

Ueber p-Jodphenylmercaptursäure¹⁾.

Von

E. Baumann und **P. Schmitz.**

(Der Redaction zugegangen am 24. April 1895.)

Zur Gewinnung der Jodphenylmercaptursäure wurde einem kräftigen Hunde, jeweils kurz nach der Fütterung, Jodbenzol in Gelatinekapseln in der Art eingegeben, dass das Thier an 4 aufeinander folgenden Tagen je 5 gr. Jodbenzol erhielt, dann folgte eine Ruhepause von 4 Tagen, nach welcher wieder Jodbenzol gegeben wurde.

Auf diese Weise gelang es, 100 gr. Jodbenzol dem Thiere in etwa 6 Wochen beizubringen, ohne dass eine Störung seines Wohlbefindens, wie Erbrechen oder Durchfall, sich einstellte. Die tägliche Harnmenge betrug 800—1000 ccm. Der Harn war stark linksdrehend wie nach Fütterung von Brom- und Chlor-Benzol, und reducirte alkalische Kupferlösung.

Zur Darstellung der Säure wird der Harn mit $\frac{1}{10}$ Vol. conc. Salzsäure versetzt. Nach etwa 8 tägigem Stehen ist die Abscheidung der Mercaptursäure, welcher Harnsäure, Kynurensäure und Farbstoffe beigemischt sind, beendet. Der gelb- bis braunefärbte Niederschlag wurde in viel verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und eingedampft. Dabei krystallisirt das Ammoniumsalz der Jodphenylmercaptursäure, das abfiltrirt, in viel Wasser

¹⁾ Der grössere Theil der im Folgenden geschilderten Versuche ist eingehend in der Dissertation von Peter Schmitz: Ueber Jodphenylmercaptursäure, Freiburg i. B., 1886, beschrieben worden.

gelöst und mit Salzsäure zerlegt wird. Aus der Mutterlauge des Ammoniumsalses kann man noch etwas unreine Mercaptursäure gewinnen.

Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 20—21% des angewandten Jodbenzols.

Die Jodphenylmercaptursäure krystallisirt in langen büschelförmigen Nadeln, die bei 152—153° schmelzen. Bei 190° tritt Zersetzung ein. Es ist bemerkenswerth, dass die Schmelzpunkte der Chlorphenylmercaptursäure (153—154°) und der Bromverbindung (152—153°) fast genau mit der Schmelztemperatur der Jodverbindung zusammenfallen. Die Jodphenylmercaptursäure ist in kaltem Wasser unlöslich. Sie löst sich in 120 T. kochendem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist, Chloroform und Benzol, schwerer in Aether. Aus Weingeist krystallisirt sie in grossen durchsichtigen Krystallen, die an der Luft bald trübe und undurchsichtig werden. Die Analyse ergab die von der Formel: $C_{11}H_{12}NJSO_3$ geforderten Werthe:

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	36,16	36,25	35,98	36,30
H	3,29	3,65	3,58	3,40
N	3,84	3,76	3,90	—
J	34,79	34,56	34,61	—
S	8,77	8,62	8,67	—

In Alkalien löst sie sich leicht auf. Concentrirte Salzsäure löst sie bei gelindem Erwärmen unverändert auf. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Zersetzung, beim Erwärmen werden Joddämpfe entwickelt.

Die weingeistige Lösung der Jodphenylmercaptursäure ist linksdrehend. Bei einer 2 $\frac{1}{2}$ procentigen Lösung der Säure in Alkohol ist der Werth von $[\alpha]_D = -10,40'$.

Die Salze der Jodphenylmercaptursäure sind rechtsdrehend. Ihr Drehungsvermögen ist in einem auffallend hohen Grade abhängig von der Concentration der Lösungen. Bei Beobachtungen, welche Herr H. Brunswig schon vor längerer Zeit im physikalischen Institute hier ausgeführt hat, wurde

hierüber Folgendes ermittelt. Zur Untersuchung gelangten drei sorgfältig neutralisirte Lösungen des Natriumsalzes von folgenden Concentrationen:

Lösung A: 100 ccm. enthalten 5,327 gr. des trockenen Natriumsalzes.
 » B: 100 » » 10,653 » » » »
 » C: 100 » » 21,306 » » » »

Die Beobachtungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Decimeter langer Röhre mit dem Halbschattenapparat ausgeführt.

