

143. Max Bergmann: Jodverbindungen einfacher 1.2-Cyclo-acetale vom Typus der Jodstärke.

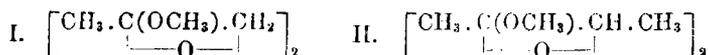
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 5. März 1924.)

Die Untersuchungen zahlreicher Forscher haben zu der Überzeugung geführt, daß die Aufnahme von Jod durch Stärke eine reine Adsorptionserscheinung sei¹⁾, und daß von einer chemischen Verbindung keine Rede sein könne. Die Beobachtung von Mylius²⁾, daß für das Zustandekommen der Jodstärke-Reaktion die Gegenwart von Jodwasserstoff oder seinen Salzen unerlässlich ist, wird hierbei nicht bestritten, bleibt aber ohne hinreichende Erklärung.

Man sollte nicht soweit gehen, die Betätigung chemischer Affinität bei der Jodstärke-Reaktion ganz abzuleugnen. Die Adsorption des Jodes muß vielmehr letzten Endes zurückzuführen sein auf gewisse, strukturell bedingte Affinitätsreste des Stärke-Moleküls. Die Untersuchung einiger besonders einfach gebauten Stoffe der Zucker-Gruppe hat mir gezeigt, wie man sich diese strukturellen Voraussetzungen vorstellen darf.

Bei glucosid-artigen Abkömmlingen einfacher 1.2-Oxy-aldehyde und einfacher 1.2-Oxy-ketone habe ich wiederholt³⁾ festgestellt, daß je 2 Mol. zu recht beständigen Assoziaten zusammentreten. Die Erscheinung hängt mit der ungesättigten Natur der 1.2-Sauerstoff-Brücke zusammen, die hier besonders ausgeprägt scheint. Scheinbar handelt es sich dabei um ähnliche Valenzreste, wie sie die Jodreaktion der Stärke verursachen; denn ich habe von den Methyl-cyclo-acetalen des Acetols (I) und des Acetoins (II) mit Jod-Jodkalium schön krystallisierte Jod-



verbindungen erhalten, die außer elementarem Halogen noch Jodalkali enthalten. Wegen der großen Empfindlichkeit der Cyclo-acetale sind ihre Jodverbindungen außerordentlich unbeständig.

¹⁾ vergl. z. B. F. W. Küster, A. 283, 366 [1894] und B. 28, 783 [1895]; Barger und Field, Soc. 101, 1394 [1912]; Harrison, Kolloid-Ztschr. 9, 5 [1911], Soc. 26, 252 [1911]; Lottermoser, Z. Ang. 34, 427 [1922] und 37, 84 [1924].

²⁾ B. 20, 688 [1887].

³⁾ M. Bergmann und A. Mielecley, B. 54, 2150 [1921]; M. Bergmann und St. Ludewig, A. 436, 173 [1924]. Dasselbe gilt nach Beobachtungen, die ich mit Hrn. cand. chem. E. Kann anstellen konnte, auch für manche Derivate von 1.3-Oxyaldehyden.

Verbindung von Acetol-methylcycloacetal mit Jod-Jodkalium.

0.22 g Cyclo-acetal⁴⁾ wurden warm in 2 ccm Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit rasch unter 0° unterkühlt und 4 ccm einer Lösung von Jod in Jodkalium zugefügt, welche in 1 ccm 0.25 g elementares Jod enthielt. Auf Zusatz von 5 ccm Wasser von 0° fiel spontan oder beim Reiben mit dem Glasstab sofort ein Niederschlag millimeterlanger, in der Durchsicht dunkelbrauner, dünner Prismen aus. Sie wurden sofort abgesaugt, rasch mit 5 ccm Wasser gewaschen⁵⁾ und waren dann tief blauschwarz, metallisch glänzend. Sie wurden ohne Verzug auf porösen Ton gebracht und 3—4 Min. unter 0.4 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet; Ausbeute gegen 0.65 g, Schmp. 50—52° bei raschem Erhitzen. Die ganze Operation von der Zugabe der Jodlösung bis zur Abwägung der Analysesubstanz darf nicht mehr als 6—7 Min. dauern, weil sich nach dieser Zeit die Substanz entweder sofort oder doch sehr bald unter Bildung brauner Öle völlig zersetzt.

Für die Bestimmung des Jods (ohne den Jodwasserstoff) wurde die Analysesubstanz mit Wasser übergossen und direkt mit Thiosulfat und Stärke titriert. Um Jod und Jodwasserstoff gemeinsam zu bestimmen, wurde erst in Wasser durch tropfenweisen Zusatz von wäßriger schwefliger Säure alles zu Jodwasserstoff reduziert und dieser dann nach Volhard titrimetrisch bestimmt. Die Differenz beider Jodzahlen gibt ein Bild des ursprünglich in Salzform vorhandenen Jods und damit auch des Kali-Gehaltes. Leider ergab die direkte Kali-Bestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure stets zu niedrige Zahlen (gef. 3.5—3.9% statt 4.6%). Ob kleine Mengen Krystallwasser vorhanden waren, konnte bei der großen Unbeständigkeit der Jod-Jodkalium-Verbindung nicht entschieden werden.

0.4257 g Sbst.: 0.1727 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1152, 0.2805 g Sbst. verbrauchten 5.3, 13.05 ccm n_{10}^{20} -Thiosulfat. — 0.2530 g Sbst. entsprachen nach der Reduktion zu HJ 14.71 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃.

C₈H₁₆O₄J₄, JK (849.83). Ber. C 11.29, H 1.89, J₄ 59.74, J₅ 74.67.

