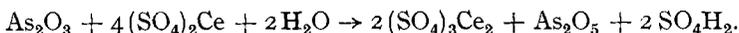


die endgültigen Potentiale nur langsam, bei erhöhter Temperatur geht die Titration dagegen sehr schnell. Die fünfte Kolumne der Tabelle zeigt die Resultate der Titration von 5 ccm $M_{/10}$ - As_2O_3 -Lösung bei 70° . Der Potential-sprung, welcher dem Ablenkungspunkt entspricht, ist sehr plötzlich und dementsprechend klar zu erkennen; er liegt bei ungefähr 150 Millivolt.

Die Reaktion tritt bei 20 ccm Cerisulfat ein, also nach dem Schema:



Die Methode gibt sehr gute Resultate, wenn man bei erhöhten Temperaturen und in stark sauren Lösungen arbeitet.

Elektro-titrimetrie der Kationen Sn^{++} und Ti^{+++} .

Die Resultate, die wir erhielten, haben nur einen qualitativen Wert, und zwar wegen der großen Leichtigkeit, mit welcher die betr. Salze sich an der Luft oxydieren. Für das Kation Sn^{++} in stark salzsaurer Lösung wird der Umschlagspunkt durch einen Punkt mit einer Ablenkung von über 300 Millivolt bezeichnet. Die Reaktion geht sehr schnell selbst bei gewöhnlicher Temperatur.

Für das Kation Ti^{+++} verläuft die Reaktion in salzsaurer Lösung ebenfalls schnell, aber der Ablenkungspunkt ist weniger ausgeprägt. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, muß man immer mit frischen Lösungen und unter Ausschluß der Luft arbeiten.

Schlußfolgerungen.

Die erhaltenen Resultate veranlassen uns zu folgern: Die potentiometrische Methode verfügt in dem Cerisulfat über ein sehr energisches und sehr brauchbares Reagens für Oxydationsreaktionen. Diese Eigenschaften werden noch verstärkt durch eine höchst bemerkenswerte Unempfindlichkeit der auf $M_{/10}$ - $M_{/100}$ verdünnten Lösungen für äußere physikalische Einflüsse und für chemische Agenzien, welche die Titrationen mit Permanganat so leicht fehlerhaft machen.

Wir haben diese Angaben sichergestellt durch die Resultate, die wir bei den elektrometrischen Titrationen von Nitriten, Oxalsäure, Ferrocyaniden und Hydroperoxyd, sowie der Kationen Fe^{++} , As^{+++} , Sn^{++} und Ti^{+++} erhalten haben.

Institut für industrielle Chemie der Universität Bukarest.

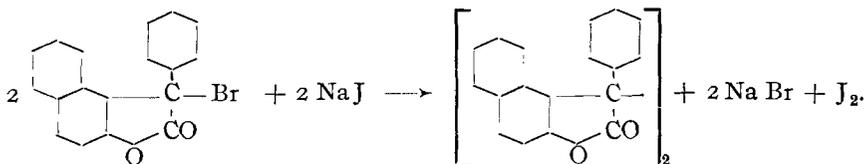
204. Hans Schmidt:

Über Perjod-alkali-Salze mit organischen Neutralteilen¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1928.)

A. Löwenbein und Hans Schmidt²⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung von Natriumjodid auf die acetonischen Lösungen der 3-Aryl-3-brom-cumaranone unter Austritt von Jod die entsprechenden freien Radikale bzw. deren Assoziationsprodukte, die Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyle]-3.3', entstehen:



¹⁾ Man vergl. die Arbeit des Verfassers: „Über die 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-perjodnatrium-Salze“, Dr.-Ing.-Dissertat., Berlin 1927.

²⁾ B. 60, 1855 [1927].

Beim vorsichtigen Arbeiten wurden jedoch als Zwischenprodukte intensiv grün gefärbte, prächtig schimmernde, lange Nadeln beobachtet, welche an der Luft schnell Jod abspalteten. Mit Erlaubnis und auf Veranlassung des erstgenannten Forschers hat der Verfasser die Darstellung und Untersuchung der grünen Jod-Verbindungen aufgenommen.

