

Dibenzoylderivat des χ -Diaminohexans. Das aus Alkohol krystallisirte Product schmolz zwischen 193 und 198°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 74.07, H 7.40, N 8.64.

Ber. » » 74.03, » 7.39, » 8.65.

Der Körper löst sich schon in etwa 10 Theilen siedenden Alkohols. Ueberhaupt wird die Substanz von all den beim φ -Derivat angegebenen Lösungsmitteln, ausser etwa Wasser, ziemlich viel leichter aufgenommen als dieses. Doch ist die Löslichkeit in Aether auch hier noch sehr gering.

Von concentrirter Salzsäure wird sowohl das aus Alkohol krystallisirte, wie das geschmolzene χ -Benzoylproduct schon in der Kälte gelöst. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich bei längerem Stehen allerdings auch hier ein krystallinischer Niederschlag ab, derselbe unterscheidet sich aber vom ursprünglichen Producte nicht deutlich. Die beim φ -Derivat beobachteten zwei Modificationen konnten also hier nicht sicher nachgewiesen werden. Bezüglich der Spaltung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure verhält sich das χ -Dibenzoylderivat wie das φ -Derivat.

82. F. Mylius: Jodstärke und Jodcholsäure.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor 8 Jahren habe ich nachgewiesen¹⁾, dass die blaue Jodstärke nicht, wie man bis dahin annahm, ein blosses Additionsproduct aus Stärke und Jod sei, sondern dass sie auch noch Jodwasserstoff oder deren Salze als integrirenden Bestandtheil enthalte. Die Substanz konnte in Analogie gestellt werden mit einer neu aufgefundenen blauen Verbindung, der Jodcholsäure, welche ausser der Gallensäure ebenfalls sowohl Jod als jodwasserstoffsäures Salz enthält. Beide Stoffe sind durch Wasser dissociirbar; sie gehören einer noch kaum gekannten Classe blauer Farbstoffe an, für welche, wie es scheint, der Complex $HJ(J_4)$ charakteristisch ist.

Mit der Jodstärke haben sich inzwischen eine ganze Reihe von Chemikern²⁾ beschäftigt, welche zum Theil meine Angaben bestätigt,

¹⁾ F. Mylius, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 306; diese Berichte 20, 683.

²⁾ N. B. Stocks, Chem. News 56, 212 und 57, 183; diese Berichte 21, Ref. 479. Meinecke, Chem.-Ztg. 18, 157; diese Berichte 27, Ref. 205. F. Seyfert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 15; diese Berichte 21, Ref. 298. Rouvier, Compt. rend. 114, 128, 749 u. 1366; diese Berichte 25, Ref. 110, 501, 724; Compt. rend. 117, 281 u. 461; diese Berichte 26, Ref. 696, 816; Compt. rend. 118, 743. C. Lonnes, Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, 409; diese Berichte 28, Ref. 27.

zum Theil ein abweichendes Ergebniss gewonnen haben. Die citirten Arbeiten, namentlich aber eine sehr verdienstvolle Untersuchung von F. W. Küster¹⁾, veranlassen mich jetzt, wiederum auf den Gegenstand zurückzukommen.

Bevor von der Jodstärke die Rede ist, möge es aber erlaubt sein, noch einmal die Jodcholsäure ins Auge zu fassen, über deren Zusammensetzung Küster ebenfalls eine exacte Untersuchung ausgeführt hat²⁾.

Für die Jodcholsäure hatte ich früher die Zusammensetzung
 $(C_{24}H_{40}O_5)_4, J_4, HJ + nH_2O$
 ermittelt.

Küster, welcher gleich mir auf 1 Mol. der Cholsäure 1 Atom titrirbares Jod gefunden und meine Beobachtungen vollkommen bestätigt hat, betrachtet die Substanz als eine »Krystalstrukturverbindung«, welche er ausdrücklich von einer »chemischen Verbindung« unterscheidet. Der Jodgehalt wird als »Krystalljod« betrachtet. Brieflich theilt mir Hr. Küster mit, dass er hier keineswegs eine Verbindung der Cholsäure mit freiem Jod meint, sondern dass er gleich mir eine Vereinigung des Jods mit dem Jodid annimmt.

Die folgenden Beobachtungen mögen zur Vervollständigung der älteren Versuche dienen.

Braune Jodcholsäure.

