Monojodbenzol, die bei dieser Temperatur natürlich sofort in Gasform auftreten.

Die Analyse, durch Fällung der wässrigen Lösung mit saurer Silbernitratlösung ausgeführt, ergab:

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JCl}$ .

	Procente:	Cl	11.22.
Gef.	»	»	11.14.

Das Bromhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JBr}$ ,

auf die gleiche Weise gewonnen wie das Chlorhydrat, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen grossen weissen Nadeln, die sich gleichfalls bei ca.  $230^\circ$  zersetzen, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{JBr}$ .

	Procente:	Br	22.16.
Gef.	»	»	22.26.

Das Pyrochromat,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,

aus der Basenlösung durch Kaliumpyrochromat erhalten, ist ein feurig orangefarbener Niederschlag und krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen, orangerothern Blättern, die beim Erhitzen verpuffen.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

	Procente:	Cr	13.48.
Gef.	»	»	13.82.

Bei Einleiten von Kohlensäure bildet sich ein leicht lösliches kohlen-saures Salz, welches beim Eindampfen als Firniss, der nach

langem Stehen fest wird, hinterbleibt und sich mit verdünnten Säuren unter Aufbrausen zersetzt. Die wässrige Basenlösung absorbiert energisch Kohlensäure, jedoch mit geringerer Begierde als Kali, Natron oder Thalliumoxydulhydrat. Ferrocyankalium giebt mit einer mässig concentrirten Basenlösung einen ziemlich leicht löslichen Niederschlag, der in gelben Nadelchen krystallisirt; Ferricyanikalium eine schwerer lösliche, aus heissem Wasser in flachen gelben Nadeln krystallisirende Fällung.

#### Sulfide.

Zum Schlusse sei noch auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche die Jodoniumbasen und ihre Salze mit den Derivaten des Bleis, Silbers, namentlich aber des Thalliums zeigen. Die Halogenverbindungen sind Niederschläge, welche in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen durchaus an die der genannten Metalle erinnern. Hydroxyd und Carbonat sind, wie beim Thallium, in Wasser löslich und alkalisch. Diese Aehnlichkeit legte die Frage nahe, ob die Jodoniumbasen nicht auch mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Fällungen erzeugen. In der That giebt das Diphenyljodoniumhydroxyd mit gelbem Schwefelammonium eine Fällung, welche ganz wie frisch gefälltes Schwefelantimon aussieht. Dieser schöne Körper zersetzt sich indessen bald unter Abscheidung eines Oeles, welches aus Monojodbenzol und Phenylsulfiden besteht. Offenbar ist die Substanz ein Polysulfid. Das Monosulfid, mittels neutralem Natriumsulfid gefällt, ist ein hellgelber Niederschlag, welcher rasch von selbst quantitativ in Jodbenzol und Phenylsulfid zerfällt.

Wir gedenken bald auf diese Reaction zurückzukommen, sowie das ganze Gebiet eingehend zu untersuchen.

Durch Natriumamalgam wird das Diphenyljodoniumhydroxyd leicht reducirt unter Bildung wasserlöslicher Substanzen, deren Studium noch nicht beendet ist. Die Jodbasen der aliphatischen Reihe hoffen wir, aus Jodtrichlorid erhalten zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.