Die Aceton-perjod-natrium-Salze.

Zunächst wurde festgestellt, daß reine Lösungen von Jod und Jodnatrium in Aceton beim Absaugen des Solvens im Vakuum-Exsiccator hellgrüne, lange Nadeln von bedeutendem Natrium-Gehalt geben. Konz. Lösungen verwandeln sich nach einiger Zeit in ein Krystallgewirr, welches auch durch Zusatz von Petroläther zu verdünnteren Lösungen ausfällt. Die Krystalle sind etwas heller gefärbt, kleiner, mit viel schwächerem Metallglanz als die Jod-Verbindungen der oben genannten Cumaranyl-Radikale; sie sind auch stabiler, spalten weniger schnell Jod ab und werden an der Luft grünlich-grau. Beim Glühen derselben hinterbleibt eine weiße Masse von Jodnatrium; in Wasser lösen sie sich zu einer klaren, braunen Flüssigkeit auf. Die Analyse der komplexen Körper deutete auf die Zusammensetzung $\{(H_3C.CO.CH_3)_6J\}(NaJ)_3$, worin das Jod eine sehr starke Restaffinität bzw. Valenz-Zersplitterung zeigt.

Desgleichen geben heiße Lösungen von Jod und Jodnatrium in Eisessig beim Erkalten und Einengen grüne Nadeln.

Die 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-perjod-natrium-Salze.

Die Gewinnung der unbeständigen jod-haltigen 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-Krystalle mußte nach Obigem unter Vermeidung einer Bildung des Aceton-perjod-natrium-Salzes erfolgen; eine Ausfällung der ersteren mittels Petroläthers war daher unmöglich. Andererseits war infolge der außerordentlich leichten Zersetzlichkeit der Cumaranyl-Krystalle ein Eindampfen oder Abdunstenlassen der Lösungen an der Luft ausgeschlossen. Nach mehreren erfolglosen Versuchen wurde folgende Arbeitsweise benutzt: Man setzte die in Aceton gelösten 3-Aryl-3-brom-cumaranone mit konz. acetonischer, etwa 15-proz. Natriumjodid-Lösung um; sofort nach Vermischen der Komponenten färbte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod braun, Bromnatrium fiel aus und wurde entfernt. Durch Absaugen des Acetons im Vakuum-Exsiccator bis auf einen kleinen Rest wurden die Jodderivate der Cumaranyle in einheitlichen, haardünnen, langen, dunkelgrünen Nadeln, welche Metallglanz zeigten, erhalten. Auf ähnlichem Wege haben G. S. Johnson³⁾ und H. L. Wells⁴⁾ das KJ_3 gewonnen.

Die dargestellten Jodkörper zersetzten sich unter Braunfärbung derart leicht an der Luft, daß das Abfiltrieren und Waschen derselben äußerst schnell und das Einfüllen in Präparatenröhrchen in noch aceton-feuchtem Zustande geschehen mußte. Ein Trocknen der Substanzen ist unmöglich: beim Aufstreichen der Krystalle auf Ton entstanden nach wenigen Minuten braune Schmierer. Im Schmelzröhrchen zeigten alle homologen Körper einen unscharfen Zers.-Pkt. bei etwa 65°. Beim Erhitzen an der Luft ent-

³⁾ Journ. chem. Soc. London **31**, I 249; Chem. News **34**, 222, 256; C. **1877**, 35, 97.

