

Demnach zeigen die 3 von uns untersuchten Säuren der Mellithsäuregruppe folgendes ganz verschiedenartige, jedoch genau vorausgesehene Verhalten:

Mellithsäure giebt keinen Ester.

Pyromellithsäure giebt neutralen Tetraester.

Die isomere Prehnitsäure giebt zweifach sauren Dimethylester.

Die vollkommene Uebereinstimmung dieses Befundes mit der Theorie beweist, dass auch die Carboxylgruppe sich mit Schärfe der von uns für die Gruppen CH_3 , NO_2 und Br ermittelten Gesetzmässigkeit unterordnet.

301. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber die Jodoniumbasen ¹⁾.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im Anschluss an unsere letzte Veröffentlichung über die Jodoniumbasen ²⁾ machen wir in den folgenden Zeilen weitere Mittheilungen über diese merkwürdige Körperklasse. In der ersten Arbeit wurden ausser der freien Base, $\text{J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{OH}$, die folgenden Salze untersucht: Das Jodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{J}$, das Chlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{Cl}$, das Bromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{Br}$, das Pyrochromat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J})_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$; kurz beschrieben wurden das Carbonat, das Ferrocyanid und das Ferricyanid.

¹⁾ Hr. C. Willgerodt [Journ. f. prakt. Chem. 1894, 466] ist mit der Bezeichnung »Jodoniumbasen« nicht zufrieden und will diesen, von uns nach »Ammoniumbasen« gebildeten Namen einer Klasse von Körpern ertheilen, welche erstens — nicht existiren und zweitens, wenn sie existirt, keine Analoga der Ammoniumverbindungen wären. Denn diese letzteren bilden sich, indem der dreiwertige Stickstoff fünfwerthig wird — ganz analog unseren Jodoniumbasen, welche entstehen, indem das einwerthige Jod in den dreiwertigen Zustand übergeht. Die Bereicherung einer Jodoniumverbindung um 2 weitere Alkyle würde in der Stickstoffreihe jeder Analogie entbehren. — Es bleibt also bei »Jodoniumbasen« — wie auch die »Jodosobenzoëssäure« ihren ehrlichen Namen behält, und nicht — nach Willgerodt's geschmackvollem Vorschlage — in *o*-Hydroxyjodbenzoat« umgetauft werden kann.

Weiter auf die neueste umfangreiche Polemik Willgerodt's einzugehen erachte ich für überflüssig. Sie steht auf gleichem Niveau mit derjenigen, welche er im vorigen Sommer (Berichte 26, 1802) gegen mich richtete, und es genügt, auf meinen damals veröffentlichten Aufsatz »Hrn. C. Willgerodt zur Antwort« (Berichte, 26, 2113) zu verweisen.

Victor Meyer.

²⁾ Diese Berichte 27, 502.

Wir fügen heut noch die Beschreibung einiger weiterer charakteristischer und theils sehr schön krystallisirender Salze hinzu. Das

Nitrat

erhält man als weissen krystallinen Niederschlag aus einer ziemlich concentrirten Basenlösung durch Neutralisation mit conc. Salpetersäure. Es löst sich sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus je nach den herrschenden Bedingungen in kleinen Blättchen oder in derben spießförmigen Krystallen von ca. $\frac{1}{2}$ cm Länge. Es schmilzt bei $153\text{--}154^\circ$ zu einer wasserhellen bis hellbraunen Flüssigkeit, die sich sehr bald unter Gasentwicklung zersetzt; in grösseren Mengen erhitzt verpufft es.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot J \cdot NO_3$

Procente: N 4.08.

Gef. » » 4.01.

Das Nitrat bildet sich auch beim Lösen des Chlorids in rother rauchender Salpetersäure (ca. 1 g in 5 ccm). Verdünnt man diese Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Nitrats in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Das saure Sulfat

wird erhalten, indem man eine ziemlich concentrirte Basenlösung mit conc. Schwefelsäure schwach ansäuert und diese Lösung auf dem Wasserbade stark einengt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Salz in derben Krystallaggregaten.