Die Ablenkungen betragen (im Mittel von je 10 Beobachtungen):

Für Lösung A: + 0,85°.
 » » B: + 2,7°.
 » » C: + 7,1°.

Daraus berechnen sich die Werthe für $[\alpha]_D$ bei den drei Lösungen des jodphenylmercaptursäuren Natriums von verschiedener Concentration folgendermaassen:

† Lösung A: (100 ccm. enth. 5,327 gr. Natriumsalz) $[\alpha]_D = + 8,0^\circ$.
 » B: (100 » » 10,653 » » » » = + 12,7°.
 » C: (100 » » 21,306 » » » » = + 16,7°.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Lösungen der Salze der Bromphenylmercaptursäure; hier tritt aber die Aenderung des spec. Drehungsvermögens erst bei grösseren Concentrationen und in geringerem Grade als bei der Jodverbindung in die Erscheinung. Wir verdanken auch hierüber Herrn Brunswig eine Reihe von Beobachtungen.

Zur Untersuchung gelangten wieder drei Concentrationen der Lösung des bromphenylmercaptursäuren Natriums:

Lösung A: 100 ccm. enth. 5,362 gr. Natriumsalz entspr. 5,0 gr. Bromphenylmercaptursäure.
 » B: 100 ccm. enth. 10,724 gr. Natriumsalz entspr. 10,0 gr. Bromphenylmercaptursäure.
 » C: 100 ccm. enth. 21,448 gr. Natriumsalz entspr. 20,0 gr. Bromphenylmercaptursäure.

Die bei 24° C. beobachteten Ablenkungen betragen für:

A: + 0,75°.
 B: + 1,5°.
 C: + 4,1°.

Daraus berechnen sich für das spec. Drehungsvermögen folgende Werthe:

Bei Lösung A ist $[\alpha]_D = + 7,0^\circ$.
» » B » » = + 7,0°.
» » C » » = + 9,5°.

Salze und Ester der Jodphenylmercaptursäure.

Das Baryumsalz $(C_{11}H_{11}JSNO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisiert in blumenkohlartigen Krystallen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 100° .

	Berechnet:	Gefunden:
Baryumgehalt des trockenen Salzes:	15,84	15,75 %
Krystallwasser:	3,99	3,70 »

Das Silbersalz $C_{11}H_{11}JSNO_3Ag$ erhält man als amorph, in Wasser und Weingeist unlöslichen Niederschlag, der in Ammoniak sich leicht löst, wenn die neutrale Lösung der Alkalisalze der Jodphenylmercaptursäure mit Silbernitrat gefällt wird.

	Berechnet:	Gefunden:
Silber:	22,88	22,65 %

Der Aethylester $C_{11}H_{11}JSNO_3(C_2H_5)$ bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in die kalte alkoholische Lösung der Säure. Der Ester wird durch Wasser abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisiert. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löst er sich ziemlich leicht. Farblose Nadeln vom Schmelzpt. $104-105^\circ$.

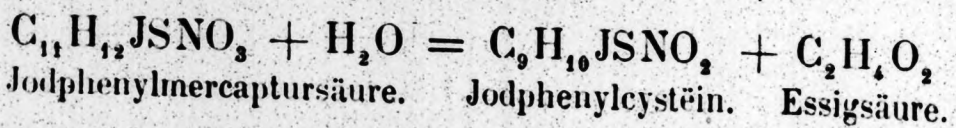
Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{16}JSNO_3$:	Gefunden:
C	39,69	39,49 %
H	4,07	4,46 »

Jodphenylcystein $C_9H_{10}JSNO_2$.