Bereits früher habe ich erwähnt, dass man bei den Reactionen mit der blauen Jodcholsäure öfters einer braunen krystallisirten Substanz begegnet, welche von dem ersten Product wohl zu unterscheiden ist; ich hielt sie für eine jodreichere Verbindung³⁾, ohne mich weiter um ihre Isolirung zu bemühen. Diese hat nach einigen jetzt angestellten Versuchen keine besonderen Schwierigkeiten.

Man bedient sich einer 66 proc. Jodzinklösung, welche die Cholsäure reichlich löst, um sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfallen zu lassen.

0.2 g Cholsäure werden in 7 g der Jodzinklösung kalt gelöst; andererseits löst man 2 g Jod in 18 g derselben Jodzinklösung. Nachdem man die beiden Lösungen rasch mit einander vereinigt hat, erstarrt die Mischung alsbald zu einem Krystallbrei; man kann ihn mit Wasser jetzt auf 80 oder 100 ccm verdünnen. Die Substanz wird mit Hülfe des Saugfilters isolirt und mit wenig Wasser schnell gewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft⁴⁾; man erhält eine

¹⁾ F. W. Küster, Ann. d. Chem. 283, 360—379.

²⁾ F. W. Küster, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 156—163.

³⁾ Mylius, diese Berichte 20, 684.

⁴⁾ Hierbei findet kaum eine Zersetzung der Substanz statt; ein Gehalt an freiem Jod ist durch die Darstellungsweise ausgeschlossen.

chocoladenbraune, filzige Masse, welche aus glänzenden, gelbbraunen Nadeln zusammengesetzt ist.

Die Analyse beweist, dass hier die Verbindung $C_{34}H_{40}O_5, J_2$ vorliegt. Die Titration mit Thiosulfatlösung ergab bei wiederholten Versuchen mit Proben verschiedener Darstellung zwischen 58 und 62 pCt. Jod, während die obige Formel 62.25 pCt. Jod verlangt. Zum Unterschiede von der entsprechenden blauen Jodcholsäure, welche nur halb so viel titrirbares Jod enthält, ist die Substanz frei von Zink.

Das gleiche braune Product bildet sich, wenn man in eine conc. gesättigte Lösung von Jod-Jodkalium gepulverte oder in Alkohol gelöste Cholsäure einträgt und die Mischung mit Wasser verdünnt; auch hier ist von der blauen Substanz nichts bemerkbar.

Die einfachste Herstellung der Substanz geschieht aber durch Auflösen molecularer Mengen von Cholsäure und Jod in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser; die entstandene braune Krystall-Emulsion eignet sich gut zu Versuchen.

Der neue Körper reiht sich den zahlreichen lockeren Verbindungen an, welche die Cholsäure mit Wasser, den verschiedensten Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen, Senfölen, Chlorwasserstoff etc. ein- geht¹⁾.

Die Braunfärbung ist ein Zeichen für den additiven Charakter der Verbindung; dieselbe verliert schon bei dem Trocknen Jod, aber auch nach längerem Verweilen in Luft von 100° ist die zurückbleibende Cholsäure noch gelb gefärbt. Wasser bewirkt eine augenscheinliche Dissociation, bei welcher aber keine Blaufärbung beobachtet wird; in der Wärme führt die Zersetzung zur Ausscheidung von Cholsäurekrystallen.

Die Umwandlung in die blaue Verbindung erfolgt unter dem Einfluss solcher Reagentien, welche neben der Verminderung des Jods eine Zufuhr von Jodiden bewirken; die mit Wasser aufgeschlämmte braune Substanz wird daher blau gefärbt

- 1) durch Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodzink etc.,
- 2) durch Reductionsmittel, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure etc.²⁾.

Silbernitrat giebt eine gelbliche Fällung; auf Zusatz von Jodkalium tritt intensive Blaufärbung ein³⁾.

Die blaue Jodcholsäure andererseits ist in die braune Substanz überführbar durch Reagentien, welche erhebliche Mengen von Jod zuführen, wie z. B. eine conc. Jod-Jodzinklösung.

¹⁾ Mylius, diese Berichte 19, 369 und 20, 1974. Auch Brom addirt sich an die Cholsäure, das Product ist aber nicht isolirbar.

²⁾ Hier ist der Uebergang unvollständig wegen der geringen Concentration des Jodids. ³⁾ vergl. die frühere Untersuchung.

Diese Umwandlungen finden besonders vollständig statt bei Zuhilfenahme eines Lösungsmittels für die vorhandenen Krystalle.

