

Die Eigenschaften der Salze stimmen im großen und ganzen mit denen der Kobaltisalze des inaktiven Alanins¹⁾ überein; eine Umlagerung der roten Form durch längeres Erhitzen bei 120—150° gelang nicht. Das Drehungsvermögen wurde bei dem roten Licht des Landolt'schen Filters²⁾ beobachtet, dessen optischer Schwerpunkt bei etwa 666 μ liegt. Die Lösungen in 50-prozentiger Schwefelsäure waren 0.01 mol. (auf 100 ccm 0.323 g); die im Dezimeterrohr beobachteten Drehungswinkel betragen für rotes Salz: — 0.472°, für violettes Salz: + 1.325°; daraus berechnen sich die obigen Molrotationen.

154. H. Simonis: Über Perjodide in der Cumarin-Reihe.

(Eingegangen am 28. Juni 1917.)

Im Januarhefte dieses Jahrganges des Journals der Amerik. Chem. Ges.³⁾ machen Arthur W. Dox und W. G. Gaessler eine Mitteilung über »Ein Jodadditionsprodukt des Cumarins«, deren Inhalt in mancher Beziehung irreführend bzw. ergänzungsbedürftig ist.

Die in Rede stehende Reaktion — Einwirkung von wäßriger Jodjodkaliumlösung auf wäßrige Lösungen von Cumarinen — habe ich s. Z. in Gemeinschaft mit H. Lüer eingehend durchforscht⁴⁾ und die Zusammensetzung der entstehenden Produkte durch restlose Analysen festgelegt. Nach den letzteren ist — entgegen den Angaben von Dox und Gaessler, welche Forscher für das Reaktionsprodukt die Formel $(C_9H_6O_2)_2J$ annehmen —, Jodkalium ein Bestandteil der Formel des Perjodids, und hiermit findet die von Dox und Gaessler beobachtete Tatsache eine Erklärung, daß »die Anwesenheit von Jodkalium nötig zu sein scheint zur Erhaltung der Stabilität der Substanz«, und daß die bei den Analysen ermittelten Werte des Gesamtjods höher sind als diejenigen für das adsorbierte Jod. Wenn nach den Genannten aber »das Jodidsalz in so kleiner Menge zugegen ist, daß es kaum in die Formel hineinbezogen werden kann«, gleichsam also nur als Verunreinigung fungiert, für deren Entfernung die

¹⁾ B. 45, 377 [1912]. ²⁾ Drehungsvermögen, S. 389 (2. Aufl.).

³⁾ Am. Soc. 39, 114 [1917]. Referiert im C. 1917, I, S. 954 (30. Mai). Das Referat weist übrigens zwei wesentliche Irrtümer auf: in der 4. Zeile v. u. lies statt Jodsubstitutionsprodukt »Jodadditionsprodukt«, und die Formeln sind im Original anders, nämlich als $(C_9H_6O_2)_2J$ und $(C_9H_6O_2)_4J_2$ angegeben.

⁴⁾ Hans Lüer, Dissertat., Berlin (Univ.) 1916. Simonis, »Die Cumarine«, S. 53 und 73.

Eigenschaften der Substanz keine Handhabe bieten, so liegen tatsächlich die Verhältnisse gerade umgekehrt. Es handelt sich nicht um eine durch Jodkalium verunreinigte Verbindung der angeblichen Formel $(C_9H_6O_2)_2J$ bezw. $(C_9H_6O_2)_4J_2$, sondern um ein unter den von den Verfassern gewählten Bedingungen scheinbar mehr oder weniger durch (adsorbiertes?) Cumarin verunreinigtes Jodkalium-perjodid, dessen Formel ich zu $4C_9H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_2 + H_2O$ ermittelt habe. Operiert man in rein wäßrigen Lösungen (ohne Alkoholzusatz) und nimmt die Menge des Jodkaliums nicht zu gering, so stimmen die Analysenwerte der Ausscheidung stets scharf auf obige Formel, während bei Außerachtlassung dieser wesentlichen Faktoren veränderliche Werte bei der Jodbestimmung der erhaltenen Produkte erzielt werden, wie dies auch die vier verschiedenen Ansätze von Dox und Gaessler zeigen.