Das Sulfat ist äusserst leicht in Wasser löslich und lässt sich deshalb nicht daraus umkrystallisiren. Zur Befreiung von etwa anhaftender Schwefelsäure löst man daher das Salz in möglichst wenig Alkohol und fällt es mit Aether — bei geeigneten Concentrationsverhältnissen in deutlichen farblosen Krystallen — wieder aus. Das so gereinigte Salz reagirt sauer und schmilzt bei $153\text{--}154^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei etwas höherer Temperatur zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2 JHSO_4$.

Procente: S 8.47.

Gef. » » 9.00.

Ein

Acetat

haben wir unter besonderen Umständen erhalten. In der vorigen Abhandlung wurde mitgetheilt, dass Jodoso- und namentlich Jodobenzol beim mehrstündigen Schütteln mit Natronlauge angegriffen werden und dass aus der Lösung, welche, zumal beim Jodobenzol, erhebliche Mengen Jodoniumbase enthält, beim Ansäuern mit Essigsäure Niederschläge entstehen. Diese Erscheinung trat beim Jodosobenzol nur in geringem Umfange ein, näher untersucht wurde sie deshalb beim Jodobenzol. Dasselbe wurde mit 5 procentiger Natronlauge auf der

Schüttelmaschine geschüttelt, bis fast Alles in Lösung gegangen war, und alsdann die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert.

Hierbei fiel ein weisser Niederschlag aus (bei weiterem Säurezusatz verschwindet derselbe wieder), der aus unreinem Acetat bestand. Die durch den Säurezusatz auf etwa 30° erwärmte Lösung wurde sofort filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten kleine weisse Krystalle des reinen Acetats aus, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen. Das Acetat liess sich aus reinem Wasser nicht umkrystallisiren und war auch aus einer, mit Eisessig neutralisirten concentrirten Basenlösung nur durch vollkommenes Eindampfen — und dann in unreinem Zustand — zu erhalten. — Aus dem bei 120° schmelzenden, krystallisirten Salz wurde die Essigsäure — nahezu quantitativ — isolirt, indem wir die Substanz mit Wasserdampf behandelten und die mit dem Wasser überdestillirte Essigsäure in essigsauren Baryt verwandelten. Die Menge desselben entsprach der Formel $J(C_6H_5)_2 \cdot O C_2H_3O$.

Perjodid $(C_6H_5)_2 \cdot J \cdot J + J_2$.

Ganz analog den Alkylammoniumjodiden bilden auch das Jodoniumjodid ein sehr schön krystallisirendes Jodadditionsproduct. Man erhält dies, indem man das Jodid mit Alkohol anrührt und mit einer alkoholischen Jodlösung tüchtig verreibt. Die Addition vollzieht sich fast momentan, indem sich das Jodid zunächst in einen braunrothen Niederschlag verwandelt.

Das Diphenyljodoniumjodid-perjodid bildet, aus Alkohol krystallisirt, prächtig dunkelrothe, fast schwarze, lebhaft diamantglänzende Nadeln vom Schmp. 138°.

Analyse nach Carius: Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot J \cdot J + J_2$.

Procente: J 76.74.

Gef. » » 77.01.

Doppelsalze.

Das Chlorid der Base bildet einige sehr charakteristische Doppelsalze:

Das

Quecksilberchloriddoppelsalz $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, HgCl_2$

fällt aus der Lösung des Jodoniumchlorids als weisser flockiger Niederschlag, welcher aus Wasser in schönen, stark lichtbrechenden weissen Nadeln krystallisirt, die bei 172—175° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, HgCl_2$

Procente: Hg 34.05.

Gef. » » 33.81.

Das

Goldchloriddoppelsalz $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, AuCl_3$

wird zunächst in gelben Massen ausgefällt und krystallisirt aus vielem Wasser, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist, in goldgelben Nadelchen, die bei 134—135° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot JCl, AuCl_3$

Procente: Au 31.74.

Gef. » » 31.76.

Das

Platinchloriddoppelsalz $[(C_6H_5)_2 \cdot JCl]_2, PtCl_4$

bildet einen fleischfarbigen flockigen Niederschlag, der selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und daraus nur in mikroskopischen Nadelchen krystallisirt erhalten werden konnte; er schmilzt und zersetzt sich bei 184—185°.

Analyse: Ber. für $[(C_6H_5)_2 \cdot JCl]_2, PtCl_4$

Procente: Pt 20.05.

