

# Präparatives und Analytisches über einige Methylierungsprodukte der Thiosalizylsäure

Von

Georg Sachs und Minna Ott

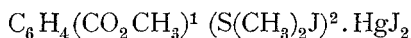
Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1926)

J. Pollak und Anna Spitzer<sup>1</sup> haben die Methode der Zeisel'schen Methoxylbestimmung auf die Bestimmung an Schwefel gebundener Methylgruppen ausgedehnt. Dabei machten sich einige Abänderungen notwendig: Die Spaltung erfolgt bei der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe träger und erfordert wiederholte Nachbestimmungen; zur Absorption nebenbei entstehenden Schwefelwasserstoffes wird der zwischengeschaltete Phosphor in schwach angesäuertes 20%iger Cadmiumsulfatlösung suspendiert, und schließlich muß der ausgeschiedene Silberniederschlag, der aus einem den Methylgruppen äquivalenten Gemenge von Jodsilber und einer Silberschwefelverbindung besteht, unter Ausschluß von Salpetersäure verarbeitet und auf etwas verwickeltem Wege in reines Jodsilber übergeführt werden.

Wir waren im Verlaufe anderer Untersuchungen<sup>2</sup> in der Lage, die Brauchbarkeit der Methode auch bei einem Sulfoniumsalz zu bestätigen. Weiters gelang es, die Aufarbeitung des Silberniederschlages etwas einfacher zu gestalten.

Wir haben, einerseits aus dem Quecksilbersalz der Methylthiosalicylsäure mit Jodmethyl, andererseits aus dem Bleisalz der Thiosalizylsäure mit Dimethylsulfat durch Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Quecksilberjodkalium, einen und denselben Körper erhalten, der die Quecksilberjodid-doppelverbindung des *o*-Carbomethoxyphenyl-dimethylsulfoniumjodids der Formel



darstellte. In dieser Verbindung gelang glatt die gleichzeitige Bestimmung aller drei vorhandenen Methylgruppen. Die Vermutung, daß das im Molekül enthaltene Quecksilberjodid, ähnlich wie Goldchlorwasserstoffsäure die Abspaltung des an Stickstoff gebundenen Methyls,<sup>3</sup> die Zersetzung befördere, scheint durch das Verhalten der Methylthiosalizylsäure in einem gewissen Ausmaße bestätigt. Bei Zusatz von  $\text{HgJ}_2$  zur Jodwasserstoffsäure wurde hier eine sichtbare Beschleunigung der Reaktion wahrgenommen, und das

<sup>1</sup> M. 43, 113 (1922).

<sup>2</sup> B. 59, 171 (1926).

<sup>3</sup> S. Edlbacher, Zeitschr. f. physiol. Ch., 101, 284 (1918).

Endresultat, das ebenso, wie manchmal beim Thioanisol,<sup>1</sup> etwas zu niedrig ausfiel, wurde dem theoretischen Wert näher gerückt. Den ausgeschiedenen Niederschlag haben wir nicht als Jod-, sondern als Chlorsilber gewogen. Zu diesem Zwecke wurde er in einem Filterröhrchen aufgenommen, getrocknet und in einem Chlorstrom erst bei Zimmertemperatur, dann unter Erhitzen bis zum Sintern in Chlorsilber umgewandelt.

### Präparatives.

#### Methylthiosalizylsäure, $C_6H_4(CO_2H)^1(SCH_3)^2$ .

Die Schwefelmethylierung der Thiosalizylsäure<sup>2</sup> erfolgte sehr leicht in Abänderung der Patentvorschrift von Meister, Lucius und Brüning.<sup>3</sup> 10 g Thiosalizylsäure wurden im Stickstoffstrom in 200 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 15 g Ätzkali und 20 g methylschwefelsaurem Kalium versetzt und am Wasserbad gekocht. Die Lösung trübte sich alsbald durch Abscheidung eines Niederschlages. Nach 4 Stunden wurde sie stark mit Wasser verdünnt, wobei der Niederschlag, größtenteils Kaliumsulfat, fast vollständig in Lösung ging, und filtriert. Aus dem Filtrat fiel auf Salzsäurezusatz Methylthiosalizylsäure von den bekannten Eigenschaften nahezu rein in einer Menge von 85% der Theorie aus und wurde aus Wasser umkrystallisiert.

#### Quecksilbersalz der Methylthiosalizylsäure, $[C_6H_4(SCH_3)CO_2]_2Hg$ .

Das Quecksilbersalz wurde aus einer alkoholischen Lösung von Methylthiosalizylsäure durch eine Lösung von Quecksilberazetat in absolutem Alkohol oder in Wasser gefällt. Es schmolz bei 158 bis 159° und war vollkommen unlöslich.