Im Aussehen und in dem Schmelzpunkte unterscheiden sich auffallenderweise die verschieden zusammengesetzten Produkte gar nicht. Die Ausscheidungen stellen in jedem Falle schöne, bronzeglänzende, dunkelgrüne Nadeln dar vom Schmp. etwa 88° . Letzterer ist also kein Kriterium für die Reinheit der Substanz.

Die von Dox und Gaessler bei drei (von 4) Ansätzen gefundenen Werte von 33.0—33.3 % Gesamtjod, die durch titrimetrische Methoden ermittelt wurden, stimmen mit den von uns für das adsorbierte (d. i. ohne das an Kalium gebundene) Jod erhaltenen überein¹⁾. Wir zogen für die Ermittlung des Gesamtjods die zuverlässigste Methode — die von Carius im Einschlußrohr — vor und fanden wesentlich höhere Werte, nämlich 44.30 % Gesamtjod (ber. auf obige Formel 44 20).

Morgan und Micklethwait haben gezeigt²⁾, daß das Cumarin sich leicht in jodhaltiger rauchender Jodwasserstoffsäure löst und dann grüne Nadeln eines Jodhydrat-perjodids entstehen läßt, dem die Autoren die Formel $4C_9H_6O_2 \cdot HJ \cdot J_2$ zuschreiben. Hiernach könnte das erhaltene Cumarin-jodkalium-perjodid als Kaliumsalz der erwähnten komplexen Säure aufgefaßt werden, das noch ein Mol Wasser gebunden enthält.

Versuche, die Reaktion auf das Dihydrocumarin (Melilotin), sowie auf das 2-Thiocumarin und Derivate des Cumarins mit aufgespaltenem Lactonring zu übertragen, schlugen fehl³⁾; da demnach sowohl der

¹⁾ Gef. 33.29 % J (siehe weiter unten).

Ber. für 3J in $4C_9H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_2 + H_2O$: 33.15 % J.

²⁾ Soc. 87, 868 [1906].

³⁾ Die experimentellen Unterlagen sind in der Dissertation von H. Lüer zu finden.

Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs durch Schwefel, als auch die Auflösung der Doppelbindung und die Aufspaltung des Pyronkerns im Cumarin die Anlagerung von Jod und Jodkalium verhindern, so ist der völlig intakte Pyronkern eine wesentliche Bedingung für das Zustandekommen der Reaktion.

Dagegen lassen sich unbeschadet die beiden Wasserstoffatome des Pyronkerns durch Alkylgruppen ersetzen. Soweit sich bis jetzt übersehen läßt, sind indifferente Substituenten am Benzolkern der Bildung der additionellen Verbindungen ebenfalls nicht hinderlich.

Die Versuche erstreckten sich dann weiter auf die Beobachtung des Einflusses, den der Ersatz der Elemente des Jodkaliums in dem Perjodid auf die Beständigkeit der variierten Verbindung ausübt. Es konnte das Jod im Jodkalium durch Brom und das Kalium durch nabestehende Elemente wie Rubidium und Caesium, aber auch durch Natrium und Lithium ersetzt werden — allerdings nicht gleichzeitig mit dem Ersatz des Jods durch Brom. Alle diese Metalle ermöglichten die Bildung entsprechender isologer Verbindungen. Schließlich kann auch noch Quecksilberjodid in das Molekül des Perjodids eintreten und die Stelle eines adsorbierten Jodatoms einnehmen.

Gemeinsam ist den Perjodiden ein gutes Krystallisationsvermögen und eine prächtige metallische Färbung, die meist mit Pleochroismus verbunden ist.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit H. Lür.)

Cumarin-jodkalium-perjodid, $4C_9H_6O_2 \cdot KJ_3 + H_2O$.

Man verwendet zweckmäßig etwas mehr Jod, als das Verhältnis $4C_9H_6O_2 : 3J$ verlangt, nimmt ferner von dem Jodkalium einen kräftigen Überschuß, wodurch — aus bisher unbekanntten Gründen — die Löslichkeit des Cumarins in siedendem Wasser erheblich gesteigert wird.

3 g Cumarin werden in $\frac{1}{2}$ l siedendes Wasser eingetragen und unter Zugabe von Jodkalium-Krystallen bis zur Lösung gekocht.