Gef. » » 20.13.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die

Schwefelverbindungen

der Jodoniumbasen. Wie schon früher wiederholt hervorgehoben, sind die Jodoniumverbindungen durch eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Thalliumhydroxyd und seinen Derivaten ausgezeichnet. Hydroxyd und Carbonat sind leicht löslich und alkalisch, die Halogenverbindungen gleichen in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen mehr oder weniger den entsprechenden Thalliumderivaten. Diese Analogie regte die Frage an, ob die neuen Basen nicht auch unlösliche Sulfide bilden möchten. Das ist nun in der That der Fall und die entstehenden Körper sind nach Aussehen und gesammter äusserer Beschaffenheit den frisch gefällten Sulfiden schwerer Metalle täuschend ähnlich.

Einwirkung von gelbem Schwefelammonium.

Versetzt man eine Lösung der freien Base mit einer solchen von gelbem Schwefelammonium, so entsteht ein dicker, grossflockiger, lebhaft orangeroth gefärbter Niederschlag, welcher bei einiger Concentration die Flüssigkeit breiartig erstarren lässt. Der Niederschlag sieht frisch gefälltem Schwefelantimon täuschend ähnlich und ist nur in der Farbe ein wenig heller. Führt man diesen Versuch bei 0° aus und bewahrt die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage bei dieser Temperatur, so lässt sich das neue Sulfid stundenlang unverändert erhalten. Bei Zimmertemperatur ist es dagegen unbeständig. Wird die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so ist die Erscheinung

anfangs die gleiche, aber nach kurzer Zeit beginnt der Niederschlag in der Flüssigkeit zu zischen und weisse Dampf Wolken auszustossen, er verliert seine feste Beschaffenheit und ist nach wenigen Minuten völlig in ein leicht bewegliches Oel verwandelt. Da wir auf eine Analyse des sehr zersetzlichen festen Sulfides verzichteten, haben wir statt dessen das durch Zersetzung daraus gebildete Oel untersucht. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. Zunächst ging

Monojodbenzol

über, welches isolirt und durch Ueberführung in das Nitroderivat charakterisirt wurde. Dann folgte ein sehr hoch siedendes Oel, welches ein Gemisch verschiedener Phenylsulfide enthält, unter denen eine von 300—325° übergehende Fraction die bei Weitem vorherrschende ist. Dieses, nicht ganz unzersetzt siedende Oel erwies sich als

Phenyltrisulfid.

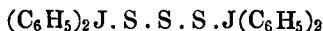
Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2S_3$

Procente: S 38.40, C 57.60, H 4.00.

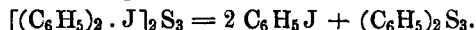
Gef. » » 37.71, » 58.32, » 3.80.

Die niedriger siedenden Fractionen ergaben für Schwefel Werthe, welche zwischen Phenylsulfid und Phenyltrisulfid liegen.

Hiernach besteht das orange gefärbte Sulfid zum grössten Theile aus dem Trisulfid,

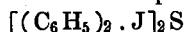


— dessen Entstehung durch die Einwirkung des gelben, schwefelreichen Ammoniumsulfides sich unschwer erklärt — und welches in der Wärme nach folgender Gleichung zerfällt:



Normales Sulfid, $(C_6H_5)_2J \cdot S \cdot J(C_6H_5)_2$.

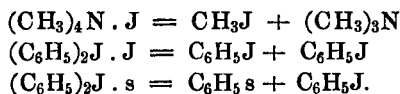
Die den einfachen Metallsulfiden entsprechende Schwefelverbindung



haben wir durch Anwendung von Natriumsulfid, Na_2S , erhalten. Versetzt man die Lösung der freien Jodoniumbase mit einer Auflösung dieses Körpers, so entsteht sogleich ein hellgelber Niederschlag, welcher in seiner Beständigkeit dem vorher beschriebenen gleicht. Bei Zimmertemperatur verwandelt er sich in kurzer Zeit in ein farbloses Oel, welches wir durch fractionirte Destillation glatt in C_6H_5J und $C_6H_5 > S$ zerlegen konnten. Das erstere wurde, wie üblich identificirt, das zweite besass den Siedepunkt 272° und gab bei der Oxydation das Sulfon $(C_6H_5)_2SO_2$ vom richtigen Schmelzpunkte 127°. Das neutrale Sulfid zerfällt demgemäss quantitativ nach folgender Gleichung in Jodbenzol und Phenylsulfid,