0·1451 g Substanz gaben 0·1224 g BaSO<sub>4</sub>, 0·0634 g HgS,  
0·2080 g " " " 0·1816 g BaSO<sub>4</sub>, 0·0887 g HgS.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Hg: S 11·99%, Hg 37·50%;  
gef.: S 11·59, 11·99%; Hg 37·66, 36·76%.

#### *o*-Carbomethoxyphenyl-dimethylsulfonium-quecksilberjodid, $C_6H_4(CO_2CH_3)^1(S(CH_3)_2)^2J \cdot HgJ_2$ aus Quecksilbermethylthiosalicylat und Jodmethyl.

1·5 g des Quecksilbermethylthiosalicylats wurden mit Jodmethyl 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt ließ sich aus Alkohol nur unter Zersetzung eines Teiles umkrystallisieren. Er wurde so in Form gelblicher Krystalle vom Schmelzpunkt 123 bis 124·5° erhalten.

<sup>1</sup> Pollak und Spitzer, l. c.

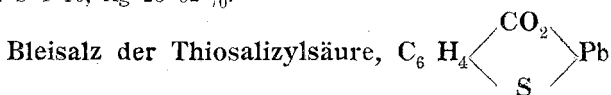
<sup>2</sup> Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel hatte eine größere Menge Dithiosalizylsäure in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

<sup>3</sup> D. R. P. 203882 vom 23. August 1906 (s. C. 1908, II., 1791).

0·1514 g Substanz gaben 0·0452 g BaSO<sub>4</sub>, 0·0450 g HgS.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J<sub>3</sub>SHg: S 4·12, Hg 25·77<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef.: S 4·10, Hg 25·62<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.



1 g Thiosalizylsäure wurde zur Vermeidung von Oxydation zunächst in Alkohol gelöst, in siedendes Wasser eingegossen und aus der so erhaltenen Lösung mit Bleiazetat ein hellgelber Niederschlag, 2·5 g, ausgefällt.

0·1947 g Substanz gaben 0·1160 g PbO.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SPb: 57·66<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef.: Pb 55·31<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### ***o*-Carbomethoxyphenyl-dimethylsulfonium-quecksilberjodid aus dem Bleithiosalizylat und Dimethylsulfat.**

Nach der Darstellungsvorschrift von F. Kehrman und A. Duttenhöfer<sup>1</sup> für aromatische Sulfoniumsalze wurden 2 g des Bleisalzes mit 3 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbad 5 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit Wasser ausgekocht, und die nochmals filtrierten Lösungen wurden mit Kaliumquecksilberjodid gefällt. Das so erhaltene Rohprodukt, 3·2 g, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt 122·5 bis 124° gebracht. Die Identität mit dem aus dem Quecksilbermethylthiosalizylat erhaltenen Produkt wurde außer durch das gleiche Verhalten durch Mischschmelzpunkt und durch Analyse bestätigt.

0·1576 g Substanz gaben 0·0377 g Hg.

0·1514 g » » 0·0452 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J<sub>3</sub>SHg: Hg 25·77, S 4·12<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef.: Hg 25·52, S 4·10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### ***o*-Carbomethoxyphenyl-dimethylsulfonium-pentajodid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>5</sub>)<sup>2</sup>**

Wurde zur Fällung aus der eben erwähnten wässrigen Lösung statt des Quecksilberjodkaliums eine starke Jodjodkaliumlösung verwendet, so schied sich das Sulfoniumpentajodid aus.

0·2432 g Substanz gaben 0·3365 g AgJ, 0·0768 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J<sub>5</sub>S: J 76·29, S 3·85;

gef.: J 74·78, S 4·34.

In Berücksichtigung der Tatsache, daß der Körper langsam Jod abgibt und nicht umkrystallisiert werden kann, müssen die Analysenresultate als genügend angesehen werden.

<sup>1</sup> B. 39, 3560 (1906).

## Analytisches.

(Bestimmung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen.)

### Methylthiosalizylsäure.

1. 0·1764 g Substanz gaben (genau nach Vorschrift von Pollak und Spitzer):  
0·1807 g AgJ;
2. 0·1871 g Substanz gaben (Überführen des Niederschlages in AgCl): 0·1171 g AgCl.
3. 0·1971 g » » (wie unter 2, Zusatz von  $\text{HgJ}_2$  zur Jodwasserstoffsäure):  
0·1350 g AgCl.

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{S}(\text{CH}_3)$ :  $\text{CH}_3$  8·940/0;

gef.:  $\text{CH}_3$  1. 6·55, 2. 6·56, 3. 7·180/0.

### *o*-Carbomethoxyphenyl-dimethylsulfoniumquecksilberjodid.

0·1905 g Substanz gaben 0·1063 g AgCl;

0·1674 g » » 0·0862 g AgCl.

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}_3\text{SHg} = \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{J}_3\text{SHg}(\text{CH}_3)_3$ :  $\text{CH}_3$  5·78

gef.:  $\text{CH}_3$  5·85, 5·40.

---