Kiyoyuki Ishihara: *Über Mercuriderivate von Sulfosalicylsäure und Reaktionsmechanismus. (II. Mitteilung).*

(Studien über die Wanderung der Mercurigruppe der Benzolderivate in den Kern. II.)

IV. Die Jodzahl als Konstante zur Bestimmung der Mercurigruppe.

A. W. Francis und A. J. Hill (Amer. Soc. **46**, 2498 (1924)) haben festgestellt, dass in den Verbindungen, die keine Mercurigruppe, wohl aber Sulfosäure-, Carboxyl- und Aldehydgruppen etc. tragen, letztere durch Halogen leicht substituiert werden, ebenso leicht findet die Substitution durch Halogen statt, wenn die o-, p-Stellen zum Phenolhydroxyl unbesetzt sind.

Nach diesen Versuchsergebnissen scheinen der der sog. positiven Polarität von Frey entsprechende Benzolwasserstoff (The electronic conception of valence and the constitution of benzene. London 1921) und die Sulfosäure-, Carboxyl-, Aldehydgruppen leicht durch Halogen ersetzt zu werden. Die Leichtigkeit der Substitution scheint nach der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ vor sich zu gehen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit der Mercurigruppe treten mit deren Ersetzung die oben angedeuteten Reaktionen ein.

Dass die Mercurigruppe durch Halogen ohne Ausnahme substituiert wird, hat Dimroth (A. **446**, 148 (1925.)) an o-, p- und m-Chlormercuri-nitrobenzol nachgewiesen und das Halogen stets die von der Mercurigruppe besetzt gewesene Stellung ersetzt, haben Kharasch und Chalkey (Amer. Soc. **43**, 607 (1921)) bewiesen, indem sie nach der Substitution der Sulfingruppe etc vieler Substanzen durch

Mercurigruppe bromierten und hierbei feststellten, dass die ehemals durch Sulfingruppe besetzte Stellung von Brom eingenommen worden ist.

In den Verbindungen ohne Amino- und Säuregruppen, aber mit halblarvierter Mercurigruppe kann letztere nach der Reaktion :

durch die verbrauchte Menge Jod berechnet werden. Verbindungen mit Säuregruppen zeigen dieselbe Reaktion nur nach ihrer Neutralisation. Bedeuten

V = Anzahl verbrauchter ccm N-1/10-J. (KJ) Lösung

M = Molargewicht der Probe

n = Die für 1 Mol der Probe nötige Atomzahl Jod

P = Gewicht der Probe in g.

so besteht die Beziehung

$$\frac{10'000. n}{M} = \frac{V}{P} \dots \dots \dots (1)$$

$$\therefore M = \frac{10'000. P. n.}{V} \dots \dots \dots (2)$$

$$n = \frac{V. M.}{10'000. P.} \dots \dots \dots (3)$$

Aus der von 1 ableitbaren Gleichung $\frac{10000. n.}{M. n.} = \frac{V}{P. n}$ geht hervor, dass

$$\frac{10'000}{M} = \text{die theoretische Jodzahl.}$$

$$\frac{V}{P. n} = \text{die experimentelle Jodzahl}$$

ausdrücken.

Bestimmungsmethode :

Zur Ausführung der Bestimmung werden ca. 0,2000 g Probe in 30–50 cc Wasser gelöst, mit einem Überschuss von 50% der theoretisch nötigen N/10-J(KJ)-Lösung versetzt und nach 10–20 Minuten Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Stärke als Indikator mit N/10-Natriumhyposulfitlösung auf Farblosigkeit titriert, sodann nach Zusatz von 1 cc HCl mit Jod bis zum Eintreten der blauen Färbung, schliesslich abermals mit N/10-Natriumhyposulfitlösung titriert. Aus der Differenz der verbrauchten Totalmenge N/10-Natriumhyposulfit- und N/10-Jod(KJ)-Lösung lassen sich die beiden Jodzahlen berechnen.

Beispiel: 0,1886 g des 3-Oxymercurisulfosalicylsäuren Ba ($3 \text{ H}_2\text{O}$); M- 624,114, (vergl. Abschnitt 1) erforderten 8,5943 cc N/10-Jod(KJ)Lösung. Wenn auch das Resultat bei der Annahme, dass $n=3$ ist, mit der theoret. Jodzahl-16,02 und experim. Jodzahl=15,83 sehr gut übereinstimmt, so müsste $n=2$ sein, wenn dieses Ergebnis nur den Substitutionswert der Mercurigruppe darstellen würde. Ist $n=3$, so muss man den folgenden Reaktionsverlauf annehmen:

Verfasser hat zur Bestätigung dieses Resultates die Reaktionsflüssigkeit salzsauer gemacht und die Verbindung

nachgewiesen.

Gef: C % 16.15; H % 1.48; S % 6.89; J % 39.83; Ba % 14.14;
 $3\text{H}_2\text{O}$ % 5.96

Durch Überführung in das Anilinsalz wurden

Zp. 240—242°

festgestellt.