In den beiden Verbindungen findet also leicht eine Verdrängung von Jod durch ein lösliches Jodid und von diesem durch jenes statt.

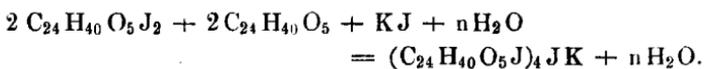
Besondere Beachtung verdient das Verhalten der conc. Jodzinklösung, welche bei einem Gehalt an Cholsäure auch durch kleine Jodmengen nicht blau gefärbt wird. Hier bildet sich immer nur das braune zinkfreie Additionsproduct. Offenbar spielt hier die wasserentziehende Wirkung des Jodzinks eine Rolle. Zur Bildung der blauen Verbindungen ist, wie ich schon früher hervorgehoben habe, die Mitwirkung des Wassers nothwendig. Sobald die Mischung mit Wasser verdünnt wird, findet die Umwandlung der braunen in die blaue Verbindung statt; die jetzt dissociirten Ionen des Jodzinks erweisen sich hier zugleich mit dem Wasser wirksam. Die Entstehung der blauen Krystalle auf Kosten der braunen Substanz lässt sich besonders gut unter dem Mikroskop beobachten.

Aehnlich dem Jodzink verhält sich auch das Jodcadmium. Die Tendenz zur Bildung blauer Verbindungen mit der Cholsäure nimmt offenbar ab mit dem Grade der Ionisation der Jodidlösungen. Während Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodnatrium etc. mit grosser Leichtigkeit reagiren, lassen sich die blauen Verbindungen des Jodzinks und des Jodcadmiums nur noch schwierig darstellen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass als Additionsverbindung von Cholsäure und Jod nur die braune Jodcholsäure bezeichnet werden kann, während bei der Bildung der blauen Jodcholsäure der Gehalt an Jodiden (und Wasser) charakteristisch ist.

Ohne Schwierigkeit ist auch die von Küster beobachtete Adsorption des Jods durch die Cholsäure und durch die blaue Substanz verständlich; sie rührt her von der Reaction, welche zur braunen Jodcholsäure führt.

Der Augenschein spricht übrigens dafür, dass die letztere immer das primäre Product ist, aus welchem sich erst die blaue Substanz bildet etwa im Sinne des folgenden Schema.



Die Jodstärke.

Bei der grossen, auch von Küster anerkannten Analogie, welche zwischen der blauen Jodcholsäure und der blauen Jodstärke besteht, ist man versucht, die durch Versuche mit jener gewonnenen Schlussfolgerungen auf diese zu übertragen. Auch für die Stärke könnte es ein braun gefärbtes Jodadditionsproduct geben, welches durch Einwirkung von Jodiden und Wasser in die blaue Jodstärke überginge.

Bereits früher habe ich angeführt, dass Stärkelösung durch Jod bei Abwesenheit von Jodiden nicht blau, sondern braun gefärbt wird. Besonders gut ist dies zu beobachten in Gegenwart von Stoffen, welche Jodwasserstoffsäure zerstören, wie Jodsäure, Chlor, Silbernitrat, Quecksilberchlorid u. s. w.

Suspendirt man auf einem Uhrglase ein wenig Stärkekleister in concentrirter Jodzinklösung und bringt eine Spur Jod hinzu, so er giebt ein Blick durch das Mikroskop, dass die gequollenen Stärkekörner rothbraun gefärbt sind; sie werden aber dunkelblau, sobald man die Mischung mit Wasser stark verdünnt. Den gleichen Versuch kann man mit concentrirter Schwefelsäure an Stelle von Jodzink anstellen. Demnach findet auch bei der Stärke da, wo die Mitwirkung des Wassers (und der Jodide) ausgeschlossen ist, eine Absorption von Jod statt, ohne dass Blaufärbung eintritt.

An der Existenz einer »braunen Jodstärke« ist also kaum zu zweifeln; es würde schwierig sein, dieselbe als chemische Verbindung zu isoliren, zumal man schon bei dem Auswaschen einen Uebergang in die blaue Substanz erwarten muss. Küster hat aber bei seinen Versuchen nicht unterlassen, die Absorption der Stärke für Jod auch unter ganz ähnlichen Bedingungen zu ermitteln, wie ich sie bei der Herstellung der braunen Jodcholsäure innegehalten habe. Er fand, dass 100 Theile Stärke aus einer concentrirten Lösung, in welcher ihr (neben Jodkalium) die zwölffache Menge Jod zur Verfügung stand, 36.06 Theile Jod aufnahmen. Man darf wohl annehmen, dass damit der Aufnahmefähigkeit der Stärke für das Jod nahezu genügt ist.