3 g Jod werden mit 10 g Jodkalium in der eben erforderlichen Menge Wasser in der Hitze in Lösung gebracht. Die heiße Lösung wird portionsweise in die ebenfalls heiße Cumarinlösung unter Schütteln eingetragen und schließlich das Ganze auf dem Wasserbade noch eine Zeitlang weiter erhitzt. Die Reaktionsmasse stellt dann eine dunkle Lösung dar, während der Rest des Kolbens von violetten Joddämpfen angefüllt ist. Eine braune Fällung läßt sich durch stärkeres Erhitzen leicht in Lösung bringen.

Beim Stehenlassen und langsamen Abkühlen des Reaktionsgemisches bilden sich bald kleine, bronzegrüne, schimmernde Nadelgebilde; diese durch-

setzen nach mehrstündigem Stehen die ganze Lösung in Form von prächtigen, langen, dunkelgrünen Nadeln.

Die Ausbeute — 6.0 g — entspricht der theoretischen. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei 87—89°, steigt aber nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure auf 92—93°.

Da die Substanz in allen darauf hin geprüften Lösungsmitteln nur unter Zersetzung löslich ist, so bereitet das Umkrystallisieren Schwierigkeiten. Am geeignetsten erwies sich wäßrige, starke Jodkaliumlösung. Die Krystalle erlauben dann ein erschöpfendes Abpressen zwischen (gehärtetem) Fließpapier zwecks Abtrennung der Mutterlauge. Auswaschen mit Wasser ist nicht angängig. Der Schmelzpunkt der umkrystallisierten Substanz ist unverändert.

Die Substanz wurde durchanalysiert¹⁾.

$4C_9H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_3 + H_2O$. Ber. C 37.61, H 2.26, J 44.20, K 3.41.

(Mol.-Gew. 1148.8). Gef. (I) » 37.53, » 2.45, » 44.30, » 3.63.

(II) » 37.60, » 2.36, » —, » —

Zur Bestimmung der Menge des adsorbierten Jods (J_3) wurde ein gewogener Anteil des Perjodids in Eisessig + Salzsäure gelöst, mit einem Überschuß von Jodkaliumlösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titriert¹⁾.

Ber. für 3J in $4C_9H_6O_2 \cdot KJ \cdot J_3 + H_2O$. J 33.15.

Gef. » 33.29.

Das angelagerte Mol. Wasser durch vorsichtiges Erwärmen zu bestimmen, gelingt nicht, da hierbei eine Gewichtskonstanz nicht erreicht wird.

In organischen Lösungsmitteln sind die grünen Nadeln löslich — doch nur unter Zersetzung; es tritt die dem Lösungsmittel entsprechende Jodfärbung auf. Jodkalium bleibt ungelöst. Die braune Lösung des Jodkaliumperjodids in Wasser riecht deutlich gleichzeitig nach Cumarin und nach Jod. Bei ihrem Kochen entweicht das Jod, und nach dem Erkalten krystallisiert halogenfreies Cumarin aus. Beim Erhitzen des Perjodids auf dem Platinblech schmilzt es zunächst, dann entwickeln sich Joddämpfe, schließlich destilliert das Cumarin fort, und es hinterbleibt weißes Jodkalium in einer Menge, die bei einem quantitativen Versuch der theoretischen Menge entsprach.

Wenn man das Jodkalium-perjodid mit rauchender Salzsäure in mäßiger Wärme behandelt, so krystallisieren beim Erkalten hellgrüne, goldschimmernde Nadeln aus, die auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennen und bei 75° schmelzen. Das Filtrat hinterläßt beim Eindampfen zur Trockne jodfreies Chlorkalium. Die Nadeln stellen das oben angeführte Cumarin-jodhydrat-perjodid von Morgan und Micklethwait dar.

$4C_9H_6O_2 \cdot HJ \cdot J_3$. Ber. J 46.46. Gef. J 46.51.

¹⁾ Die Wägungen sind in der Dissertation H. Lüer angegeben.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Verbindungen können als Salze dieser komplexen Säure angesprochen werden. Ihre Herstellung erfolgte in der gleichen, bei obigem Kaliumsalz angegebenen Weise unter Substitution des Jodkaliums durch das betreffende Metalljodid.