V. **Synthese von 3-Jod-5-sulfo-2-oxybenzoesäure** aus 3-Oxymercuri-5-sulfo-2-oxybenzoesäure und 3,3'-Mercuri-bis-(5-sulfo-2-Oxybenzoesäurem Monokaliumsalz).

Werden 3-Oxymercuri-5-sulfo-2-oxybenzoesäure (vergl. I.) und 3,3'-Mercuri-bis-(5-sulfo-2-oxybenzoesäurem Monokaliumsalz) in Wasser unter Verwendung von Kaliumcarbonat gelöst und in das Dikaliumsalz übergeführt, letzteres sodann mit Jod (KJ) Lösung jodiert, die Flüssigkeit salzsauer gemacht, abfiltriert und der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, so werden in beiden Fällen

erhalten.

Gef: C % 23.22; H % 1.93; J % 31.16; S % 7.62; K % 9.38;
 $\frac{1}{2}$ C₂H₅OH % 6.31

Wird hieraus durch alkoholische Salzsäure die freie Säure isoliert, dieselbe in Eisessig gelöst und aus Chloroform umkrystallisiert, so wird eine der Formel

(Gef: C % 23.61; H % 2.75; S % 8.79; J % 32.42; Krystfl. in % 11.37)

entsprechende krystallische Substanz erhalten.

Entfernt man aus dieser Substanz die Krystallflüssigkeit bei 120–130°, so steigt der Zersp. auf 229–310° (Joddampf) und die Zusammensetzung ist dann

(Gef: C % 24.60; H % 1.55; S % 9.84; J % 36,80)

Das Anlinsalz dieser Verbindung hat den Zp. 273–274° (Joddampf)

(Gef: C % 35.17; H % 2.88; N % 3.33; S % 7.40; J % 29.35)

VI. Feststellung der Strukturformeln der 3-Jod-5-sulfo-2-oxybenzoesäure und 3-Oxymercuri-5-sulfo-2-oxybenzoesäure durch Nitrierung der Jodsulfosalicylsäure.

Ueber die Nitrierung von Sulfosalicylsäure liegen Versuche von R. Hirsch etc (Ber. 33, 3238 (1900)) vor, die aber nicht genügend Material enthalten, so dass sie auch über Jod-, Mercuriverbindungen keine genügenden Angaben machen.

Zwar hat Hanke (Amer. Soc. 45, 1321 (1923)) eine Methode zur Ortsbestimmung der anhaftenden Mercurigruppe durch direkte Nitrierung ausgearbeitet, aber bei gleichzeitiger Gegenwart von Gruppen mit geringer Haftfestigkeit (wie z. B. Carboxyl-, Sulfosäuregruppe etc) besteht die Befürchtung, dass bei Anwendung dieser Methode dieselben weitgehend zersetzt werden. Daher ging der Verfasser in der Weise vor, dass er zunächst die Mercurigruppe durch Jod ersetzte und dann die Nitrierung vornahm, weil die Haftfestigkeit des Jods am Kerne im allgemeinen sehr gering ist.

Bei Sulfosalicylsäure kann man durch die Alkalischemelze als allgemeine Methode zur Ortsbestimmung der darin haftenden Gruppen keine befriedigenden Ergebnisse erzielen. Auch bei der Jodsulfosalicylsäure wird der Kern durch Alkalischemelze bei der Ortsbestimmung des J', SO₄'' etc. unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. (Zp. 189–190°. Gef: C % 26,61, H % 2,36 K-Verbrauch: 86,77).

Wird Jodsulfosalicylsäure (vergl. V) mit Salpetersäure von d=1,50 bei 70° nitriert, so bildet sich nur Pikrinsäure. F. P. 121–122°. Gef: C % 31,54 H % 1,44 N % 18,54). Lässt man sie dagegen 15 Minuten lang unterhalb 20° vor sich gehen und neutralisiert mit Natriumbicarbonat, so fällt 3,5-Dinitrosalicylsaures Natrium aus, während in der Mutterlauge 3-Nitrosulfosalicylsaures Natrium verbleibt. Beim Isolieren der freien Säure aus dem Baryumsalze erhält man 3,5-Nitrosalicylsäure (+1 H₂O) vom F. P. 108–110°.

(Gef: C % 34.02 H % 2.64 N % 10.91 H₂O % 7.44)

Durch Entfernen des Krystallwassers steigt der F. P. auf 171–173° und die Substanz ist dann mit der von Hübner (A. 195, 45 (1879)) erhaltenen völlig identisch.

Auf dieselbe Weise kann man Nitrosulfosalicylsäure (+1 H₂O) vom F. P. 90-93° darstellen.