Gef. » 11.06, » 2.07, » 58.46, 59.10, » 73.82.

Bei der Unmöglichkeit, die Jodverbindung umzukristallisieren und in der üblichen Weise für die Analyse vorzubereiten, muß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Analysenbefund als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Verbindung von Acetoin-methylcycloacetal mit Jod-Jodkalium.

Die Bereitung aus 0.20 g Acetoin-cycloacetal⁶⁾, 0.6 ccm Methylalkohol, 2.5 ccm Jod-Jodkalium-Lösung und 5 ccm Wasser vollzog sich im wesentlichen wie beim Acetol-Derivat. Nur war hier die Ausbeute (gegen 0.46 g) wegen der größeren Löslichkeit noch geringer und die Unbeständigkeit noch größer. Frisch bereitet bildet es wieder tief stahlblaue Prismen, mit grünem Flächenschimmer, die naß in der Durchsicht braunrot aussehen.

Ein solches gut krystallisiertes Präparat, das 2—3 Min. gründlich auf porösem Ton abgepreßt war, enthielt 14.82% C, 3.99% H, 51.9% Jod(element) und 62.84% Jod (als Jod und Jodwasserstoff). Die Zahlen deuten auf eine Verbindung, die neben 2 Mol. Acetoin-methylcycloacetal, 4 At. Jod, 1 Mol. Jodkalium noch Krystallwasser und Krystall-Methylalkohol enthält. Da aber die Bestimmung von Krystallwasser und Krystallalkohol bei den ungünstigen Eigenschaften der Verbindung nicht durchzuführen ist, verzichte ich darauf, passende Berechnungen hier anzuführen.

⁴⁾ M. Bergmann und St. Ludewig, a. a. O.

⁵⁾ Die Zusammensetzung ist ganz die gleiche, wenn nicht mit Wasser gewaschen, sondern sofort sehr sorgfältig auf Ton abgestrichen wird.

⁶⁾ M. Bergmann und St. Ludewig, A. 436, 180 [1924].

Jedoch kann kein Zweifel bestehen, daß hier wieder auf 4 At. Jod 1 Mol. Jodkalium kommt, daß also die Methyl-cycloacetale von Acetol und Acetoin Jod und Jodkalium im selben Verhältnis aufnehmen, wie es Stärke tut⁷⁾. Ich glaube deshalb, daß in der Stärke, ähnlich wie in unseren Cyclo-acetalen, Sauerstoff-Brücken⁸⁾ mit ausgesprochenen Affinitätsresten vorhanden sind, welche die Bindung von Jod-Jodkalium vermitteln. Damit steht meiner Meinung nach die Tatsache durchaus nicht in Widerspruch, daß die Jodstärke leicht dissozzierbar ist, und daß die Aufnahme des Halogens durch das Jod den Adsorptionsgesetzen gehorcht. Die Fragestellung: »Adsorption oder chemische Bindung?« scheint mir in solchen Fällen überhaupt nicht sehr glücklich zu sein.

Nach einem ganz anderen Typus als unsere Cyclo-acetale und Stärke vereinigen sich die sogenannten Polyamylosen, welche der *Bacillus macerans* aus Stärke bildet, mit den Halogenen. Ihre Jod- und Brom-Additionsverbindungen enthalten keinen Halogenwasserstoff⁹⁾. Hierin findet die chemische Verschiedenheit der Amylosen von der Stärke, die ihrerseits kein freies Halogen aufnimmt, ihren deutlichen Ausdruck.

Die Mittel für diese Untersuchung verdanke ich zum Teil dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Fr. Charlotte Witte habe ich für ihre wertvolle Hilfe bei den Versuchen bestens zu danken.

144. Hans Lecher und Fritz Holschneider: Phenyl-schwefelchlorid.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. März 1924.)

Das Phenyl-schwefelchlorid, $C_6H_5.S.Cl$, der einfachste Vertreter der von Zincke entdeckten und untersuchten Aryl-schwefelchloride^{1a)}, war bisher unbekannt. Literaturangaben über verschiedene Reaktionen²⁾, bei welchen die Bildung dieses Chlorids oder des entsprechenden Bromids möglich gewesen wäre, ermutigten wenig zu Versuchen, die Verbindung darzustellen. Zincke³⁾ hielt sie für unbeständig, Lecher und Wittwer⁴⁾ vermuteten, daß ihre Darstellung aus Chlor und Thiophenol oder Diphenyl-

⁷⁾ Mylius, B. 20, 688 [1887]. Die Feststellung, daß Jod von Stärke nur bei Anwesenheit von Jodwasserstoff oder seinen Salzen in erheblichem Maße aufgenommen wird, kann ich dahin ergänzen, daß auch Jodwasserstoff und Jodkalium nur bei Gegenwart von freiem Halogen in reichlicher Menge absorbiert werden.

⁸⁾ Sie brauchen nicht 1,2-Struktur zu haben.

⁹⁾ H. Pringsheim und F. Eißler, B. 46, 2968 [1913], 47, 2571 [1914]. Allerdings liegen bisher scheinbar nur Bestimmungen des Gesamthalogens als Silberhalogenid vor.

¹⁾ D. R. P. angemeldet.

^{1a)} Eine Zusammenstellung der Literatur über Aryl-schwefelchloride findet man B. 55, 1474—1475 [1922].

²⁾ Schiller und Otto, B. 9, 1637 [1876]; Deuß, R. 28, 136 [1909]; Bourgeois und Abraham, R. 30, 407 [1911]; Zincke, B. 44, 771 [1911]; Fries und Schürmann, B. 47, 1202 [1914].

³⁾ B. 51, 752 Anm. [1918].