171. Über die Jodverbindungen in Meeres-tangen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Etsuo MASUDA.

Laboratorium der Firma Kô-ei & Co., Osaka.

(Comm. by Y. ASAHINA, M.I.A., Dec. 12, 1933.)

Bekanntlich findet das Jod sich in den Meerestangen nicht nur anorganisch, sondern auch organisch gebunden vor. Trotz zahlreicher, diesbezüglicher Untersuchungen¹⁾ ist die Natur der organischen Jodverbindungen in Tangen noch nicht aufgeklärt. Nach Okuda und Etô sollen die Braunalgen *Ecklonia cava* und *Ecklonia bicyclis* ausschliesslich organische Jodverbindungen enthalten. Toryû behauptet, dass gewisse *Laminaria*-arten eine in Alkohol unlösliche Jodverbindungen enthalten, die in der Hauptsache als Eiweiss-Jodverbindungen zu betrachten sind.

Um einen Blick in die Bindungsweise derartigen organisch gebundenen Jods zu gewinnen, habe ich die Jodverbindung aus *Ecklonia cava* mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, wobei sich verschiedene jodhaltige Spaltstücke erhalten liessen.

Zur Extraktion habe ich *Ecklonia cava* aus Quelpart Insel als Ausgangsmaterial benutzt. 1 kg Tangen-Pulver (mit einem Jod-gehalt von 0.33–0.38%), das bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und fein gemahlen ist, wird zweimal mit 3 L 94% igem Alkohol auf dem Wasserbade während zwei Stunden extrahiert. Dann wird die Lösung unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit 500 cc Wasser ausgelaugt und die so erhaltene bräunlich gefärbte,

1) L. Itallie, Arch. Pharm. Bd. 3, 27 (1889). Eschle, Zeitsch. Physiolg. Chem. 23, 30 (1897). Golenkin, Bl. Soc. Moscou (2) 8, 257 (1894), Z. wiss. Mikroskopie, 11, 533 (1894). Robertson, Pr. nat. hist. Soc. Glasgow (2) 4, 172 (1894). Weiss, Z. österr. Apoth.-Ver. 41, 429–433 (1903). Fujitani, Mem. Med. Fakult. Kyoto, 7, 34–40. Tsukamoto Furukawa, Nôgakkai-hô, 128, 1–17 (1912). Molisch, Mikrochemie d. Pflanzen, S. 78 (1913). Okuda u. Etô, Journ. Coll. Agriculture, Imp. Univ. Tokyo, Vol. 5, 341 (1916). Freundler, Ménager, Laurent, Bl. Soc. Chim. (4) 31, 1341 (1922); C. r. 173, 931, 1116 (1921). Sauvageau, C. r. 181, 293–295 (1925). Gertz, Bioch. Z. 169, 435–438 (1926). Dangeard, C. r. 190, 131 (1930); 186, 892–894 (1828); 187, 899–901, 1156–1158 (1923); Bl. Soc. Bot. France, 75, 509–219 (1928); C. r. Soc. biol., 113, 1203–1205 (1933). Kylin, Z. physiol. Chem. 186, 50; 203, 58–65 (1931). Suneson, Z. physiol. Chem. 213, 270–272 (1932). Toryû, The Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. IV, 8, 107–110 (1933).

klare Lösung mit Aether ausgewaschen. Die von der ätherlöslichen, stark reducierend wirkenden Beimengung befreite, wässrige Lösung wird im Vacuum bis auf 100 cc eingedampft. Dass diese Lösung kein Jodsatz enthält, ist daraus ersichtlich, dass sie durch Zusatz von Natriumnitrit und Schwefelsäure kein Jod in Freiheit setzt.

Zur Oxydation der Lösung werden zu je 100 cc der Lösung 200 cc 3% iger Wasserstoffsuperoxydlösung und ein wenig aktive Kohle hinzugefügt und eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird die Lösung wiederholt mit Aether extrahiert und derselbe (A) von der wässrigen Lösung (B) abgetrennt. Beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung (A) bleibt ein Rückstand zurück, der im Laufe von 4–5 Tagen krystallinisch erstarrt. Durch Behandlung mit Wasser lässt er sich in zwei Teilen zerlegen. Das im Wasser unlösliche Oxydationsprodukt besteht aus zwei Substanzen, die durch Umkrystallisiren aus Petroläther von einander getrennt werden. Die daraus zuerst auskrystallisirende Substanz bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 126–127° und besitzt die Zusammensetzung C_2HOJ . Von den drei möglichen Strukturformeln: $CJ_3 \cdot CHO$, J_2C-CHJ und $CJ_2=CH \cdot JO$, erscheint die erste