Beim Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Jodphenylmercaptursäure wie es früher für die

Brom- und Chlorverbindungen gezeigt worden ist, ganz glatt in Essigsäure und ein Cystëinderivat:



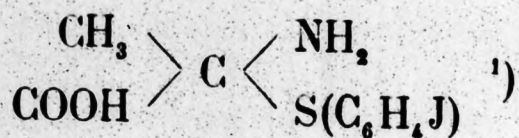
Zu diesem Zwecke erhitzt man 1 Th. der Säure mit einer Mischung von 9 Th. Wasser und 6 Th. conc. Schwefelsäure, bis völlige Lösung eingetreten ist, was in 1 bis 1½ Stunden der Fall ist. Man giesst nun in viel Wasser und neutralisirt mit Ammoniak unter Vermeidung eines Ueberschusses. Dabei scheidet sich das Jodphenylcystëin in feinen Nadelchen und Schüppchen ab. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Jodphenylcystëin ist in kaltem Wasser, in Weingeist und in Aether unlöslich. Siedendes Wasser oder heisser Weingeist nehmen nur Spuren davon auf. Es löst sich in starken Säuren, ebenso in Alkalien leicht auf. Es schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

Analyse.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{JSNO}_2$:	Gefunden:
C	33,46	33,38 %
H	3,09	3,50 »
J	39,32	39,18 »
S	9,90	9,89 »
N	4,33	4,66 »

Nach den früheren Untersuchungen kommt dem Jodphenylcystëin die Constitutionsformel zu:



Das salzsaure Salz des Jodphenylcystëins krystallisirt aus der warmen Lösung der Substanz in concentrirter Salzsäure. Es bildet durchsichtige federförmige Krystalle, welche durch Wasser völlig in die Base und freie Salzsäure zerlegt werden.

Das Jodphenylcystëin lässt sich leicht acetyliren, und wird dadurch in die Jodphenylmercaptursäure zurückverwandelt. 1 gr. Jodphenylcystëin wurde in einer Mischung von 10 gr.

¹⁾ Baumann und Preusse, diese Zeitschr., Bd. 5, S. 337; ferner Bd. 8, S. 299.

Die Einwirkung des Alkalis erfolgt ebenso leicht wie bei der Zersetzung der Brom- oder Chlorphenylmercaptursäure.

Um die Bildung der Brenztraubensäure nachzuweisen, kocht man nur wenige Minuten mit 10procentiger Natronlauge, säuert mit Salzsäure an, wodurch Jodphenylmercaptan nebst etwas unzersetzter Mercaptursäure abgeschieden wird, und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin. Nach kurzer Zeit krystallisirt die von E. Fischer und Jourdan¹⁾ beschriebene Phenylhydrazonbrenztraubensäure (Schmp. 192°) aus.

Der Nachweis des Ammoniaks und der Essigsäure geschah wie bei der Spaltung der Bromphenylmercaptursäure (vergl. Baumann und Preusse, diese Zeitschr., Bd. 5, S. 316 ff). Die Zersetzung ist nach halbstündigem Kochen mit 5—10procentiger Natronlauge völlig beendigt. Das Jodphenylcystein liefert dieselben Producte, mit Ausnahme der Essigsäure.

Nach beendeter Spaltung wird mit Salzsäure angesäuert und im Dampfstrom destillirt, dabei geht das Jodphenylmercaptan in öligen Tropfen, welche bald krystallinisch erstarren, über. Das p-Jodphenylmercaptan löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und in Aether. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in Nadeln. Es schmilzt bei 85—86°. Es besitzt einen eigenthümlichen anisartigen Geruch, und geht durch Oxydation sehr leicht in sein Disulfid über.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_6H_5JS:$	
C	30,51	30,36 %.
H	2,12	2,43 »
J	53,81	53,51 »
S	13,56	13,43 »

Kupfersulfat, Bleiacetat und Silbernitrat gaben mit der weingeistigen Lösung gelbe Fällungen.

Lässt man eine alkoholische Lösung des Jodphenylmercaptans an der Luft stehen, so scheiden sich allmählig Blättchen ab, welche auch in kochendem Weingeist sehr schwer sich lösen und durch Reductionsmittel wieder in das

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges., 16, S. 2241.