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **2**, 442 [1889].

wickeln sich starke Joddämpfe; es hinterbleibt ein Rückstand von Kohle und Natriumsalz. Durch Wasser, welches beim Kochen das ganze Jod-Jodnatrium abspaltet, und Lösungsmittel werden die Jod-Verbindungen zersetzt. Die Löslichkeit ist in Medien mit großer Dielektrizitätskonstante am besten, ein Umstand, der die salz-artige Natur der Komplexe zu erkennen gibt; in den übrigen Solvenzien lösen sie sich weniger leicht, z. B. wird die 2-Oxo-3-phenyl-4.5-benzo-cumaranyl-perjod-natrium-Verbindung in Benzol nur beim Erhitzen langsam aufgelöst. Die Lösungsfarbe ist meist orangerot, vor allem in den ionisierenden Medien, welche wenig Jod abspalten; mit Ligroin tritt keine Lösung ein, jedoch die violette Farbe des Jods leicht auf. Die Salze konnten nur aus Aceton umkrystallisiert werden, und zwar am besten aus konz. Jod-Jodnatrium-Lösung, da verd. Lösungen bzw. reine Lösungsmittel den Zerfall der Komplexe naturgemäß fördern. Eine Reinigung ist damit aber nicht verbunden, weil man die Krystalle nur sehr vorsichtig auswaschen darf⁵⁾.

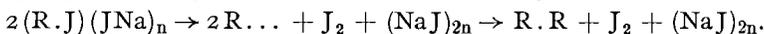
In anderen Lösungsmitteln als Aceton konnten ähnliche Körper nicht erhalten werden.

Analytisches.

Die Vermutung, daß die beschriebenen Jod-Verbindungen durch Anlagerung von überschüssigem Jodnatrium an die nach dem Schema: $R.Br + NaJ = R.J + NaBr$ primär entstehenden 3-Aryl-3-jod-cumaronone entstanden sein könnten, also Natriumperjodide wären, die sozusagen durch 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-Reste substituiert sind: $(NaJ)_n (J.R)_m$, bestätigte sich in allen Fällen durch den Na-Nachweis. Es sind folglich salz-artige, den Doppeljodiden ähnliche Komplexe anzunehmen. Die quantitative Analyse, insbesondere das Abwiegen, gestaltete sich wegen der starken Zersetzungs-Tendenz unserer Verbindungen naturgemäß sehr schwierig. Das Gesamt-Jod wurde nach Carius bestimmt, das „aktive“ Jod, d. h. das Perjod, mit einer wäßrigen Thio-sulfat-Lösung titriert, indem man die Salze in Aceton auflöste und das Natrium durch Abrauchen mit Schwefelsäure gravimetrisch bestimmte; das Gesamt-Jod konnte auch mittels einer Silbernitrat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur abgespalten werden. Die Werte waren bei den verschiedenen Körpern und Fraktionen schwankend und stimmten nicht auf eine einheitliche Formel für die ganze homologe Reihe. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß, je nach der zufälligen Konzentration der Jodnatrium-Lösung, wechselnde Mengen von Natriumjodid an das 3-Aryl-3-jod-cumaronon gebunden werden.

Wegen der Dissoziation dieser Komplexe in Lösung war es unmöglich, ein Molekulargewicht mit Bestimmtheit festzulegen. In den ionisierenden Solvenzien besteht zudem eine derartige Anzahl von Ionen-Gleichgewichten, daß mit Leitfähigkeits-Messungen auch nichts anzufangen wäre.

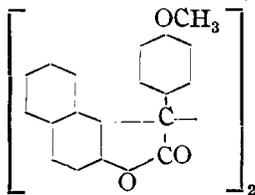
Der Zerfall der Jod-Verbindungen äußerte sich darin, daß sie in trockenem wie auch in gelöstem Zustande Jod abspalten, während die zurückbleibenden 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-Radikale sich zusammenlagern:



Dementsprechend krystallisierten aus den Lösungen, welche viel Radikaljodid und wenig Natriumjodid enthielten, die bimeren Radikale schon beim

⁵⁾ vergl. auch: H. Simonis, B. 50, 1137 [1917]; H. Lüer: „Über Perjodide in der Cumarin-Reihe“, Phil. Dissertat., Berlin 1916, S. 20, 22.