Es sei hier wiederum erlaubt, das Stärkemolekül mit dem von mir früher angenommenen hypothetischen Ausdruck zu bezeichnen. Eine Verbindung von der Formel $C_{24}H_{40}O_{20} + J_2$ würde 39.2 pCt. der Stärke an Jod erfordern, also einen Gehalt, welcher nur wenig höher ist als der von Küster beobachtete.

Bei meinen Versuchen zur Isolirung der blauen Jodstärke war ich von den Voraussetzungen ausgegangen, dass

1. die blaue Jodstärke der blauen Jodcholsäure analog sei, und dass
2. das Stärkemolekül nicht weniger als 24 Kohlenstoffatome enthalte.

Ich war daher bestrebt, die Concentration des Jods und ebenso die Verdünnung der Mischung nicht unnöthig gross zu wählen.

Aus Küster's Versuchen ergibt sich, dass der auf die Stärke bezogene Jodgehalt des Productes zwischen 13 und 24.3 pCt. schwankt, wenn man auf 1 g Stärke 0.32—0.65 g Jod benutzt und das Volumen der Mischung $\frac{1}{4}$ bis 4 L beträgt.

Der von mir angenommene Werth von 19.6 pCt. titrirbarem Jod liegt innerhalb dieser Grenzen. Da die Beobachtungen es immer

wahrscheinlicher machen, dass meine beiden Voraussetzungen richtig sind, so werden sich auch die Bedingungen, welche zur einheitlichen blauen Jodstärke führen, näher definiren lassen. Dass dabei auch der Concentration des Jodids Beachtung zu schenken ist, deutet schon Küster an.

Angesichts der überzeugenden Versuchsreihen von Küster wird man nicht in Abrede stellen, dass die Jodstärke den Charakter der festen Lösung an sich trägt; aber auch die Anschauung scheint mir berechtigt zu sein, dass in den von Küster abgeschiedenen Präparaten Mischungen vorliegen von wenigstens zwei chemischen Verbindungen¹⁾, deren eine der blauen, deren andere der braunen Jodcholsäure analog ist. Mit zunehmendem Jodgehalt geht die erstere vermuthlich in die letztere über. Da beide Substanzen durch Wasser dissociirbar sind, so kann den Producten mit sehr geringem Jodgehalt auch Stärke beigemischt sein.

Zu der Klasse von Verbindungen, welche sich mit Jod blau färben, gehört bekanntlich ausser der Cholsäure und der Stärke auch noch die Substanz, welche aus der Cellulose durch Schwefelsäure Chlorzink, Jodwasserstoff oder andere wasserentziehende Mittel entsteht (vielleicht auch die sogenannte amyloïde Substanz des Thierkörpers). Diese Stoffe mögen wohl durch einen noch unbekanntem chemischen Zusammenhang mit einander verknüpft sein. Bei allen dreien ist die Blaufärbung durch Jod an die Mitwirkung des Wassers und der farblosen Jodionen gebunden; wird dieselbe verhindert, so absorbiren sie Jod und liefern roth oder braun gefärbte Additionsproducte, wie man sie auch wohl für die Anhydride der Cholsäure, die Cellulosen, die Dextrine und das Glycogen annehmen muss.

Beiläufig mag noch bemerkt werden, dass sich auch die starke Absorptionsfähigkeit des Filtrirpapiers für Jod am besten aus der Neigung zu chemischer Verbindung erklärt.

Man findet auch hier die Reactionen der Cholsäure oder der Stärke wieder. Ein Tropfen einer durch Jod schwach gefärbten Jodzinklösung²⁾ giebt auf dem Papier einen intensiv rothbraunen Fleck; sobald man Wasser hinzubringt, wechselt derselbe seine Farbe langsam in Blau um; Jodzink macht ihn wiederum roth.

Charlottenburg, den 25. Februar 1895.

¹⁾ Die purpurrothe Färbung, welche man so häufig bei geringem Jodgehalt beobachtet, deutet noch auf eine dritte Verbindung von Stärke mit Jod hin.

²⁾ Gewöhnliche Jodlösung verhält sich ebenso; das Papier enthält demnach neben Cellulose auch das stärkeähnliche Derivat derselben.