

Über die Einwirkung von Jod auf die Silber- salze von Oxysäuren

(vorläufige Mittheilung)

von

R. O. Herzog und R. Leiser.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1901.)

Im Anschluss an eine Arbeit Birnbaums¹ über die Einwirkung von Jod auf essigsäures Silber stellte Simonini² auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben eingehendere Untersuchungen über den Verlauf der Reaction mit einigen fett-sauren Silbersalzen an. Simonini fand, dass unter Bildung sehr merkwürdiger und bei sorgfältiger Behandlung fassbarer Zwischenproducte schließlich der Ester der in Anwendung gebrachten Säure und des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohols gebildet wird.

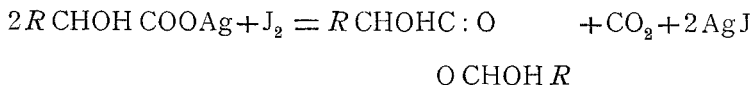
Es schien uns nun interessant, das Verhalten der Silber-salze von α -Oxysäuren bei der Einwirkung von Jod zu unter-suchen.³

¹ Ann., 152, S. 111.

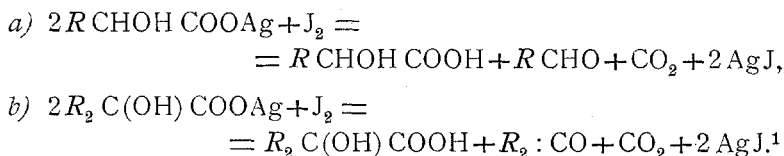
² Monatshefte für Chemie, XIII, S. 320; *ibid.*, XIV, S. 81.

³ Wir theilen unsere vorläufigen Versuche nur mit, um uns das un-gestörte Studium dieses Gebietes vorzubehalten; zunächst sollen die Zwischen-producte, deren Isolierung bis jetzt nicht in Angriff genommen wurde, unter-sucht werden; ferner sollen die experimentellen Bedingungen mitunter noch variiert, insbesondere aber auch die Versuche auf die Oxydicarbonsäuren aus-gedeht werden.

Verlief die Reaction analog wie bei Verwendung der fettsauren Salze, so war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung



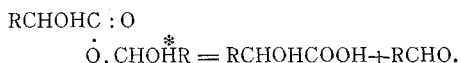
Monoester von Glycolen gebildet würden, deren beide Hydroxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Nach unseren Versuchen aber verläuft die Reaction in folgender Weise:

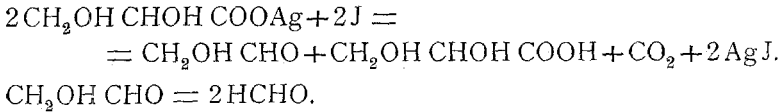


Es bildet sich also bei Behandlung von 2 Moleculen Silber-salz + 1 Molecul Jod zurück: 1 Molecul der angewendeten freien Säure + 1 Molecul (bei Gegenwart einer secundären Alkoholgruppe nach *a*) des Aldehydes oder (bei Gegenwart einer tertiären Alkoholgruppe nach *b*) des Ketons, aus dessen Cyanhydrin die Säure hervorgeht, ähnlich wie durch Behandlung der freien Oxysäure mit Schwefelsäure der entsprechende Aldehyd, beziehungsweise das Keton wieder erhalten werden kann.

Da nach der neuen Methode der Abbau bedeutend leichter eintritt als bei der Behandlung mit Schwefelsäure, indem Jod mitunter schon beim Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur (Mandelsäure), in allen untersuchten Fällen aber bereits im Wasserbade mit den Silbersalzen reagierte, schien uns ein Versuch mit α - β -Oxysäuren speciell mit Glycerinsäure interessant; es musste Glycolaldehyd erwartet werden, statt dessen erhielten wir aber Formaldehyd:

¹ Man kann, was allerdings durch unsere bisherigen Versuche nicht erwiesen ist, annehmen, dass zuerst oben genannte Ester entstehen, die dann unter Wanderung des mit * bezeichneten Wasserstoffatoms zerfallen:





Experimentelles.