Reiben mit dem Glasstab aus. Diese Reaktion wurde benutzt, um die genannten Radikale bzw. deren Assoziationsprodukte besonders in denjenigen Fällen darzustellen⁶⁾, wo andere Methoden versagt hatten, z. B. zur Gewinnung des Bis-[2-oxo-3-*p*-anisyl-4.5-benzocumaranyl]-3.3'⁷⁾ von nebenstehender Formel. Zum gleichen Ziele gelangte man durch Behandlung der benzolischen Lösungen der Jod-Komplexe mit einer kalten, wäßrigen Thio-sulfat-Lösung, wobei die benzolische Schicht sich schnell entfärbte und dann die



Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyl] enthielt. Auch wurden zwecks Bindung des aktiven Jods die benzolischen oder acetonischen Lösungen in der bekannten Weise mit Metallen geschüttelt und daraus ebenfalls die freien Radikale gewonnen.

Die Gewinnung der einfachen, ester-artigen 3-Aryl-3-jod-cumaranone gelang in Übereinstimmung mit früheren Versuchen, welche von den freien Radikalen ausgingen, nicht, denn alle jodnatrium-lösenden Solvenzien greifen auch das Perjod, d. h. das organisch gebundene Jod, an. Eine kurze Behandlung mit kaltem Wasser ließ nur eine gelbliche Masse zurück, welche nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden konnte. Auch die Einwirkung von Alkoholen führte zu keinen Alkoxy-äthern, sondern zur Wegnahme von Jod unter Zurücklassen der freien Radikale.

Konstitution.

Die tiefe, den Alkaliperjodiden ähnliche Farbe und der Metallglanz⁸⁾ unserer Jod-Verbindungen, sowie deren leichte Löslichkeit in ionisierenden Medien, lassen keinen Zweifel darüber, daß es sich um echte Salze handelt. Wir haben es hier mit der Zusammenlagerung von freien Radikalen mit Jod und mit einem Jodid zu tun, wie es das Triphenylmethyl auch bildet⁹⁾: $\{(C_6H_5)_3C \cdot J\} (ZnJ_2)$, mit dem Unterschied freilich, daß es sich im letzteren Falle um Carbonium-Doppelsalze, in denen das organische Radikal ein Kation bildet, in unserem jedoch um Alkaliperjodide handelt; denn nach früheren Erfahrungen ist das 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-Radikal nicht ionisierbar, es wurde als ein mehr negativer Rest geschildert, welcher sich nicht in einen kationischen Komplex umzulagern vermag¹⁰⁾. Die 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-perjod-natrium-Salze sind demnach als Alkyl-alkali-doppeljodide zu bezeichnen und den Doppelverbindungen der Alkalijodide mit den Jodiden der Schwermetalle, z. B. dem $[(AgJ)_2J]K$, gleichzusetzen. Es ist ein neuer Typus von komplexen Jod-Verbindungen, worin organische, ester-artige Jodkörper mit Jodalkalien hochmolekulare Salze zu bilden vermögen. Man muß annehmen, daß das Alkalimetall als Kation fungiert, und daß der übrige Komplex den anionischen Rest darstellt: $[(R \cdot J)_xJ]Na$. Wir dürfen unsere Salze von den Alkali-penta- und -enneajodiden ableiten, denn deren Farbe und Krystallform stimmt mit den entsprechenden Eigenschaften jener überein, und vermutlich wird auch die Koordinationszahl 4 in unseren

⁶⁾ vergl. „Theorie und Praxis der freien Radikale“, Preisarbeit des Verfassers an der Techn. Hochschule Berlin 1927, S. 20.

⁷⁾ B. 60, 1861 [1927]; Inaug.-Dissertat. des Verfassers: „Über die 2.2'-Dioxy-tetraaryl-bernsteinsäure-bis lactone und deren Radikal-Dissoziation“, Berlin 1927, S. 80.

⁸⁾ vergl. G. Beckmann, A. 367, 294 [1909].

⁹⁾ M. Gomberg, B. 35, 1838 [1902].

¹⁰⁾ Inaug.-Dissertat. d. Verfassers, S. 25, 36, 56, 67.