am wahrscheinlichsten. Aus der Mutterlauge der letzteren scheiden sich farblose Blättchen vom Schmp. 65° aus, die sich mit *Dijodaceton* identifizieren konnte. Das in Wasser leichter lösliche Oxydationsprodukt wurde wieder in Aether aufgenommen und der Aether verdampft. Der hierbei erhaltene, ölige Rückstand wird in Sodalösung gelöst und um die neutrale Beimengungen zu beseitigen zunächst mit Aether gewaschen, dann angesäuert und ausgeäthert. Aus der letzteren ätherischen Lösung scheidet sich *Mono-jodessigsäure* (Schmp. 82°) aus.

Die wässrige Lösung (B) wird nun bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Volum verdampft, von der entstandenen amorphen Niederschlag abfiltrirt und nochmals mit Aether erschöpfend extrahiert. Bei der freiwilligen Verdunsten des letzteren wurde ein krystallinischer Rückstand erhalten, der aus Petroläther umkrystallisirt hell gelbe Blättchen vom Schmp. 104° bildete und mit *Dijodessigsäure* identificirt wurde. Die Petroläther-Mutterlauge wird mit Sodalösung geschüttelt, die letztere angesäuert und ausgeäthert. Die aus dem ätherischen Lösung ausgeschiedene Substanz wurde mit β -*Dijodakrylsäure* (Schmp. 133°) identificirt.

Die so zweimal mit Aether extrahierte wässrige Lösung enthält noch 10–20% des Gesammten Jodgehalt als organisch gebundenes Jod

Analytische Belege.

1. Monojodessigsäure.

Farblose, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 82° . Ausbeute 0.02% bezogen auf getrocknetes Tangenpulver. $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{COOH}$. Ber. C 12.91 H 1.62 J 68.25. Gef. C 11.98, 12.41 H 1.93, 2.04 J 68.06, 70.26. Eine Mischprobe mit der synthetischen Monojodessigsäure schmolz ebenfalls bei 82° . Das Anilid bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 143° .

2. Sym. Dijodaceton.

Farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 65° . Ausbeute ca. 0.08%. $\text{CH}_2\text{J}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{J}$. Ber. C 11.55 H 1.94 J 81.38. Gef. C 11.89, 11.67 H 1.81, 1.54 J 81.10, 82.13. Beim Erhitzen mit Silberbenzoat in Petroläther wurde Dioxy-aceton-di-benzoat vom Schmp. 121° erhalten.

3. Verbindung C_2HOJ_3 . ($\text{CJ}_3 \cdot \text{CHO}$?).

Gelbe Nadeln vom Schmp. $126-127^{\circ}$ (u. Zers.). Ausbeute 0.007%. An die Sonne ausgesetzt, scheidet leicht Jod aus. C_2HOJ_3 . Ber. C 5.69 H 0.24 J 90.28. Gef. C 6.45, 5.06, 5.82 H 0.82, 0.48, 0.62 J 90.25, 90.44, 91.05. Die acetonische Lösung entfärbt Permanganatlösung in der Kälte.

4. Dijodessigsäure.

Gelbe rhombische oder lange Blättchen vom Schmp. 104° . Ausbeute 0.02%. Die nach Angeli (Ber. 26, 596) dargestellte Dijodessigsäure schmolz bei 106° (nach Angeli 110°). Das Anilid bildet glänzende, lange Tafelchen vom Schmp. 187° . $\text{CHJ}_2 \cdot \text{COOH}$. Ber. C 7.70 H 0.65 J 81.40. Gef. C 7.90, 8.02 H 0.86, 1.09 J 80.01, 81.30.

5. β -Dijodacrylsäure.

Hellgelbe, viereckige oder schmale Tafelchen vom Schmp. 133° . Ausbeute 0.009%. $\text{CJ}_2 : \text{CH}-\text{COOH}$. Ber. C 11.11 H 0.62 J 78.38. Gef. C 11.66, 11.56 H 1.25, 1.10 J 79.22, 77.97. Das Anilid bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 134° . Die nach Homolka und Stolz (Ber. 18, 2282) dargestellte β -Dijodacrylsäure bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 133° , das Anilid derselben hellgelbe Nadeln vom Schmp. 134° . Die Mischproben mit synthetischen Produkten zeigten keine Schmelzpunktsdepression.