Die Zersetzung entspricht vollkommen derjenigen des Jodids, welches glatt in 2 Mol. Jodbenzol zerfällt. Diese Analogie, sowie diejenige mit dem Verhalten der Ammoniumsalze, tritt besonders deutlich in den folgenden 3 Gleichungen hervor, bei deren letzter wir, der besseren Uebersicht halber, an Stelle des wahren Atomgewichts des Schwefels [S = 32] den halbirtten Werth [s = 16] eingesetzt haben:



Zur Charakterisirung der Jodoniumbasen fügen wir noch an, dass dieselben die Lösungen schwerer Metallsalze ähnlich wie Ammoniak oder die fixen Alkalien fällen.

Die Reduction der freien Base

in wässriger Lösung mit 5procentigem Natriumamalgalam verläuft vollkommen in der Kälte nach der Gleichung:



Es wird also ein Molekül der Base zerlegt in Benzol, Wasser und Jodwasserstoff, und dieser letztere schlägt ein zweites Molekül der Base als unlösliches Jodid nieder. Nur in ganz unerheblicher Menge tritt Jodbenzol als Nebenproduct auf.

Das Benzol wurde aus der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt und leicht rein erhalten. Es zeigte den Siedepunkt 80° und gab mit Salpeterschwefelsäure Dinitrobenzol vom richtigen Schmelzpunkt.

Beim Uebertreiben des gebildeten Benzols aus der vollkommen reducirten, noch alkalischen Lösung wurde anfangs die Beobachtung gemacht, dass sich erhebliche Mengen Jodbenzol und Phenol gebildet hatten. Dies tritt jedoch nicht ein, wenn man die alkalische Flüssigkeit, vor der Destillation mit Wasserdampf, neutralisirt, und beruht, wie in besonderem Versuch festgestellt wurde, auf einer secundären Zersetzung des bei der Reduction ausgefallten, in der Lösung suspendirten Jodids. Dieses zerfällt nämlich beim Kochen mit Natronlauge in Jodbenzol und Phenol, indem sich in erster Linie Diphenyljodoniumhydroxyd bildet.

Bezüglich der

Bildungsweisen der Jodoniumbasen

sei noch Folgendes erwähnt:

Bei der, in unsrer vorigen Abhandlung beschriebenen Darstellung der Base aus einer Mischung von Jodosobenzol und Jodobenzol mit Hilfe von 5procentiger Natronlauge erhält man stets eine geringere Ausbeute, als bei der Anwendung von Silberoxyd; es bleibt immer

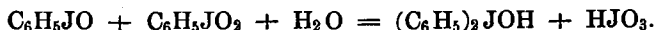
ein Rückstand von etwas Jodbenzol und unverändertem Jodosobenzol, was darauf zurückzuführen ist, dass Jodbenzol allein beim Schütteln mit Natronlauge schon ziemlich leicht in die Jodoniumbase übergeht. Es wird also, trotz der innigen Mischung, die aus Jodosobenzol und Jodbenzol hergestellt wurde, ein Theil des Jodbenzols für sich, ohne Inanspruchnahme von Jodosobenzol, in die Jodoniumbase übergeführt, und es bleibt daher ein Ueberschuss von Jodosobenzol zurück. Die Ausbeute bei Anwendung chemisch reiner Natronlauge (bei Benutzung gewöhnlicher Natronlauge bleibt neben Jodosobenzol etwas Jodoniumchlorid ¹⁾ im Rückstand) betrug höchstens 63 pCt. der Theorie und sank bei Verarbeitung grösserer Mengen auf 58 und 55 pCt., während sich die Ausbeute bei Anwendung von Silberoxyd bis zu 93 pCt. steigern liess. Trotzdem hat auch die Methode mit Natronlauge ihre Vortheile, denn bei ihrer Anwendung findet sich die gesammte abgespaltene Jodsäure in der Basenlösung vor, und da die Menge gerade genügt, bei ihrer Reduction die vorhandene Base in Jodid überzuführen, so hat man nur nöthig, die alkalische Lösung mit schwefliger Säure allein, ohne Zusatz von Jodkalium, zu fällen. Von dem in die Reaction eingeführten Jod geht also fast Alles in Jodoniumverbindung über, während bei der Silberoxyd-Methode etwa die Hälfte der gebildeten Jodsäure, an Silberoxyd gebunden, bei der Filtration im Rückstand bleibt.