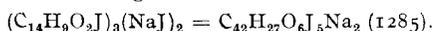
Lösung von wasser-freiem Jodnatrium in Aceton versetzt. Der alsbald ausgefallene Niederschlag von Bromnatrium wurde sofort mittels eines Faltenfilters entfernt und das Filtrat in einen Vakuum-Exsiccator zum Absaugen gestellt. Sobald lange, grüne Nadeln auskrystallisiert waren, welche sich zusehends vermehrten, filtrierte man die grünen Krystalle schnell auf einer Trichter-Nutsche scharf ab, wusch einmal mit Aceton und füllte die aceton-feuchten Krystalle sofort in ein Präparatenröhrchen. Ausbeute beinahe quantitativ. Zers.-Pkt. etwa 65°. An der Luft schnelle Bräunung bzw. Schwärzung unter Jod-Abscheidung und Hinterlassung einer dunklen Schmiere. In Petroläther und Ligroin unlöslich, in Benzol mäßig, in den sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln leicht löslich.

Nur bei Anwendung von verdünnten Brom-cumaranon-Lösungen und bei Anwesenheit von entsprechenden Mengen von überschüssigem Natriumjodid entstehen die grünen Nadeln als einziges Krystallisationsprodukt; sonst scheidet sich ein Teil der Substanz als farbloses bzw. gelblich-grünes Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyl] ab. Das Einengen der Salz-Lösung darf nicht zu weit getrieben werden, da dann das Jod-Jodnatrium-Salz des Acetons auskrystallisiert, welches jedoch mit wenig Aceton leicht wieder in Lösung geht, während das ähnlich aussehende Cumaranyl-Salz schwerer löslich ist. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das acetonische Salz sich in Wasser völlig auflöst und beim Glühen reines, weißes Jodnatrium hinterläßt.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Salze waren Verbrennungs-Analysen unmöglich. Die übrigen Analysen können unter Berücksichtigung des Jod-Verlustes bis zur Einwage als für die berechneten Formeln richtig gelten.

2-Oxo-3-phenyl-cumaranyl-perjod-natrium aus 3-Phenyl-3-brom-cumaranon.

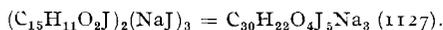
0.1322 g Subst.: 0.1152 g AgJ. — 0.1934 g Subst.: 0.1725 g AgJ. — 0.3084 g Subst.: 0.0370 g Na₂SO₄. — 0.2537 g Subst.: 0.0304 g Na₂SO₄. — 0.2131 g Subst.: 23.90 ccm 0.02-n. Thio-sulfat-Lösung.



Ber. J 49.32, Na 3.52, akt. J 29.65. Gef. J 47.10, 48.21, Na 3.88, 3.87, akt. J 28.47.

2-Oxo-3-phenyl-5-methyl-cumaranyl-perjod-natrium aus 3-Phenyl-3-brom-5-methyl-cumaranon.

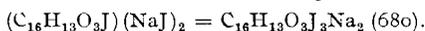
0.1897 g Subst.: 0.1963 g AgJ. — 0.2134 g Subst.: 0.0309 g Na₂SO₄. — 0.2039 g Subst.: 17.49 ccm 0.02-n. Thio-sulfat-Lösung.



Ber. J 56.34, Na 4.08, akt. J 22.54. Gef. J 55.93, Na 4.70, akt. J 21.78.

2-Oxo-3-p-anisyl-5-methyl-cumaranyl-perjod-natrium aus 3-p-Anisyl-3-brom-5-methyl-cumaranon.

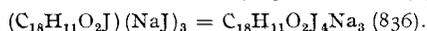
0.1730 g Subst.: 0.1763 g AgJ. — 0.2371 g Subst.: 0.0544 g Na₂SO₄. — 0.2048 g Subst.: 14.05 ccm 0.02-n. Thio-sulfat-Lösung.



Ber. J 56.03, Na 6.76, akt. J 18.68. Gef. J 55.10, Na 7.43, akt. J 17.91.

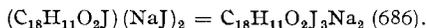
2-Oxo-3-phenyl-[4,5-benzo-cumaranyl]-perjod-natrium aus 3-Phenyl-3-brom-[4,5-benzo-cumaranon].