Gef: C % 21.42 H % 2.84 N % 4.95 S % 11.53 H₂O % 6.37

Ihr F. P. steigt aus 160-162°, wenn man die Substanz von ihrem Krystallwasser befreit. Durch Behandlung von Nitrosulfosalicylsäure bei 40° mit Salpetersäure von d=1,50 werden geringe Menge von Pikrinsäure und ausserdem 3,5-Dinitrosalicylsäure erhalten.

Die obigen Beziehungen lassen sich schematisch in folgenden Weise ausdrücken:

Die Haftfestigkeit gegenüber der Nitrogruppe findet ihren Ausdruck in der folgenden Reihe:

VII. Die im Wasser erfolgende Zersetzung des 3-Oxymercuri-5-sulfo-2-oxybenzoesauren Natriums (Di- und Tri-).

Fränkel gibt in seiner "Arzneimittelsynthese" an, dass Mercurisulfooxybenzoesäure unbeständiger als Mercurisulfobenzoesäure sei, doch ist der Grund dieser Tatsache nicht genug bisher studiert worden.

Werden je 0,9 Mol einer wässrigen Lösung von 3-oxymercuri-5-sulfo-2-oxybenzoesaurem Natrium (Di- und Tri-) auf 100° erwärmt, so scheidet sich in beiden Fällen dieselbe weisse, die gleiche Zusammensetzung aufweisende Verbindung aus, während die Mutterlauge grosse Mengen Kohlensäure enthält.

106,65 g Dinatriumsalz (+6 H₂O) werden in Wasser gelöst, auf 200 cc gebracht und 195 cc davon werden im Schiessrohr 60 Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei eine grosse Menge weisser Substanz entsteht. (Ausbeute = 43,50 g).

Die Konstitutionsformel dieser Substanz entspricht:

Gef: C % 11.48; H % 1.07; S % 5.47; Hg % 62.74; Na % 3.69
 1.5 H₂O % 15.91; Jodzahl (n=4) 15.91

Sie stellt also 2-Oxymercuri-6-anhydro-mercuriphenol-4-sulfonsaures Natrium dar. In der Mutterlauge sind 0,11848 Mol Natriumbicarbonat enthalten.

Die Mutterlauge wird verdampft und notfalls aus neutralem, alkalischem und mit Essigsäure angesäuertem Wasser einige 10 Male umkrystallisiert, um so die Komponenten zu trennen. Folgende Verbindungen wurden nachgewiesen:

Na₂CO₃·H₂O Gef: Na% 36.89; CO₂% 35.4; H₂O% 14.52

Hieraus wird ersichtlich, dass die Hauptreaktion

und die Nebenreaktion

vor sich gehen. In der Mutterlauge haben sich

gebildet.

Da ferner experimentell festgestellt werden konnte, dass in der Mutterlauge in der Hitze die Reaktion

stattfindet und gleichzeitig das Phenolhydroxyl mit der Oxymercurigruppe unter Anhydridbildung reagiert, so konnten unter Benutzung obiger Zahlenwerte die theoretischen Zahlen berechnet und mit den gefundenen Daten verglichen werden.

Die Zusammensetzung der bei 150-160° getrockneten Substanz ist:

	<i>Gef.</i>	<i>Ber.</i>
C %	23.225	23.245
H %	1.434	1.042
S %	9.359	8.552
Hg %	20.275	20.066
Na %	17.250	16.102

Diese Tatsachen weisen darauf hin, dass durch die unter Zersetzung an das unverteilte Elektron des Phenolhydroxyls anhaftende Mercurigruppe die Carboxylgruppe zersetzt worden ist.

K. Ishihara: *Charakteristische Eigenschaften neuer dynamischer, auf Elektronenbegriff beruhender Benzolformel.*

(*Studien über die Benzolfrage und das Substitutionsproblem. I. Mitteilung*).

Abschnitt I und II.

Die vom Elektronenbegriff abgeleitete Strukturformel des Benzols hat durch Fry, Stieglitz, Vorländer bedeutende Fortschritte gemacht, doch haben dieselben die Theorie der Oktettstabilität von G. N. Lewis noch nicht angewendet.

Unter den ganz neuerdings veröffentlichten Arbeiten, welche die auf Oktetttheorie beruhende Benzolformel behandeln, sind zu nennen die von Kermack und Robinson (Jour. **121**, 427 (1922)), H. J. Lukas (Amer. Soc. **48**, 1827 (1926)) etc. Lukas hat dabei das auf der Bohrschen Theorie beruhende Benzolmodell von Pauling (Amer. Soc. **48**, 1132 (1926)) benutzt, indem er dasselbe mit der Vorstellung der "Schirmwirkung" ("Screening effect") verbunden hat.

Viele Organiker haben von alters her versucht, die Polarität des Benzols zu erklären. Fry hat bei der Anwendung dieses Begriffes gleichzeitig den Begriff "Elektromer" eingeführt und dadurch in geschickter Weise viele Reaktionen aufzuklären vermocht.

Der Verfasser hat die Theorien dieser Forscher über Benzol benutzt, aber auch die folgenden Beobachtungen gesammelt.