Jodoniumbase als Nebenproduct bei der Darstellung von Jodbenzolen.

Eine Bildung der Base in geringer Menge findet auch bei der Darstellung von Jodbenzol aus Jodosobenzol mit Hilfe von Wasserdampf statt. (Diese Reaction verläuft am glattesten, wenn man das Jodosobenzol in so viel Wasser suspendirt, als zur Lösung des später gebildeten Jodbenzols bei 100° nöthig ist; andernfalls bleibt leicht etwas von Jodbenzol umhülltes unzersetztes Jodosobenzol zurück). Lässt man nach vollständiger Zersetzung des Jodosobenzols den Inhalt des Destillationskolbens erkalten, filtrirt von dem ausgeschiedenen Jodbenzol ab, dampft etwa auf ein Drittel ein und filtrirt wieder, so findet sich in diesem Filtrat neben etwas Jodbenzol auch die Jodoniumbase in geringer Menge vor und kann daraus als Jodid gefällt werden. Bei Verarbeitung von 100 g Jodosobenzol wurden etwa 3—5 g des Jodoniumjodids erhalten. Offenbar reagirt ein kleiner Theil des gebildeten Jodbenzols mit noch unzersetztem Jodosobenzol bei Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Jodsäure, denn Jodbenzol allein liefert

¹⁾ Wie wir schon im vergangenen Winter gezeigt haben (diese Berichte 27, 505) scheiden die Laugen der Darstellung von Jodosobenzol aus Jodidchlorid und Natronlauge beim längeren Stehen Krystalle von Diphenyljodoniumchlorid ab.

beim Kochen mit Wasser und Einengen der Lösung keine Spur der Jodoniumverbindung. Die Base bildet sich hier nach der Gleichung:



Bemerkt sei, dass in der Toluolreihe bei Umwandlung des *p*-Jodosotoluols in *p*-Jodotoluol diese Reaction in solchem Umfange stattfindet, dass man dabei sehr erhebliche Mengen der Jodoniumbase erhält.

Eine Anzahl weiterer Jodoniumbasen wird im hiesigen Laboratorium untersucht. Die HH. Mc. Crae und Wilkinson werden später über die aus *p*-Jodtoluol und aus *p*-Chlorjodbenzol erhaltenen Basen berichten.

Physiologisches Verhalten der Jodoniumbasen.

Das gesammte Verhalten der Jodoniumbasen legte die Frage nahe, ob dieselben giftig seien, und in wie weit sie sich etwa hierin den Thalliumverbindungen nähern. Auf unsere Bitte hatte unser verehrter Colleague, Hr. Dr. R. Gottlieb die Güte, im hiesigen pharmakologischen Institute eine vergleichende Versuchsreihe mit salzsaurem Diphenyljodonium anzustellen, über deren Ergebnisse er uns Folgendes mittheilt:

»Das salzsaure Salz der Base erzeugt an Fröschen vollständige Paralyse. Dieselbe ist peripherer Natur und beruht auf einer Lähmung der motorischen Nervenenden, aber auch der Muskelsubstanz selbst. Durch diese muskellähmende Wirkung auch kleiner Gaben (0.02 — 0.03 g) und durch die gleichzeitige Lähmung des Herzmuskels bietet die Wirkung der Base (im Gegensatz zu der anderer organischer Jodverbindungen) auch physiologisch eine gewisse Analogie zu manchen Metallen z. B. Blei oder Thallium. Andererseits aber schliesst sie sich durch ihre Wirkung auf die motorischen Nervenendigungen den Ammoniumbasen an.

Die Wirkung am Warmblüter (Kaninchen) ist noch vielseitiger; zu der peripheren Lähmung tritt hier noch eine central lähmende Wirkung auf das Rückenmark und die Medulla oblongata und führt schon nach Gaben von 0.08 pr. Kg. durch Athemstillstand zum Tode«.

Die Analogie, welche die Jodoniumsalze einerseits mit den Verbindungen der schweren Metalle —, andererseits mit den Ammoniumverbindungen zeigen, gelangt also in gewissem Umfange auch in ihrem physiologischen Verhalten zum Ausdruck. —

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.