Erste Fraktion: 0.1875 g Subst.: 0.2085 g AgJ. — 0.1972 g Subst.: 0.0546 g Na₂SO₄.



Ber. J 60.76, Na 8.25. Gef. J 60.12, Na 8.97.

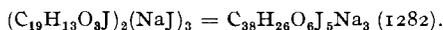
Zweite Fraktion: 0.1773 g Sbst.: 0.1784 g AgJ. — 0.1626 g Sbst.: 0.0351 g Na₂SO₄.
— 0.1924 g Sbst.: 13.11 ccm 0.02-n. Thio-sulfat-Lösung. — 0.2044 g Sbst.: 14.12 ccm
0.02-n. Thio-sulfat-Lösung.



Ber. J 55.54, Na 6.71, akt. J 18.52. Gef. J 54.40, Na 6.99, akt. J 17.30, 17.54.

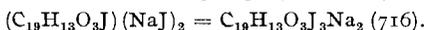
2-Oxo-3-*p*-anisyl-[4.5-benzo-cumaranyl]-perjod-natrium
aus 3-*p*-Anisyl-3-brom-[4.5-benzo-cumaranon].

Erste Fraktion: 0.2324 g Sbst.: 0.2068 g AgJ. — 0.1947 g Sbst.: 0.0417 g Na₂SO₄.



Ber. J 49.53, Na 5.38. Gef. J 48.09, Na 6.94.

Zweite Fraktion: 0.1761 g Sbst.: 0.1710 g AgJ. — 0.1214 g Sbst.: 0.0263 g Na₂SO₄.
— 0.1841 g Sbst.: 0.0419 g Na₂SO₄. — 0.2097 g Sbst.: 13.42 ccm 0.02-n. Thio-sulfat-Lösung.



Ber. J 53.21, Na 6.42, akt. J 17.74. Gef. J 52.49, Na 7.01, akt. J 16.25.

Reaktionen der Salze.

Die 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-perjod-natrium-Salze wurden in kalter benzolischer Lösung mit wäßriger Thio-sulfat-Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Die obere Schicht wurde darauf im Scheidetrichter abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Petroläther die Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyle]-3.3' zum Auskrystallisieren gebracht. Letztere waren halogen-frei.

Die benzolische Lösung der 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-perjod-natrium-Salze wurde mit Kupferbronze geschüttelt. Die rote Lösungsfarbe verschwand schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Nach dem Abfiltrieren des Metalls und Schütteln der benzolischen Lösung mit Wasser zwecks Entfernung des Jodnatriums gewann man die Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyle] wie oben. Ähnlich wirken „molekulares“ Silber und Quecksilber ein. Die acetonischen Lösungen der Perjod-Salze wurden mit Zinkwolle gekocht, bis die rote Farbe verschwand. Beim Versetzen mit Wasser fielen wiederum die Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyle] aus, welche aus Xylol umkrystallisiert wurden.

205. Emil Fromm, Regine Kapeller und I. Taubmann: Über schwefel-haltige Abkömmlinge des Glycerins.

[Aus d. Institut für medicin. Chemie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 9. Mai 1928.)

Bis jetzt sind nur wenige schwefel-haltige Abkömmlinge des Glycerins bekannt, so u. a. die Salze der Chlormethyl-isäthionsäure oder Glycerinchlorhydrin-sulfonsäure¹⁾, Cl.CH₂.CH(OH).CH₂.SO₃H, welche aus Epichlorhydrin und saurem Alkalisulfit, und die der Glycerin-disulfonsäure²⁾, SO₃H.CH₂.CH(OH).CH₂.SO₃H, welche aus Epichlorhydrin und neutralem Alkalisulfit entstehen. Die Konstitution beider Stoffe ist bisher durch eine

¹⁾ A. 148, 126; Journ. prakt. Chem. [2] 1, 94.

²⁾ A. 148, 11; Journ. prakt. Chem. [2] 1, 86.