Jodphenylmercaptan verwandelt werden. Die Analyse ergab Werthe, welche dem Jodphenyldisulfid entsprechen:

Berechnet für $C_{12}H_8J_2S_2$:		Gefunden:
C	30,64	30,46 ^o .
H	1,70	2,12 >
J	54,04	53,95 >
S	13,62	13,48 >

Das Disulfid schmilzt bei 124° , es ist in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform in der Kälte sehr schwer, bei Erwärmen etwas leichter löslich.

Mit conc. Schwefelsäure gibt es beim gelinden Erwärmen eine dunkelblaue Lösung. Bei stärkerem Erhitzen wird Jod abgespalten.

Es war von Interesse, zu constatiren, ob auch bei der Zersetzung der Jodphenylmercaptursäure ausschliesslich das p-Jodphenylmercaptan entsteht, nachdem Baumann und Preusse festgestellt hatten, dass die Chlor- und die Bromphenylmercaptursäuren nur p-Chlorphenylmercaptan und p-Bromphenylmercaptan liefern.

Zu diesem Zwecke wurden 20 gr. Sulfanilsäure diazotirt, die gebildete p-Diazobenzolsulfosäure wurde mit 17,5 gr. Jodkalium versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung, die durch gelindes Erwärmen unterstützt wurde, neutralisirte man die Lösung mit Kaliumcarbonat; die etwas concentrirte Lösung (bis auf 100 ccm.) wurde mit dem doppelten Volum Weingeist versetzt, von den dadurch abgeschiedenen Sulfaten abfiltrirt und zur Trockne verdunstet.

Der trockene Rückstand des jodbenzolsulfosauren Salzes wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Bei Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser bleibt das schon von Lenz¹⁾ dargestellte p-Jodphenylsulfochlorid zurück. Es ist in Alkohol und in Benzol ziemlich leicht löslich. Mit Wasserdämpfen kann es fast unzersetzt übergetrieben werden. Aus Benzol krystallisirt es in Tafeln, welche bei $85-86^{\circ}$ schmelzen.

Das Sulfochlorid wurde nach der Methode von Otto²⁾ mit Zinkstaub und Salzsäure in das Mercaptan verwandelt. Dabei

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges., 10, S. 1135.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges., 9, S. 1535.

wurde aber ein grosser Theil des zu erwartenden Jodphenylmercaptans in Phenylmercaptan verwandelt. Als das Reactionproduct mit Wasserdampf destillirt wurde, erhielt man lediglich ein Gemenge der beiden letztgenannten Körper. Um diese zu trennen, wurden die Mercaptane in ihre Disulfide durch Oxydation mit einer weingeistigen Lösung von Jod übergeführt. Die Disulfide konnten mit Alkohol, in welchem das Jodphenyldisulfid fast unlöslich ist, leicht getrennt werden. Das letztere wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Sein Schmelzpunkt (124°) und seine sonstigen Eigenschaften stimmten genau mit dem Verhalten des Disulfids überein, das aus der Jodphenylmercaptursäure gewonnen worden war.

Die Analyse ergab die von der Theorie für $C_{12}H_8J_2S_2$ geforderten Werthe:

	Berechnet:	Gefunden:
J	54,04	54,01
S	13,62	13,34

Das aus dem Disulfid durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure gebildete Jodphenylmercaptan erwies sich gleichfalls als identisch mit dem aus der Jodphenylmercaptursäure gewonnenen Jodphenylmercaptan.

Es ist somit der Nachweis geführt, dass die Jodphenylmercaptursäure das Jod gleichfalls nur in der Parastellung zum Schwefel enthält. Nach den früher mitgetheilten Versuchen besitzt sie die Constitutionsformel:



Die Jodphenylmercaptursäure kann, wie König¹⁾ gezeigt hat, mit Permanganat leicht oxydirt werden, indem der Mercaptanrest in die Sulfongruppe übergeführt wird. Sie ist ausserdem am besten geeignet zur Darstellung der halogenfreien Phenylmercaptursäure, worüber gleichfalls Erfahrungen von König²⁾ schon vorliegen.

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 16, S. 534.

²⁾ Ebend., Bd. 16, S. 536.