Name	Formel ¹⁾	Aussehen	Schmelzpunkt	Ausbeute von 1 g Cumarin
Cumarin-Natriumjodid-perjodid	$4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{NaJ} \cdot \text{J}_3$	kupferglänzende, violette Nadeln	86—87°	1.6
Cumarin-Lithiumjodid-perjodid	$4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{LiJ} \cdot \text{J}_3$	bronzegrüne, bläulich schimmernde Nadeln	etwa 38°	1.2
Cumarin-Rubidiumjodid-perjodid	$4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{RbJ} \cdot \text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	cantharidenglänzende Krystalle	86—87°	1.8
Cumarin-Caesiumjodid-perjodid	$4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{CsJ} \cdot \text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	grünlich-braune irisierende Nadeln	72—73°	2.0
Cumarin-Kaliumquecksilberjodid-perjodid	$4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{J}_2$	bronzebraune wollige Nadeln	96°	—

Cumarin-bromkalium-perjodid, $4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{J}_3$.

Zur Reaktion gelangten 3 g Cumarin, 3 g Jod und 15 g Bromkalium. Bei längerem Digerieren in der Wärme und Erhöhen der Menge des Lösungsmittels wurde völlige Lösung erzielt. Beim Erkalten scheiden sich blauschwarze, flache Nadeln ab, die nach erschöpfendem Abpressen eine gold-grüne Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 74—76°. Der bei der trocknen Destillation der Substanz hinterbleibende Rückstand besteht der Analyse ²⁾ zufolge aus reinem Bromkalium.

KBr. Ber. K 32.87. }
 KJ. » » 23.57. } Gef. K 32.51.

Die Ausbeute an den goldschimmernden Nadeln des Perjodids betrug 2.5 g. Analyseergebnisse ²⁾:

$4\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{J}_3$. Ber. C 39.85, H 2.23, J₃ 35.14.
 Gef. » 40.12, » 2.60, » 35.27.

¹⁾ Analysen siehe in der Dissert. H. Lüter, Berlin, Univ. 1916.

²⁾ s. die Anm. 1 auf S. 1140.

3-Methylcumarin-jodkalium-perjodid, $4C_{10}H_8O_2 \cdot KJ \cdot J_3 + H_2O$.

Das 3-Methylcumarin¹⁾ wurde wegen der schweren Löslichkeit in Wasser mittels verdünntem Alkohol in Lösung gebracht. Das Perjodid bildet spinatgrüne Nadeln vom Schmp. 100° .

$4C_{10}H_8O_2 \cdot KJ \cdot J_3 \cdot H_2O$. Ber. C 39.83, H 2.84, K 3.25, J₃ 31.60.
Gef.²⁾ » 39.85, » 2.97, » 3.24, » 31.72.

Es ergibt sich hieraus eine völlig übereinstimmende Zusammensetzung des homologen Cumarinperjodids mit diesem selbst.

4.7-Dimethylcumarin-jodkalium-perjodid, $4C_{10}H_{10}O_2 \cdot KJ \cdot J_3$.

Dieses Perjodid des 4.7-Dimethylcumarins¹⁾ bildet prächtige, lange, dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 115° . Die Ausbeute entspricht der theoretischen.

$4C_{11}H_{10}O_2 \cdot KJ \cdot J_3$. Ber. C 42.48, H 3.89, K 3.15, J 40.86, J₃ 30.65.
(Mol.-Gew. 1243). Gef. » 42.17, » 4.07, » 3.12, » 40.58, » 30.35.

Um Mitfällungen von unverändertem Dimethylcumarin zu vermeiden, das in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, empfiehlt sich die Anwendung eines größeren Jodüberschusses und längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches.

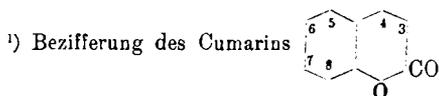
Der Eintritt von Alkylsubstituenten an Stelle der Wasserstoffe des Pyronrings im Cumarin bedeutet demnach für das Zustandekommen der Reaktion kein Hindernis. Das Gleiche dürfte auch für die Substitutionen im Benzolkern gelten, obgleich dies bisher nur für die Stellung 7 bewiesen ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule.

155. H. Simonis und Hans Schuhmann: Über den Aufbau halogener Chromone.

(Eingegangen am 14. Juli 1917; teilweise vorgetragen von Hrn. H. Simonis in der Sitzung vom 23. April.)

Von den zwei möglichen Wegen, die zu halogenierten Chromonen führen können: der Substitution fertiger Chromonkörper durch das Halogen und ihrem Aufbau aus halogenhaltigen Komponenten, ist ersterer vor kurzem von Simonis und Herovici beschrieben wor-



²⁾ s. die Anm. 1 auf S. 1140.