I. Einwirkung von Jod auf milchsaures Silber.

Zu 30 g milchsaurem Silber wurde die entsprechende Menge von in Alkohol gelöstem Jod zugefügt, dann das Reactionsgefäß mit senkrechtem Kühler versehen. Vom oberen Ende desselben führte ein Rohr zu zwei Absorptionsgefäßen, von denen das erste mit trockenem Äther, das andere mit Kalkwasser gefüllt war. Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserbade sehr langsam auf circa 60° erwärmt; hiebei verschwand die Jodfärbung sehr bald. Sodann wurde der Kühler mit Wasser von 25° beschickt und weiter erwärmt, ohne dass die Temperatur im Wasserbade über 90° anstieg. Der in der Vorlage befindliche Äther absorbierte dabei in deutlicher Weise einen Theil der durchstreichenden Dämpfe. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak konnte später reichlich Aldehydammoniak ausgefällt werden. Im zweiten, mit Kalkwasser gefüllten Gefäße waren erhebliche Mengen von kohlensaurem Kalk niedergeschlagen worden. Im Reactionsgefäße wurden freie Milchsäure und Jodsilber gefunden.

II. Glycolsaures Silber und Jod.

Die Versuchsanordnung war entsprechend der im Vorigen beschriebenen. Es wurde die Bildung von Formaldehyd (in wässriger Lösung), Kohlensäure, freier Glycolsäure und von Jodsilber constatirt.

III. Mandelsaures Silber und Jod.

Verreibt man mandelsaures Silber mit Jod, so tritt schon in der Kälte Reaction ein; das Gemenge erwärmt sich ziemlich heftig, und die Bildung von Benzaldehyd ist schon durch den intensiven Geruch kenntlich. Daher wurde die Masse möglichst rasch in einen Kolben gebracht und, um die Verflüchtigung des Jods zu verhindern, Äther zugefügt. Zunächst wurde gekühlt,

dann zur Beendigung der Reaction erwärmt, bis alles Jod verschwunden war. Alsdann wurde der Benzaldehyd im Vacuum (12 *mm*) abdestilliert.

IV. Oxyisobuttersaures Silber und Jod.

Die Körper reagierten bei Gegenwart von Alkohol energisch miteinander, indem beim langsamen Anwärmen eine plötzliche heftige Dampfentwicklung erfolgte, so zwar, dass die Gase durch den ganzen senkrechten Kühler jagten. Zunächst wurde durch Abkühlen die Reaction gemildert, dann wieder langsam erhitzt. Nach dem Verschwinden der Jodfärbung wurde abdestilliert. Im Destillate fanden sich reichliche Mengen von Aceton. Im Reactionsgefäße blieb freie Oxyisobuttersäure und Jodsilber zurück.

V. Glycerinsaures Silber und Jod.

Bei diesem Versuche kam es uns besonders darauf an, das zu erwartende Endproduct von allen Beimengungen frei zu erhalten; daher wurde beim ersten Versuche kein Äther zugefügt, sondern nur das getrocknete, mit Jod unter Zusatz von Quarzsand möglichst innig vermischte Silbersalz am Rückflusskühler erwärmt. Ein Theil des Jods sublimierte dabei in den Kühler. Nach beendigter Reaction wurde im Vacuum abdestilliert. Es gieng eine von Jod gebräunte, schwach sauer reagierende Flüssigkeit über, die keinen constanten Siedepunkt zeigte. Nach Entfernung des Jods durch Schütteln mit Quecksilber zeigte sie deutlichen Geruch nach Formaldehyd und gab seine Reactionen. Als der Kolben stärker erhitzt wurde, war im Rückstande ein deutlicher Geruch nach Brenztraubensäure, dem Zersetzungsproducte überhitzter Glycerinsäure, zu verspüren.

Ein zweiter Versuch, bei dem Äther zugesetzt wurde, ergab ebenfalls Formaldehyd.
